

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

NOUVELLES MÉTHODES D'ÉLECTRODÉPOSITION D'UN CATALYSEUR
EMPLOYÉ DANS UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ÉLECTROCHIMIQUE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
ALINA MARIA ANGHEL

JUILLET 2009

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

À mes parents

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de maîtrise, Professeur Benoît Marsan. Je vous remercie pour votre confiance, grâce à vous j'ai appris ce qu'est la vraie recherche! Je vous remercie aussi pour votre aide scientifique pendant la durée de ma maîtrise, l'encouragement, le soutien financier et votre temps précieux.

Un grand merci à l'équipe de recherche Marsan! Merci Ciprian pour tes corrections, ton aide scientifique et moral et je regrette que l'on n'ait pas travaillé ensemble tout le temps! Merci Gregory, Mathieu et Fabrice pour vos conseils scientifiques! Simon et Jean-François, vous avez ma reconnaissance pour votre aide à m'intégrer au laboratoire! J'ai eu la chance de rencontrer des personnes extraordinaires au labo Marsan : Amer, Alexandre, Mathieu H., Debby, Nathalie, Régis, Geta, Maude, Héroïse, Sana, Sahar, Nathalia... Je vous remercie!

J'adresse mes remerciements à messieurs Raymond Mineau, Michel Préda et Christophe Chabanier pour les analyses MEB, EDX, DRX et XPS ! J'apprécie votre professionnalisme!

Merci à mes chers amis qui sont tout le temps à côté de moi (Ionut, Alex, Mme Ana...). Vous remplacez ma famille et je vous remercie pour votre soutien!

Finalement, un merci spécial à ma famille: mes parents, ma sœur et ma tante! Je vous porte dans mon cœur même si des milliers de kilomètres nous séparent et je vous remercie pour l'amour, la confiance et l'intérêt que vous me donnez! Vous êtes la meilleure famille du monde et je vous adore !

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES	ix
RÉSUMÉ	xix
CHAPITRE I	
Introduction.....	1
1.1 Problèmes énergétiques actuels	1
1.2 Les piles solaires	3
1.2.1 Les piles à jonction p – n	4
1.2.2 Les cellules Grätzel.....	7
1.2.3 Les cellules photovoltaïques électrochimiques.....	10
1.3 Les semi-conducteurs.....	16
1.4 Les milieux électrolytiques	20
1.5 La CPE en développement dans notre laboratoire.....	25
1.6 Les objectifs de ce travail	29
CHAPITRE II	
Matériel et Méthodes	31
2.1 Préparation des électrodes de CoS.....	31
2.1.1 Méthode brevetée.....	31
2.1.2 Méthode de déposition chimique	32
2.1.3 Méthode d'électrodéposition à base de thiourée.....	33
2.1.4 Méthode d'électrodéposition de CoS à base de thiosulfate de sodium.....	36
2.2 Caractérisation physico-chimique des électrodes ITO-CoS	39
2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	39
2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	41
2.2.3 Spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDX).....	43

2.2.4	Spectroscopie du photoélectron X (XPS)	43
2.3	Caractérisation électrochimique des électrodes préparées.....	45
2.3.1	Voltampérométrie cyclique.....	45
2.3.2	Détermination de la surface électrochimiquement active des électrodes .	54
2.3.3	Système électrochimique expérimental	55
2.3.4	Solution électrolytique	58

CHAPITRE III

Méthode de déposition chimique du CoS et méthode d'électrodéposition à base de thiourée		61
3.1	Méthode de déposition chimique du CoS	61
3.1.1	Caractérisation électrochimique.....	61
3.1.2	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDX)	64
3.1.3	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	68
3.2	Méthode d'électrodéposition à base de thiourée.....	69
3.2.1	Optimisation du potentiel de déposition	70
3.2.2	Optimisation de la concentration en CoCl_2	73
3.2.3	Optimisation de la concentration en thiourée	86
3.2.4	Optimisation du temps de déposition.....	93
3.2.5	Optimisation pour un substrat d'ITO _{plastique}	98

CHAPITRE IV

Méthode d'électrodéposition à base de thiosulfate de sodium		104
4.1	Optimisation du potentiel de déposition	104
4.2	Optimisation de la concentration en CoSO_4	107
4.3	Optimisation de la concentration en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	118
4.4	Optimisation du temps de déposition.....	120
4.5	Effet du recuit sur la catalyse.....	125

4.6	La stabilisation du soufre colloïdal.....	131
4.7	Comparaison des méthodes.....	137

CHAPITRE V

Conclusion	140
5.1 Travaux futurs.....	144
Bibliographie.....	147

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 Paramètres voltampérométriques tirés de la Figure 3.8.....	73
Tableau 3.2 Paramètres voltampérométriques tirés de la Figure 3.9.....	75
Tableau 3.3 Paramètres des spectres XPS pour le cobalt (Co 2p _{3/2}) et le soufre (S 2p _{3/2}).....	81
Tableau 3.4 Paramètres des spectres XPS pour l'oxygène.....	83
Tableau 3.5 Pourcentages atomiques (EDX) des éléments Co, S, Sn et O ainsi que le rapport Co/S des 3 électrodes de la Figure 3.17.....	86
Tableau 3.6 Paramètres voltampérométriques tirés de la Figure 3.19.....	87
Tableau 3.7 Paramètres des spectres XPS pour le cobalt (Co 2p _{3/2}) et le soufre (S 2p _{3/2}) des électrodes préparées avec 5 mM CoCl ₂ et 150 mM thiourée.....	91
Tableau 3.8 Paramètres des spectres XPS pour l'oxygène (O 1s) et l'étain (Sn 3d _{5/2}) des électrodes préparées avec 5 mM CoCl ₂ et 150 mM thiourée.....	93
Tableau 3.9 Pourcentages atomiques (EDX) des éléments Co, S et Sn, ainsi que le rapport Co/S des électrodes préparées avec 100 et 150 mM thiourée.....	93
Tableau 3.10 Paramètres voltampérométriques tirés de la Figure 3.25.....	95
Tableau 3.11 Pourcentages atomiques (EDX) des éléments Co, S, Sn et O, ainsi que le rapport Co/S des électrodes préparées pendant 10, 30 et 60 minutes.....	97
Tableau 3.12 Pourcentages atomiques (EDX) et rapport Co/S pour l'électrode la plus catalytique préparée sur ITO _{plastique} (10 Ω/□; Thin Film Devices) à -0,9 V vs Ag/AgCl pendant 30 minutes.....	101
Tableau 4.1 Paramètres voltampérométriques tirés de la Figure 4.2.....	107
Tableau 4.2 Paramètres voltampérométriques tirés de la Figure 4.3.....	109
Tableau 4.3 Paramètres des spectres XPS pour le cobalt (Co 2p _{3/2}) et le soufre (S 2p _{3/2}) des électrodes préparées avec 5, 10 et 25 mM CoSO ₄	114

Tableau 4.4 Paramètres des spectres XPS pour l'oxygène (O 1s), l'étain (Sn 3d _{5/2}) et le sodium (Na 1s) des électrodes préparées avec 5, 10 et 25 mM CoSO ₄	115
Tableau 4.5 Pourcentages atomiques (EDX) de Co, S et Sn des électrodes de la Figure 4.9	118
Tableau 4.6 Distances interplanaires principales (<i>d</i>) avec les plans correspondants pour les composés CoS et Co ₉ S ₈ , et valeurs expérimentales	124

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Production mondiale de piles solaires (en mégawatts) entre les années 1990 et 2004 ⁸	3
Figure 1.2 Schéma général d'une pile solaire à jonction p-n.	5
Figure 1.3 Part de marché des plus importants semi-conducteurs employés dans les piles solaires à jonction p - n ⁹	6
Figure 1.4 Schéma d'une cellule de type Grätzel. E_C : bas de la bande de conduction du TiO_2 ; E_V : haut de la bande de valence du TiO_2 ; E_g : énergie de la bande interdite du TiO_2 ; E_F : énergie de Fermi du TiO_2 ; V_{ph} : photovoltage; S^0 : colorant à l'état fondamental; S^* : colorant à l'état excité; S^+ : colorant à l'état oxydé; e^- : électron et $h\nu$: énergie des photons.	9
Figure 1.5 Schéma d'une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) comprenant un semi-conducteur de type n. E_C : bas de la bande de conduction du semi-conducteur; E_V : haut de la bande de valence du semi-conducteur; $E_{F,sc}$: niveau du Fermi du semi-conducteur; $E_{F,c}$: niveau de Fermi de la cathode; $E_{F,él}$: niveau de Fermi de l'électrolyte; E_g : énergie de la bande interdite du semi-conducteur; V_{ph} : photovoltage; A : forme réduite du couple redox; A^+ : forme oxydée du couple redox; e^- : électron; h^+ : trou (manque d'un électron); $h\nu$: énergie des photons.	12
Figure 1.6 Représentation des échelles de l'état solide et électrochimique.	13
Figure 1.7 Formation de la jonction semi-conducteur de type n/milieu électrolytique. E_{Ox} : niveau le plus probable des espèces oxydées du couple redox; E_{Red} : niveau le plus probable des espèces réduites du couple redox. Les autres paramètres ont été définis à la Figure 1.5.	14
Figure 1.8 Efficacité des piles solaires en fonction de la bande interdite du semi-conducteur employé ²⁴	17

Figure 1.9 Structure du couple redox T^-/T_2 : (a) T^- : ion 5-mercapto-1-méthyltétrazole; (b) T_2 : disulfure.....	24
Figure 1.10 Schéma de la CPE développée dans notre laboratoire. RS-SR : forme disulfure du couple redox (la forme oxydée); RS^- : forme thiolate du couple redox (la forme réduite). Les autres paramètres ont été définis à la Figure 1.5.	26
Figure 2.1 Schéma de la cellule d'électrodeposition pour la méthode à base de thiourée.....	35
Figure 2.2 Structure du Triton X-100, avec $n = 9$ ou 10^{62}	39
Figure 2.3 Schéma du principe de la diffraction des rayons X ⁶³	41
Figure 2.4 Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide ⁶⁴	42
Figure 2.5 Courbe du potentiel d'électrode en fonction du temps caractéristique pour la voltampérométrie cyclique; le potentiel est varié entre 0,8 V et -0,2 V versus l'électrode de calomel saturé (E.C.S.) ⁶⁸	47
Figure 2.6 Voltampérogramme cyclique à une électrode de platine (2,54 mm ²) d'une solution aqueuse de $K_3Fe(CN)_6$ 6 mM et KNO_3 1 M, à une vitesse de balayage 50 mV/s ⁶⁸	48
Figure 2.7 Voltampérogrammes cycliques d'un système électrochimique réversible obtenus à différentes vitesses de balayage de potentiel ($v_d > v_c > v_b > v_a$) ⁷¹ . La référence ne mentionne pas le système électrochimique étudié ni les valeurs des vitesses de balayage.	51
Figure 2.8 Allure des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système électrochimique : (a) cas d'un système réversible ou rapide; (b) cas d'un système quasi-réversible; (c) cas d'un système très lent; (d) cas d'un processus totalement irréversible ⁷¹	52

Figure 2.9 Cellule électrochimique en verre avec les trois électrodes : (a) ITO-CoS (électrode de travail); (b) fil d'argent (électrode de pseudo-référence); et (c) feuille de platine (électrode auxiliaire).....	56
Figure 2.10 Structure du perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP).	59
Figure 3.1 Voltampérogrammes cycliques obtenus en utilisant différentes électrodes : électrodes préparées par voie chimique sur ITO _{plastique} et ITO _{verre} , obtenue par la méthode brevetée sur ITO _{verre} et électrode de platine. Électrolyte: T ₂ 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.....	62
Figure 3.2 Voltampérogrammes cycliques obtenus obtenus avec l'électrode préparée par voie chimique sur un substrat ITO _{plastique} (5 ^e cycle), la même électrode après 4 heures d'immersion dans l'électrolyte et le substrat seul (sans dépôt de CoS). Électrolyte: T ₂ 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.....	63
Figure 3.3 Morphologie de la surface d'un substrat ITO _{plastique} (a et c) et celle des films déposés en employant la méthode chimique (b et d).....	66
Figure 3.4 Morphologie de surface de l'électrode préparée par la méthode chimique avant (a) et après (b) l'expérience de voltampérométrie cyclique suivie d'une attente de 4h dans le milieu électrolytique.	67
Figure 3.5 Morphologies de surface pour deux substrats d'ITO _{plastique} dont la résistance de surface est (a) de 40 Ω/\square et (b) de 9 Ω/\square	67
Figure 3.6 Diffractogramme (a) du solide issu du bain de déposition, recuit à 350°C sous vide pendant 2h, et (b) d'une poudre commerciale de CoS.....	69

- Figure 3.7 Balayage vers des potentiels cathodiques. Électrode de travail : ITO_{vrrc} (1 cm²); électrode de référence : Ag/AgCl 3 M NaCl; électrode auxiliaire : grille de Pt. Solution d'électrodéposition: 5 mM CoCl₂, 100 mM thiourée, pH = 10. $v = 5$ mV/s. 71
- Figure 3.8 Voltampérogrammes cycliques obtenus en utilisant des films préparés sur ITO_{vrrc} à différents potentiels de déposition. Solution d'électrodéposition: 5 mM CoCl₂, 100 mM thiourée, pH = 10. Temps de déposition: 30 minutes. Électrolyte: T₂ 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s. 72
- Figure 3.9 Voltampérogrammes cycliques de films préparés sur ITO_{vrrc} à différentes concentrations de CoCl₂. Solution d'électrodéposition: 4 – 10 mM CoCl₂, 100 mM thiourée, pH = 10. Potentiel de déposition: -1,00 V vs Ag/AgCl. Temps de déposition: 30 minutes. Électrolyte: T₂ 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s. 74
- Figure 3.10 Survols XPS des électrodes préparées avec 4, 5 et 10 mM CoCl₂. Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux de la Figure 3.9. 76
- Figure 3.11 Spectres XPS pour le cobalt (Co 2p), réalisés pour les électrodes de la Figure 3.10. 78
- Figure 3.12 Spectre XPS déconvolué pour l'élément cobalt (Co 2p) de l'électrode préparée avec 5 mM CoCl₂. 79
- Figure 3.13 Spectres XPS déconvolué pour l'élément oxygène O 1s de l'électrode préparée avec 5 mM CoCl₂. 79
- Figure 3.14 Spectres XPS pour l'étain (Sn 3d), réalisés pour les électrodes de la Figure 3.10. 80
- Figure 3.15 Spectres XPS pour le soufre (S 2p), réalisés pour les électrodes de la Figure 3.10. 80

- Figure 3.16 Spectre XPS déconvolué pour l'élément soufre (S 2p) de l'électrode préparée avec 5 mM CoCl_2 81
- Figure 3.17 Micrographies de différents films: (a) substrat $\text{ITO}_{\text{verre}}$; (b) $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ préparé avec 4 mM CoCl_2 ; (c) $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ préparé avec 5 mM CoCl_2 ; (d) $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ préparé avec 10 mM CoCl_2 . Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux indiqués dans la légende de la Figure 3.9. Grossissement : 50 000 x..... 84
- Figure 3.18 Micrographies de différents films: (a) $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ préparé avec 5 mM CoCl_2 ; (b) $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ préparé avec 10 mM CoCl_2 . Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux indiqués dans la légende la Figure 3.9. Grossissement : 5 000 x..... 85
- Figure 3.19 Voltampérogrammes cycliques des films préparés sur $\text{ITO}_{\text{verre}}$ à différentes concentrations de thiourée. Solution d'électrodéposition: 5 mM CoCl_2 , 10 - 300 mM thiourée, pH = 10. Potentiel de déposition: -1,0 V vs Ag/AgCl. Temps de déposition: 30 minutes. Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40% v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50 \text{ mV/s}$ 87
- Figure 3.20 Spectres XPS pour le cobalt (Co 2p), réalisés pour les électrodes préparées avec 100 mM et 150 mM de thiourée. Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 3.19..... 89
- Figure 3.21 Spectres XPS pour le soufre (S 2p), réalisés pour les électrodes préparées avec 100 mM et 150 mM de thiourée. Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 3.19..... 90
- Figure 3.22 Spectre XPS déconvolué pour l'élément cobalt (Co 2p) de l'électrode préparée avec 5 mM CoCl_2 et 150 mM thiourée. 90
- Figure 3.23 Spectre XPS déconvolué pour l'élément soufre (S 2p) de l'électrode préparée avec 5 mM CoCl_2 et 150 mM thiourée. 91

- Figure 3.24 Micrographies des deux films préparés avec différentes concentrations en thiourée : (a) 100 mM et (b) 150 mM. Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 3.19. Grossissement : 50 000 x..... 92
- Figure 3.25 Voltampérogrammes cycliques des films préparés sur ITO_{verre} à différents temps de déposition: 10-60 minutes. Solution d'électrodéposition: 5 mM CoCl₂, 150 mM thiourée, pH = 10. Potentiel de déposition: -1,0 V vs Ag/AgCl. Électrolyte: T₂ 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40% v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s..... 95
- Figure 3.26 Micrographies de films préparés avec différents temps de déposition : (a) 10 minutes; (b) 30 minutes; et (c) 60 minutes. Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 3.25. Grossissement : 50 000 x..... 97
- Figure 3.27 Photo de deux électrodes : (a) ITO_{verre} - CoS préparé avec 5 mM de CoCl₂, 100 mM de thiourée, à pH 10, pendant 30 minutes, à -1,0 V vs Ag/AgCl ; (b) substrat d'ITO_{verre}..... 98
- Figure 3.28 Voltampérogrammes cycliques obtenus avec des films préparés sur ITO_{plastique} (10 Ω/□; Thin Film Devices) à différents potentiels de déposition. Solution d'électrodéposition: 5 mM CoCl₂, 150 mM thiourée, pH = 10. Temps de déposition: 30 minutes. Électrolyte: T₂ 20 mM dissous dans DMF - DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s..... 100
- Figure 3.29 Voltampérogrammes cycliques obtenus avec des films préparés sur ITO_{plastique} (10 Ω/□; Thin Film Devices) à différents temps de déposition. Solution d'électrodéposition: 5 mM CoCl₂, 150 mM thiourée, pH = 10. Temps de déposition: 30 minutes. Électrolyte: T₂ 20 mM dissous dans DMF - DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s. 101

- Figure 3.30 Voltampérogrammes cycliques des meilleures électrodes préparées par la méthode avec thiourée sur différents substrats : ITO_{verre}, ITO:Au_{PET} (Thin Film Devices), et ITO_{PET} (compagnie japonaise). Électrolyte: T₂ 20 mM dissous dans un DMF-DMSO (60% : 40%, v/v), et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s. 103
- Figure 4.1 Balayage vers des potentiels cathodiques. Électrode de travail : ITO_{verre} (1 cm²); électrode de référence : Ag/AgCl 3 M NaCl; électrode auxiliaire : plaque de Pt. Solution d'électrodéposition: 10 mM CoSO₄, 100 mM Na₂S₂O₃, pH = 1,5. $v = 5$ mV/s. 105
- Figure 4.2 Voltampérogrammes cycliques de films préparés sur ITO_{verre} à différents potentiels de déposition. Solution d'électrodéposition : 10 mM CoSO₄, 100 mM Na₂S₂O₃, pH = 1,5. Temps de déposition : 1 minute. Électrolyte: T₂ 20 mM dissous dans un DMF-DMSO (60% : 40%, v/v), et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s. 106
- Figure 4.3 Voltampérogrammes cycliques de films préparés à différentes concentrations de CoSO₄. Solution d'électrodéposition: 5 – 25 mM CoSO₄, 100 mM Na₂S₂O₃, pH = 1,5. Potentiel de déposition: -1,4 V vs Ag/AgCl. Temps de déposition: 1 minute. Électrolyte: T₂ 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s. 108
- Figure 4.4 Survols XPS des électrodes préparées avec 5, 10 et 25 mM CoSO₄. Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 4.3. 110
- Figure 4.5 Spectres XPS pour le cobalt (Co 2p), réalisés pour les électrodes de la Figure 4.4. 111
- Figure 4.6 Spectres XPS déconvolués pour l'élément cobalt (Co 2p) des électrodes préparées avec : (a) 5 mM CoSO₄ et (b) 10 mM CoSO₄. 100 mM Na₂S₂O₃. 112

- Figure 4.7 Spectres XPS pour le soufre (S 2p), réalisés pour les électrodes de la Figure 4.4. 113
- Figure 4.8 Spectre XPS déconvolué pour l'élément soufre (S 2p) de l'électrode préparée avec 10 mM CoSO₄ et 100 mM Na₂S₂O₃. 114
- Figure 4.9 Micrographies de différents films: (a) ITO_{verre} sans dépôt; (b) ITO_{verre} – CoS préparé avec 5 mM CoSO₄; (c) ITO_{verre} – CoS préparé avec 10 mM CoSO₄; (d) ITO_{verre} – CoS préparé avec 25 mM CoSO₄. Grossissement : 50 000 x. Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 4.3. 117
- Figure 4.10 Voltampérogrammes cycliques de films préparés à différentes concentrations de Na₂S₂O₃. Solution d'électrodéposition: 10 – 300 mM Na₂S₂O₃, 10 mM CoSO₄, pH = 1,5. Potentiel de déposition: -1,4 V vs Ag/AgCl. Temps de déposition: 1 minute. Électrolyte: T₂ 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. v = 50 mV/s. 119
- Figure 4.11 Voltampérogrammes cycliques de films préparés à différents temps de déposition. Solution d'électrodéposition: 100 mM Na₂S₂O₃, 10 mM CoSO₄, pH = 1,5. Potentiel de déposition: -1,4 V vs Ag/AgCl. Électrolyte: T₂ 20 mM dissous dans un mélange DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. v = 50 mV/s. 121
- Figure 4.12 Diffractogramme du substrat d'ITO_{verre}. 122
- Figure 4.13 Diffractogrammes réalisés sur des films préparés avec 10 mM CoSO₄, 100 mM Na₂S₂O₃ à pH 1,5. Potentiel de déposition : -1,4 V vs Ag/AgCl; temps de déposition : 10 minutes : (a) substrat d'ITO_{verre}; (b) film non-recuit; (c) film recuit à 200°C (2h); (c) film recuit à 350°C (2h). 123

- Figure 4.14 Voltampérogrammes cycliques de films préparés avec 10 mM CoSO_4 et 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à pH 1,5. Potentiel de déposition: -1,4 V vs Ag/AgCl. Temps de déposition: 1 min. Films : non-recuit et recuits à 200°C et 350°C (2h). Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50 \text{ mV/s}$ 125
- Figure 4.15 Micrographies de différents films: (a) substrat d' $\text{ITO}_{\text{verre}}$; (b) $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ non-recuit; (c) $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ recuit à 200°C (2h); (d) $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ recuit à 350°C (2h). Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 4.14. Grossissement : 20 000 x. 126
- Figure 4.16 Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans la région capacitive à différentes vitesses de balayage pour l'électrode $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ non recuite (Fig. 4.15b). Électrolyte : NaCl 3 M dans l'eau. 129
- Figure 4.17 Voltampérogrammes cycliques obtenus avec la même électrode préparée avec 10 mM CoSO_4 et 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à pH 1,5. Potentiel de déposition: -1,4 V vs Ag/AgCl. Temps de déposition: 1 min. Température de recuit : 200°C. Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v), et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50 \text{ mV/s}$ 130
- Figure 4.18 Mesures de turbidité en fonction du temps de la solution d'électrodéposition (10 mM CoSO_4 et 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à pH 1,5) contenant ou pas 2 gouttes d'un agent tensio-actif par 50 mL. 132
- Figure 4.19 Mesures de turbidité et de pH en fonction du temps de la solution d'électrodéposition contenant 2 gouttes de Triton X-100 par 50 mL. 133

- Figure 4.20 Voltampérogrammes cycliques d'électrodes préparées dans le temps avec la solution d'électrodéposition à pH 1,5 contenant 10 mM CoSO_4 , 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et du Triton-X 100 (2 gouttes/50 mL). Potentiel de déposition : -1,4 V vs Ag/AgCl. Temps de déposition : 1 min. $v = 50$ mV/s..... 134
- Figure 4.21 Spectres XPS déconvolués pour l'élément soufre (S 2p): (a) électrode préparée après 2 minutes ; (b) électrode préparée après quatre heures. Les conditions de déposition sont données à la Fig. 4.20..... 136
- Figure 4:22 Voltampérogrammes cycliques réalisés avec des électrodes $\text{ITO}_{\text{verre}}$ ou plastique – CoS préparées par plusieurs méthodes de déposition. Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40% v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s. 138

RÉSUMÉ

Un nouveau type de cellule photovoltaïque électrochimique est en développement dans notre laboratoire. Ce dispositif fonctionne à l'aide des trois composantes suivantes: un semi-conducteur de type n polycristallin, soit le CuInS_2 , un milieu électrolytique liquide ou gel contenant un couple redox organique de type thiolate/disulfure, et une contre-électrode quasi-transparente, qui était initialement un verre conducteur (verre recouvert d'une mince couche de SnO_2 dopé à l'indium (ITO)). La modification de la surface de cette contre-électrode est essentielle pour accélérer la cinétique de réduction des espèces disulfures, nécessaire au bon fonctionnement de la pile solaire. Le meilleur catalyseur trouvé récemment par notre équipe de recherche est le sulfure de cobalt, CoS . Cette découverte a fait l'objet d'un brevet revendiquant une méthode de déposition de CoS en deux étapes sur un verre ou un plastique conducteur, ainsi que l'application du catalyseur dans une cellule photovoltaïque électrochimique ou une pile solaire sensibilisée par un colorant. Malgré le très grand intérêt de cette méthode de déposition, la stabilité électrochimique des électrodes ainsi préparées n'est pas assez satisfaisante et, de plus, leur préparation nécessite deux étapes; le procédé doit se faire plus rapidement pour être applicable industriellement. Un autre désavantage de cette méthode est la difficulté de déposer la couche catalytique de CoS sur un substrat de plastique conducteur ($\text{ITO}_{\text{plastique}}$), ce qui permettrait la fabrication de piles solaires minces et flexibles.

Dans ce travail, trois autres méthodes de préparation ont été étudiées afin d'éliminer ces désavantages. La première méthode, réalisée par déposition chimique sur un substrat d' $\text{ITO}_{\text{verre}}$ ou d' $\text{ITO}_{\text{plastique}}$, implique le trempage du substrat pendant deux heures dans une solution aqueuse de chlorure de cobalt et de sulfure de sodium; un dépôt quasi-transparent est obtenu sur les deux substrats. Les films ainsi obtenus catalysent aussi bien que le platine la réaction de réduction d'une espèce disulfure sélectionnée, tel que démontré par voltampérométrie cyclique, mais leurs stabilités mécanique et électrochimique sont plutôt faibles. Comme celles-ci constituent des propriétés essentielles d'une électrode, nous avons décidé de ne pas pousser plus loin l'étude de cette méthode de déposition.

La deuxième méthode étudiée dans ce travail est une électrodéposition à base de thiourée et de chlorure de cobalt, jamais rapportée dans la littérature. Cette méthode a été optimisée pour les deux substrats ($\text{ITO}_{\text{verre}}$ et $\text{ITO}_{\text{plastique}}$). Les concentrations optimales en chlorure de cobalt et en thiourée sont respectivement de 5 mM et 150 mM, le temps de déposition de 30 minutes, et le potentiel de déposition de -1,0 V vs Ag/AgCl pour le substrat d' $\text{ITO}_{\text{verre}}$ et -0,9 V pour celui d' $\text{ITO}_{\text{plastique}}$. La réponse catalytique de ces films est très favorable, et dans le cas des substrats d' $\text{ITO}_{\text{plastique}}$, s'est montrée dépendante de la composition de la couche conductrice, un dopage à l'argent favorisant plutôt la déposition de cobalt métallique non catalytique. Des analyses chimiques de surface et de volume, et des analyses morphologiques, ont permis de mieux comprendre l'effet des différents paramètres de préparation sur l'activité catalytique des électrodes. Des électrodes $\text{ITO}_{\text{plastique}}\text{-CoS}$ obtenues par cette méthode ont été testées dans une pile solaire

sensibilisée par un colorant et les résultats obtenus sont très encourageants, avec un rendement de conversion d'énergie de 7%, comparativement à 5,7% pour un film mince de platine.

La troisième méthode étudiée dans ce projet est également une électrodéposition jamais rapportée dans la littérature. Des électrodes ont été préparées par déposition potentiostatique d'une couche de Co_9S_8 (tel qu'identifiée par diffraction des rayons X) sur un verre conducteur à partir d'une solution acide contenant du sulfate de cobalt (CoSO_4) et du thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Les films déposés à un potentiel de -1,4 V vs Ag/AgCl démontrent une bien meilleure cinétique de réduction d'une espèce disulfure sélectionnée. La concentration des deux réactifs affecte également la qualité de l'électrocatalyseur, les valeurs optimales étant 10 mM pour CoSO_4 et 100 mM pour $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Tout comme pour la méthode précédente, les analyses de surface et de volume ont permis de mieux expliquer les différentes activités catalytiques observées. Les résultats montrent que l'ajout d'un agent tensio-actif (Triton X-100) dans la solution de déposition permet de stabiliser la suspension de soufre colloïdal nécessaire au processus. Enfin, les électrodes obtenues par cette méthode et recuites à 200°C présentent une excellente stabilité électrochimique et une quasi-transparence, deux propriétés essentielles à l'application visée.

Mots-clés : électrochimie, cellule photovoltaïque électrochimique, catalyseur, CoS , espèces disulfures.

CHAPITRE I

Introduction

1.1 Problèmes énergétiques actuels

Les besoins énergétiques du monde augmentent rapidement et le développement économique des pays émergents, tels que la Chine et l'Inde, n'aide certainement pas à résoudre cet épineux problème. Les principales sources d'énergie actuelles sont les combustibles fossiles (le charbon, le pétrole, le gaz naturel). Celles-ci présentent deux grands désavantages: l'émission de divers agents polluants (oxydes d'azote et de soufre, et, bien sûr, le dioxyde de carbone qui constitue un important gaz à effet de serre) lors de leur combustion et l'épuisement de leurs réserves dans quelques dizaines d'années, d'après plusieurs statistiques.

L'utilisation de sources d'énergie alternatives est donc primordiale. Une de ces sources est l'énergie nucléaire qui génère des déchets toxiques en plus d'exposer la population au danger d'accidents majeurs. Le plus connu est celui de 1986 qui a eu lieu à Tchernobyl en Ukraine. Les explosions nucléaires laissent l'environnement contaminé radioactivement pour des centaines d'années et provoquent des maladies incurables (différents types de cancer, surtout la leucémie) et des malformations graves des fœtus.

Bien que l'hydroélectricité soit considérée beaucoup plus sécuritaire, l'inondation des territoires affecte sérieusement la faune et la flore environnante. Les barrages hydroélectriques représentent un réel danger pour les centres urbains situés proche. L'énergie éolienne, pour sa part, constitue une alternative intéressante pour

les besoins énergétiques futurs. Le Québec, par exemple, accélère le développement d'éoliennes considérant la quantité de sites favorables sur son territoire. Mais le désavantage de cette énergie reste, bien sûr, le caractère imprévisible du vent. Pour l'utilisation de l'énergie des marées et de l'énergie géothermique, il n'y a pas sur la terre, malheureusement, assez de sources naturelles de ce type qui permettraient le comblement des besoins énergétiques du monde.

L'énergie solaire est également une alternative intéressante pour les besoins énergétiques du monde. Cette énergie est propre, accessible et inépuisable, donc c'est la source d'énergie idéale. Il est intéressant de noter que chaque année le soleil fournit à la Terre une quantité énorme d'énergie, 3×10^{24} joules, ce que signifie près de 10 000 fois plus d'énergie que ce que la population mondiale consomme¹. Cette source d'énergie est d'ailleurs à l'origine des combustibles fossiles formés il y a plusieurs centaines de millions d'années grâce à la photosynthèse. Ce processus utilise environ 3% à 4% de l'énergie solaire qui arrive à l'atmosphère terrestre, donc la plus grande partie de cette énergie n'est pas exploitée. Si seulement 0,1% de la surface de la Terre était recouverte de dispositifs capables de transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique avec un rendement de 10%, les besoins énergétiques du monde seraient comblés².

Les dispositifs qui transforment directement l'énergie lumineuse en électricité sont les piles solaires, appelées aussi cellules photovoltaïques. Les piles solaires fonctionnent grâce à l'effet photovoltaïque, découvert par Becquerel en 1839. Ce dernier a observé l'apparition d'un courant (appelé après le photocourant) entre deux électrodes de platine recouvertes de chlorure d'argent or bromure d'argent, et immergées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique³. Cette découverte représente l'origine des piles solaires dont l'ascension jusqu'à maintenant a été spectaculaire. Plusieurs étapes déterminantes se remarquent dans l'évolution des piles solaires.

Par exemple, après la découverte de l'effet photovoltaïque, Smith⁴ et Adams et Day⁵, respectivement en 1873 et 1876, ont été les premiers à rapporter la photoconductivité du sélénium. Une autre étape clé dans l'histoire des piles solaires a été la découverte de la photoconductivité de l'antracène, en 1906, par Pochettino⁶. La première pile solaire a été réalisée dans les Laboratoires Bell en 1954; c'était une cellule à base de silicium cristallin qui fonctionnait avec un rendement de 6%, considéré assez élevé à l'époque⁷. À partir de cette année-là, les recherches scientifiques dans ce domaine ont avancé rapidement. La Figure 1.1 illustre l'évolution de la production mondiale de piles solaires entre les années 1990 et 2004⁸, qui a augmenté d'un facteur 24. Plus des trois quarts de ce marché est dû à l'Allemagne (qui représente pratiquement tout le marché européen) et le Japon.

1.2 Les piles solaires

Les piles solaires se classifient en 3 catégories principales suivant leur principe de fonctionnement : les piles à jonction p-n (ou piles solide-solide), les piles sensibilisées par un colorant (de type Grätzel du nom de son inventeur) et les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE).

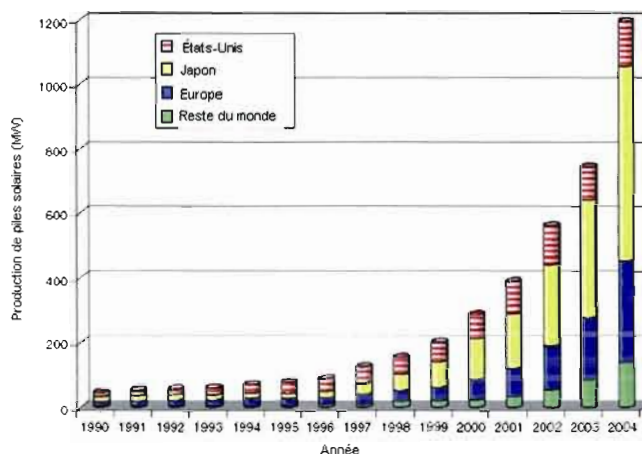


Figure 1.1 Production mondiale de piles solaires (en mégawatts) entre les années 1990 et 2004⁸.

1.2.1 Les piles à jonction p – n

Les cellules solaires solide–solide sont constituées de deux semi–conducteurs, un de type p et l’autre de type n, en contact direct. Dans le semi–conducteur de type *n*, les porteurs de charge majoritaires sont les électrons, tandis que dans le semi–conducteur de type *p*, les porteurs majoritaires sont les trous (absence d’électrons). Chaque semi–conducteur est caractérisé par quelques paramètres importants pour le fonctionnement d’une pile : le haut de la bande de valence (E_V), le bas de la bande de conduction (E_C), l’énergie de la bande interdite ($E_g = E_C - E_V$), le niveau de Fermi (E_F), qui représente le potentiel électrochimique des électrons du semi–conducteur et le niveau d’énergie avec une probabilité de 1/2 de trouver un électron, et la concentration en porteurs de charge majoritaires.

Lorsque les deux semi–conducteurs sont mis en contact, à l’intérieur de chaque semi–conducteur se forme une couche diffuse (une courbure de bande) grâce au phénomène d’équilibrage de leurs niveaux de Fermi. Dès que la pile est illuminée, il y a promotion d’électrons de la bande de valence à la bande de conduction, dans chacun des matériaux, générant ainsi des paires électron–trou qui peuvent être séparées grâce au champ électrique présent dans la couche diffuse. Les électrons du semi–conducteur de type n se déplacent alors vers l’intérieur du matériau et les trous vers la jonction p–n; le phénomène inverse se produit dans le semi–conducteur de type p. Un courant électrique continu est ainsi généré dans le circuit extérieur (Figure 1.2).

Les semi–conducteurs idéaux pour les piles à jonction p–n présentent quelques caractéristiques importantes : une bande interdite située entre 1,1 et 1,7 eV, une transition optique directe, une très bonne efficacité de conversion photovoltaïque, une excellente stabilité et un matériau non toxique, pas cher et facile à mettre sous forme de film.

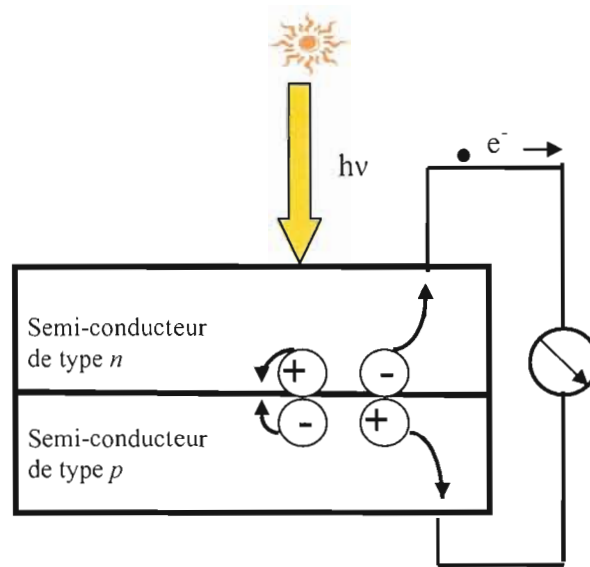


Figure 1.2 Schéma général d'une pile solaire à jonction p-n.

Les matériaux les plus utilisés pour ce type de pile solaire sont à base de silicium cristallin (monocristallin et polycristallin) tel qu'illustré à la Figure 1.3. Cette figure montre que plus de 99% du marché sont représentés par le silicium (cristallin et amorphe). L'utilisation du silicium présente cependant des grands inconvénients, notamment le coût élevé du matériau monocristallin qui doit être de très grande pureté et d'une épaisseur de l'ordre de 200 μm pour absorber 99% de la lumière incidente, en raison de son faible coefficient d'absorption ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$). De ce fait, environ 50% du coût de la pile solaire provient du silicium. Le faible coefficient d'absorption peut s'expliquer par le fait que ce matériau est caractérisé par une transition optique indirecte⁹. Cette caractéristique implique que le maximum en énergie de la bande de valence et le minimum en énergie de la bande de conduction se trouvent dans des positions différentes du vecteur d'onde k , c'est-à-dire que pour ce type de semi-conducteur les électrons de la bande de valence ont besoin de beaucoup plus d'énergie pour être promus dans la bande de conduction. Les films minces de silicium diminuent donc considérablement l'efficacité des piles solaires.

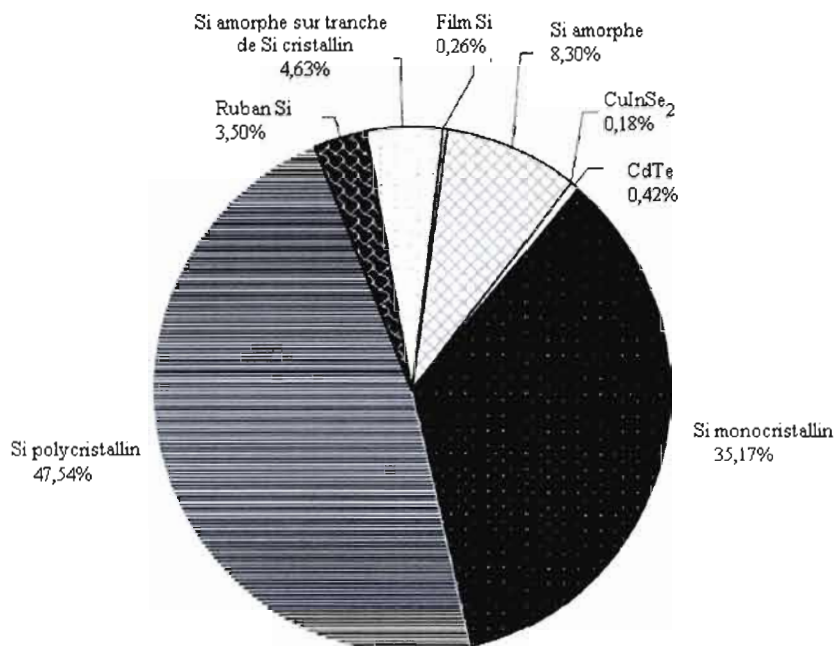


Figure 1.3 Part de marché des plus importants semi-conducteurs employés dans les piles solaires à jonction p – n⁹.

Le silicium amorphe est aussi utilisé dans les piles solaires solide–solide, en jonction avec des films de silicium cristallin, par exemple Si amorphe de type n / Si amorphe / Si cristallin de type p¹⁰. Ce type de silicium peut être employé en film mince en raison de son coefficient d'absorption plus élevé dans la région visible du spectre solaire. Malheureusement, la liaison Si amorphe–H, nécessaire pour améliorer le transport des charges par passivation des défauts, n'est pas très stable. De plus, le rendement de conversion de l'énergie lumineuse des dispositifs (modules) est de l'ordre de 7%, soit environ la moitié de celui des piles au silicium monocristallin (modules). Ce fait peut s'expliquer par le taux élevé de recombinaisons des paires électron-trou photogénérées causé par la nature amorphe du matériau semi-conducteur. D'autres problèmes sont à considérer avec les piles au silicium, dont la diminution de leur performance à température élevée et leur photovoltage limité à ~ 0,70 V, limitation par l'énergie de la bande interdite des matériaux semi-conducteurs.

Des composés semi-conducteurs à base de cadmium, comme CdS, CdTe ou CdSe, permettent d'obtenir des piles solaires présentant une efficacité de conversion assez élevée, par exemple plus de 15% dans le cas de la jonction CdS/CdTe¹¹. Un problème majeur avec ces composés est la grande toxicité du cadmium. Une technologie prometteuse est basée sur des semi-conducteurs ternaires comme CuInS₂, CuInSe₂, CuGaSe₂ et leurs alliages Cu(In,Ga)S₂ ou Cu(In,Ga)Se₂ (en abréviation CIGS). Le rendement de conversion des dispositifs à base de ces matériaux peut dépasser 19%¹² et de nombreuses équipes de recherche s'occupent à optimiser ces matériaux. Leur coefficient d'absorption élevé ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) permet de produire des couches minces, diminuant les coûts de fabrication qui demeurent toutefois trop élevés en raison des techniques employées qui nécessitent des vides poussés. De plus, des problèmes d'uniformité sont observés lorsque des semi-conducteurs de plus grandes dimensions sont préparés (problèmes de mise à l'échelle).

Il est important de mentionner l'existence de piles solaires toutes organiques qui comprennent en général un polymère conducteur de type p (par exemple le polythiophène) en jonction avec des molécules de fullerènes qui sont des bons accepteurs d'électrons. Le rendement de ce type de pile est cependant faible, de l'ordre de 5%¹³.

1.2.2 Les cellules Grätzel

Les piles solaires de type Grätzel diffèrent de celles solide–solide par leur principe de fonctionnement. Le nom de ce type de cellules provient de leur inventeur, l'illustre professeur Michael Grätzel de l'Institut Fédéral de Technologie à Lausanne en Suisse. Dans ce type de cellule, le semi-conducteur est constitué de particules nanocristallines de dioxyde de titane, TiO₂, dopé *n*, qui joue le rôle de séparateur de charge mais pas de matériau photosensible. En effet, sa bande interdite est d'environ 3,2 eV¹⁴, donc trop grande pour permettre la photo-excitation des électrons de la

bande de valence à la bande de conduction par des photons dont la longueur d'onde se situe dans la région visible du spectre solaire. Un colorant, adsorbé en monocouche à la surface du TiO_2 , est utilisé comme matériau photosensible, comme illustré à la Figure 1.4. Les colorants les plus utilisés sont des complexes organométalliques du ruthénium¹⁵, des complexes qui peuvent être ancrés chimiquement sur les nanoparticules de TiO_2 .

Par absorption d'un photon dont l'énergie est située dans le domaine du visible, un électron du colorant dans son état fondamental, S^0 , passe dans la plus basse orbitale vacante (LUMO), donnant la molécule dans son état excité, S^* . Cet état est très instable, donc la molécule S^* va céder très rapidement (10^{-15} s) un électron dans la bande de conduction du TiO_2 . La forme oxydée du colorant, S^+ , doit pouvoir se réduire pour régénérer la molécule originale (S^0) (Équation 1.1). Dans la cellule, le colorant est en contact direct avec un médiateur, le couple redox I_3^-/I^- ; la forme réduite du médiateur (I^-) va alors réduire la forme oxydée du colorant en s'oxydant (Équation 1.2) :



Cette réaction d'oxydation de l'espèce I^- fait que le TiO_2 , avec sa couche de colorant, est considérée comme la photoanode de ce type de pile. Le médiateur est aussi en contact avec un film mince de platine déposé sur un substrat conducteur, par exemple l'ITO, un oxyde d'étain dopé à l'indium qui est un matériau semi-transparent déposé en couche mince sur un substrat de verre ou de plastique. L'espèce oxydée I_3^- qui se forme à l'électrode de TiO_2 va diffuser vers le film de platine (cathode) où elle sera réduite par les électrons provenant du circuit extérieur (Équation 1.3). Le film de platine est nécessaire pour catalyser cette réaction qui est très lente à la surface de l'ITO non recouvert.

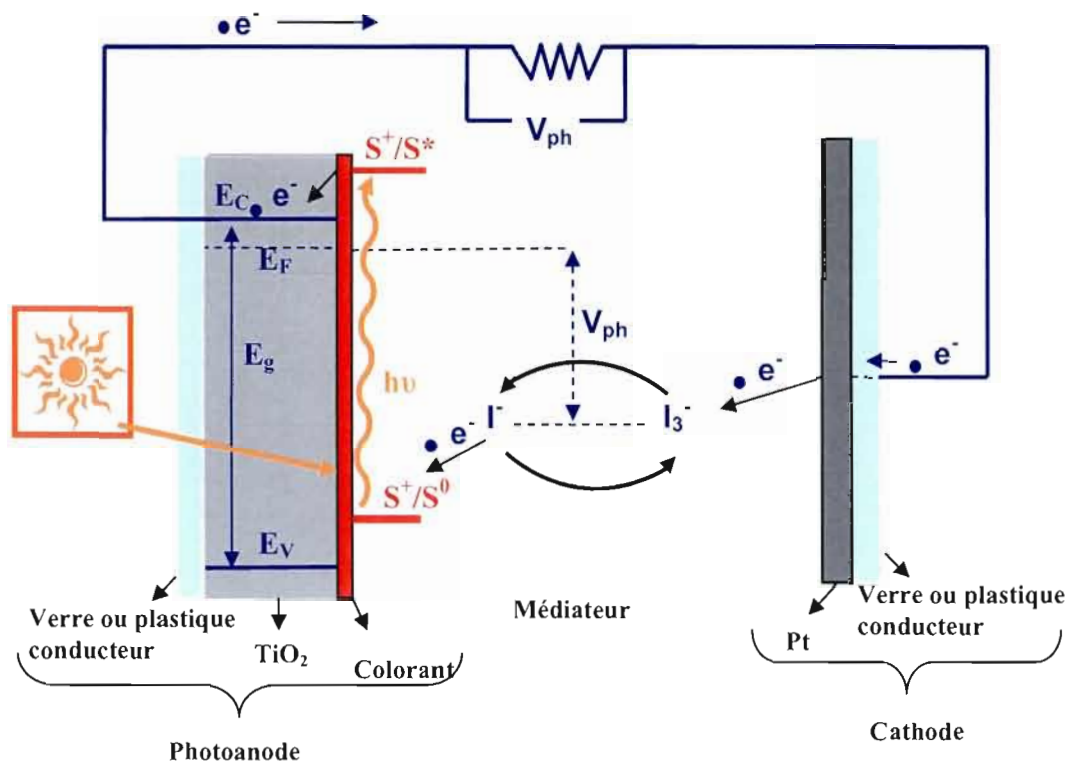


Figure 1.4 Schéma d'une cellule de type Grätzel. E_C : bas de la bande de conduction du TiO_2 ; E_V : haut de la bande de valence du TiO_2 ; E_g : énergie de la bande interdite du TiO_2 ; E_F : énergie de Fermi du TiO_2 ; V_{ph} : photovoltage; S^0 : colorant à l'état fondamental; S^* : colorant à l'état excité; S^+ : colorant à l'état oxydé; e^- : électron et $h\nu$: énergie des photons.



Toutes les composantes de ce type de pile solaire restent presque toujours les mêmes, les équipes de recherche changeant surtout les paramètres de préparation. Pour les films de TiO_2 déposés sur différents substrats, des recherches sont faites pour trouver les meilleures conditions comme : la phase cristalline rutile ou anatase, les dimensions des nanoparticules de TiO_2 , l'épaisseur des films et la méthode de dépôt^{16, 17}. Des travaux sont actuellement concentrés sur la fabrication des films de TiO_2 sur un substrat flexible qui permet de fabriquer des cellules minces et

flexibles¹⁸. Pour les colorants, la nature des ligands des complexes de ruthénium est modifiée pour améliorer leur stabilité sur le TiO₂ et le rendement de conversion des cellules. Aussi, la concentration du médiateur, le milieu dans lequel il est dissous et l'épaisseur du film de platine à la cathode ont été étudiés¹⁹. Le rendement de conversion le plus élevé a été obtenu par l'inventeur lui-même, soit 10,4%²⁰.

Malgré la facilité de réalisation et les rendements relativement élevés, ce type de pile comporte des problèmes majeurs. Par exemple, le photovoltage est limité à environ 0,7 V parce que le seul couple redox employé jusqu'à présent (I₃/I⁻) possède un potentiel d'oxydoréduction qui n'est pas suffisamment positif (Figure 1.4). Un autre problème avec ce couple redox est sa forte coloration à la concentration nécessaire à une bonne conductivité, ce qui oblige l'illumination de la cellule par la photoanode, avec, comme conséquence, une perte de rendement. De plus, ce couple redox a un effet très corrosif sur les contacts électriques des dispositifs, en général en argent. Par ailleurs, tel que mentionné précédemment, les colorants actuels présentent des problèmes de stabilité sur le TiO₂ qui diminuent considérablement le rendement des piles après un certain temps. Enfin, la conception de la cathode n'est pas parfaite, parce que le platine ajoute un coût non négligeable au dispositif avec une méthode de fabrication qui nécessite des températures élevées.

1.2.3 Les cellules photovoltaïques électrochimiques

Les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE) représentent une autre catégorie de piles solaires. Une CPE est constituée de 3 composantes : un semi-conducteur (de type n ou de type p), un milieu électrolytique contenant un couple redox et une contre-électrode. Le fonctionnement de ce type de cellule implique le phénomène photovoltaïque obtenu grâce aux processus d'oxydation et de réduction aux électrodes. Si un semi-conducteur de type n est employé dans la CPE, il va jouer le rôle de photoanode. Lorsqu'il est illuminé, des électrons de la bande de valence

absorbent les radiations d'énergie ($h\nu$) égale ou supérieure à la bande interdite, E_g . Suite à cette irradiation, ces électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction, créant des trous (h^+) dans la bande de valence (Figure 1.5).

La courbure des bandes de valence et de conduction près de l'interface semi-conducteur/milieu électrolytique représente une zone d'appauvrissement en porteurs de charge majoritaires (électrons pour un semi-conducteur de type n) créée lors de l'établissement de la jonction dans l'obscurité. Cette zone, appelée couche diffuse de Brattain-Garrett, est caractérisée par la présence d'un champ électrique qui permet de séparer les paires électron-trou générées dans cette zone. Suite à l'illumination du semi-conducteur, les trous créés dans la bande de valence migrent vers l'interface semi-conducteur/milieu électrolytique, ce qui permet d'oxyder les espèces réduites du couple redox (Figure 1.5) (Équation 1.4) :



Les espèces oxydées formées migrent vers la cathode où elles sont réduites par les électrons qui proviennent de la bande de conduction du semi-conducteur et qui arrivent à la cathode par un circuit électrique extérieur (Équation 1.5) :



Les espèces réduites formées à la cathode diffusent ensuite vers la photoanode. Ce cycle d'oxydation - réduction permet de maintenir constante la concentration des espèces redox dans le milieu électrolytique.

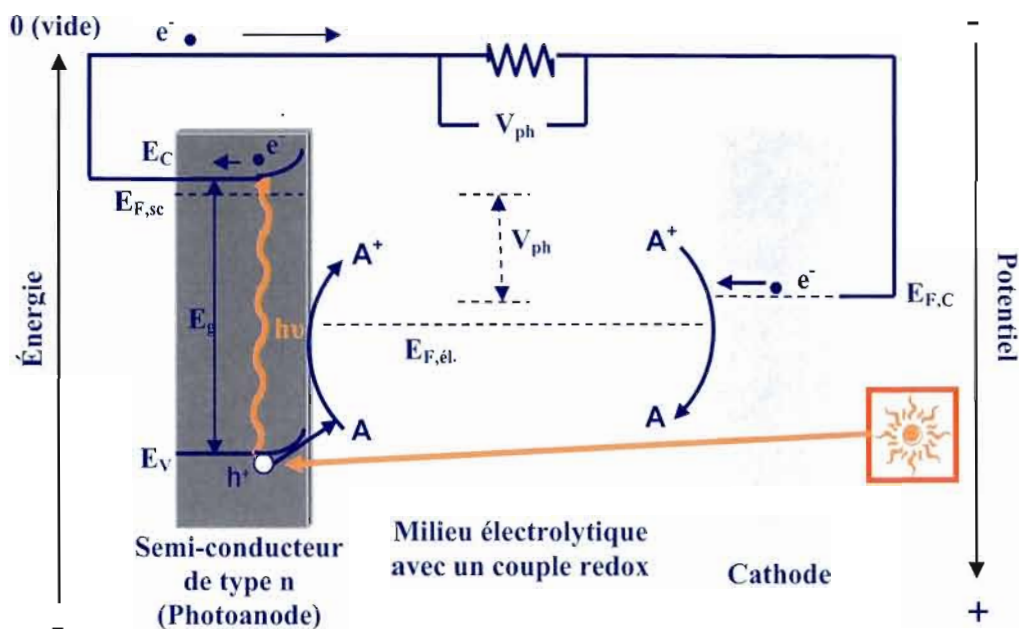


Figure 1.5 Schéma d'une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) comprenant un semi-conducteur de type n. E_C : bas de la bande de conduction du semi-conducteur; E_V : haut de la bande de valence du semi-conducteur; $E_{F,sc}$: niveau du Fermi du semi-conducteur; $E_{F,c}$: niveau de Fermi de la cathode; $E_{F,él.}$: niveau de Fermi de l'électrolyte; E_g : énergie de la bande interdite du semi-conducteur; V_{ph} : photovoltage; A : forme réduite du couple redox; A^+ : forme oxydée du couple redox; e^- : électron; h^+ : trou (manque d'un électron); $h\nu$: énergie des photons.

L'illumination de la CPE permet de générer un photocourant et un photovoltage (V_{ph}) dont la valeur maximale, obtenue en circuit ouvert, est donnée par la différence entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et celui de la cathode, qui devient égal à celui du milieu électrolytique dans ces conditions. Un des avantages de ce type de pile réside dans la possibilité de varier la nature du couple redox, et donc son niveau de Fermi (relié au potentiel redox) qui permet de moduler la valeur du photovoltage maximal. Ainsi, un couple redox avec un potentiel plus positif offre la possibilité d'accroître la valeur de ce photovoltage (Figure 1.5). De plus, chaque couple redox

possède sa propre cinétique d'oxydation et de réduction aux électrodes, affectant directement le rendement de conversion de l'énergie solaire.

Chaque composante d'une CPE possède des caractéristiques très importantes pour son bon fonctionnement. Pour décrire le système semi-conducteur/milieu électrolytique/contre-électrode, il faut faire la conversion entre l'échelle de l'état solide et l'échelle électrochimique qui utilisent des unités différentes. Les niveaux électroniques d'un semi-conducteur (bande de valence, bande de conduction, niveau de Fermi) sont exprimés en électronvolts (eV), tandis que le potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox est donné en volts par rapport à une référence. La référence la plus utilisée est l'électrode normale d'hydrogène (E.N.H.) dont le potentiel a été établi à zéro volt. Pour analyser la compatibilité entre un semi-conducteur et un couple redox avant de les utiliser dans une CPE, il faut donc faire le lien entre les deux échelles. La correspondance entre l'électronvolt et le volt versus E.N.H. est illustrée à la Figure 1.6 et l'Équation 1.6 permet d'en faire la conversion :

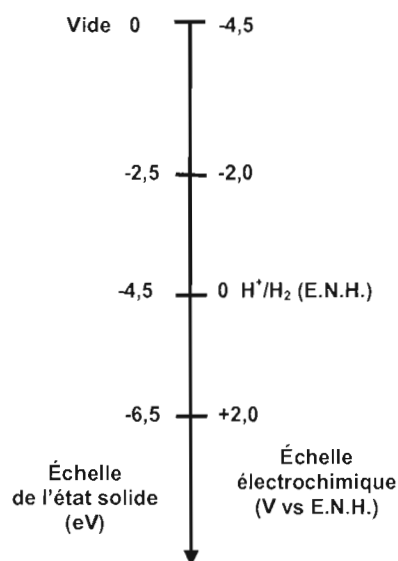


Figure 1.6 Représentation des échelles de l'état solide et électrochimique.

$$E(eV) = -[E'(V) + 4,5 eV] \quad [1.6]$$

où E et E' représentent, respectivement, l'énergie et le potentiel.

Un avantage important des CPE par rapport aux piles à jonction p-n est que la jonction se forme instantanément lorsque le semi-conducteur et le milieu électrolytique sont mis en contact. Avant de mettre en contact ces deux composantes, les niveaux d'énergie de la bande de conduction, de la bande de valence et du niveau de Fermi du semi-conducteur sont bien définis ($E_{F,sc}$ est plus proche de la bande de conduction pour un semi-conducteur de type n). Le couple redox présent dans le milieu électrolytique possède aussi son niveau de Fermi, $E_{F,él}$, qui est situé entre le niveau le plus probable des espèces oxydées (E_{Ox}) et celui des espèces réduites (E_{Red}), tel qu'illustré à la Figure 1.7.

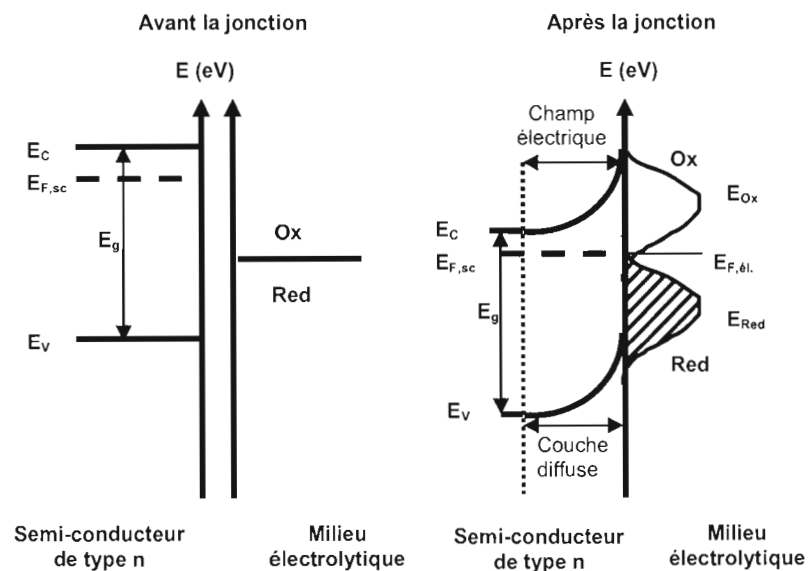


Figure 1.7 Formation de la jonction semi-conducteur de type n/milieu électrolytique. E_{Ox} : niveau le plus probable des espèces oxydées du couple redox; E_{Red} : niveau le plus probable des espèces réduites du couple redox. Les autres paramètres ont été définis à la Figure 1.5.

Dès que les deux composantes sont mises en contact, un transfert d'électrons de la bande de conduction du semi-conducteur au couple redox se produit et les niveaux d'énergie se modifient. Dans l'obscurité, le niveau de Fermi du semi-conducteur devient égal à celui du couple redox ($E_{F,sc.} = E_{F,\text{el}}$). Ce phénomène de transfert crée une zone d'appauvrissement en électrons à l'intérieur du semi-conducteur (couche diffuse représentant un gradient de concentration en électrons). L'épaisseur de cette couche diffuse peut être variée par une polarisation anodique ou cathodique, ou bien par une illumination du semi-conducteur. Pour un semi-conducteur de type n, une polarisation anodique augmente l'épaisseur de la couche diffuse (diminution accrue de la concentration des électrons près de la surface du semi-conducteur par rapport à celle du volume), tandis qu'une polarisation cathodique cause l'effet contraire. L'illumination de la jonction semi-conducteur de type n/milieu électrolyte a le même effet qu'une polarisation cathodique (ajout d'électrons dans la bande de conduction). Pour un semi-conducteur de type p, tous les effets précédents sont inversés.

Le travail réalisé par Fujishima et Honda²¹ en 1972 a été l'origine du développement des cellules photoélectrochimiques. Ces chercheurs ont en effet montré qu'il était possible de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique (hydrogène et oxygène gazeux) dans une cellule de photoélectrolyse de l'eau contenant le semi-conducteur de type n TiO_2 . Gerischer et Goberecht²² ont été les premiers à démontrer la conversion de l'énergie lumineuse en électricité dans une CPE comprenant le semi-conducteur monocristallin de type n CdSe, un milieu électrolytique contenant le couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et une contre-électrode constituée de SnO_2 dopé. Le rendement de conversion d'énergie de cette cellule était d'environ 5%, mais la performance diminuait rapidement en raison de la décomposition du matériau semi-conducteur sous illumination (phénomène appelé photocorrosion).

1.3 Les semi-conducteurs

La caractéristique principale d'un semi-conducteur est l'énergie de sa bande interdite (E_g). Pour avoir le maximum d'absorption dans le domaine visible du spectre solaire (400 à 700 nm), le semi-conducteur doit avoir une bande interdite située entre 1,0 et 1,8 eV^{23,24}. Les semi-conducteurs les plus stables vis-à-vis le phénomène de photocorrosion en milieu aqueux sont ceux possédant une bande interdite relativement grande (>3,0 eV). Par exemple, le TiO_2 , avec sa bande interdite de 3,2 eV, n'absorbe que les photons avec une longueur d'onde inférieure à 388 nm, donc à l'extérieur du domaine visible du spectre solaire. De plus, la bande interdite doit être directe pour faciliter la transition des électrons vers la bande de conduction. Cependant, leur efficacité dans les CPE est faible comme la montre la Figure 1.8. Le semi-conducteur doit aussi présenter un coefficient d'absorption suffisamment élevé pour pouvoir utiliser des films minces. Enfin, une bonne adéquation entre les niveaux d'énergie du semi-conducteur et ceux du couple redox est essentielle pour maximiser le photovoltage et le photocourant de la CPE.

Dans les CPE, les deux types de semi-conducteurs (n et p) peuvent être utilisés, bien que le plus employé soit celui de type n. Un semi-conducteur de type n joue le rôle de photoanode alors qu'un matériau de type p sert de photocathode. Les premiers semi-conducteurs extrinsèques qui ont été utilisés dans les CPE sont des composés binaires à base de cadmium, soit le sulfure de cadmium (CdS), le sélénure de cadmium (CdSe) et le tellure de cadmium (CdTe), ainsi que l'arséniure de gallium (GaAs), tous de type n²⁵. Un grand avantage de ces matériaux est qu'ils peuvent être préparés avec une structure polycristalline, beaucoup moins coûteuse qu'un monocristal. Cependant, Gerischer²⁵ a observé le phénomène de photocorrosion de ces semi-conducteurs en milieu aqueux (ou de corrosion parce que parfois ce phénomène apparaît même dans l'obscurité, bien que plus faiblement). Voici les équations décrivant la photocorrosion (oxydation par des trous photogénérés dans la

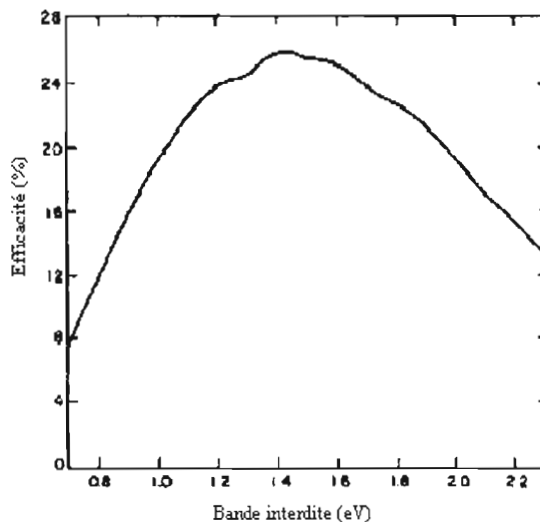
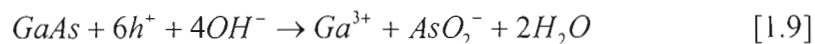
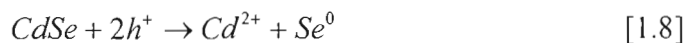


Figure 1.8 Efficacité des piles solaires en fonction de la bande interdite du semi-conducteur employé²⁴.

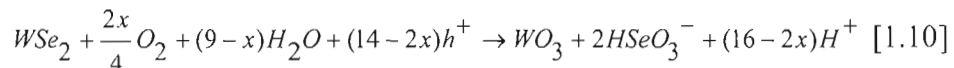
bande de valence du semi-conducteur) de CdS, CdSe et GaAs²⁴ :



Le phénomène de photocorrosion est facile à observer dans le cas de CdS et CdSe à cause de la formation d'une couche résistive de soufre (S^0) et de sélénium (Se^0) élémentaire, respectivement, à la surface de la photoanode. Dans ces deux cas, la formation d'ions Cd^{2+} est suivie de leur dissolution en solution aqueuse, ce qui provoque une diminution rapide de l'efficacité des CPE. Par ailleurs, les semi-conducteurs à base de cadmium sont de plus en plus évités par les équipes de recherche à cause de la forte toxicité du cadmium.

D'autres semi-conducteurs binaires présentent un intérêt pour une utilisation dans les CPE. Par exemple, le séléniure de molybdène (MoSe_2), également de type n, avec une bande interdite de 1,4 eV, peut fonctionner comme photoanode dans des CPE avec différents électrolytes avec un rendement de conversion de l'ordre de 4 à 5 %²⁶. Ces cellules peuvent fonctionner environ neuf mois sans présenter de diminution d'efficacité.

Plusieurs méthodes permettant d'améliorer la stabilité des semi-conducteurs ont été essayées. L'une d'entre elles consiste en la modification de la surface du semi-conducteur par l'absorption chimique de cations métalliques. Par exemple, la modification de GaAs avec des ions Ru^{3+} et Os^{3+} a amélioré de façon significative la caractéristique courant-voltage des cellules²⁷. Pas tous les cations métalliques ont un effet positif sur le fonctionnement des photoanodes. La condition est que ces cations métalliques doivent avoir un état énergétique situé près de la bande de conduction du semi-conducteur. Les idées sur le mécanisme de fonctionnement des cations sont contradictoires: il y a des chercheurs qui soutiennent que ces espèces aident le transfert des trous vers le milieu électrolytique alors que d'autres prétendent que les cations métalliques diminuent la recombinaison des charges photogénérées²⁸. Une méthode très intéressante pour protéger les semi-conducteurs est la photocorrosion dans des conditions contrôlées, méthode appelée "photoetching", qui a comme effet l'élimination des défauts en surface. Par exemple, pour le séléniure de tungstène (WSe_2), de type n, cette réaction de photocorrosion contrôlée est donnée par l'Équation 1.10²⁹ :



Il a été rapporté que l'efficacité de conversion de la cellule de type n- WSe_2 | I^- 1 M, I_3^- 0,5 M | Pt passe de 8,3% à 17,1% après la photocorrosion contrôlée du WSe_2 ^{28, 30}. Une autre méthode employée pour stabiliser la photoanode est de déposer

un film de polymère conducteur à sa surface. Noufi et al.³¹ ont été les premiers à réaliser la stabilisation d'une électrode de GaAs de type n en électrodéposant un film de polypyrrole à sa surface. Bard³² suppose que les films de polypyrrole ou de métal (Au ou Pt) protègent le semi-conducteur en facilitant le déplacement des trous photogénérés vers le milieu électrolytique et en rendant aussi ces surfaces plus hydrophobes.

Les composés ternaires utilisés dans les cellules à jonction p-n sont de plus en plus employés dans les CPE. Parmi cette catégorie, les composés de type chalcopyrite I-III-VI₂, comme CuInSe₂ et CuGaSe₂, présentent un intérêt particulier. Ces matériaux présentent l'avantage que leur type de conductivité et leur concentration en porteurs de charge majoritaires peuvent être modifiés en fonction de la stœchiométrie. Parmi ces matériaux, le disulfure de cuivre et d'indium, appelé aussi CIS, représente un candidat intéressant pour les CPE. En effet, ce semi-conducteur présente une bande interdite directe de l'ordre de 1,5 eV, une valeur qui permet une absorption maximale dans le spectre visible ($\lambda < 827$ nm). De plus, son coefficient d'absorption est relativement élevé ($\sim 10^5$ cm⁻¹), valeur qui permet l'utilisation de films minces (~ 1 μ m) de CuInS₂³³. Un autre avantage important du CuInS₂ est qu'il présente une faible toxicité par rapport aux composantes contenant du cadmium.

Il existe trois structures différentes pour la phase cristalline CuInS₂ : chalcopyrite, sphalerite et zincblende. Les deux premières structures possèdent une maille tétragonale, alors que la troisième est caractérisée par une maille cubique. La structure cristalline de ce matériau dépend de la méthode de préparation employée. Dans la littérature, il existe plusieurs méthodes pour préparer des films de CIS polycristallins dont la déposition chimique³³, l'électrodéposition^{34,35,36} et la pulvérisation au magnétron³⁷. Ces méthodes ne semblent pas affecter le type de semi-conductivité qui est toujours de type p, traduisant un excès de cuivre par rapport à l'indium dans la structure cristalline. Pour obtenir un matériau de type n, un

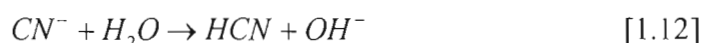
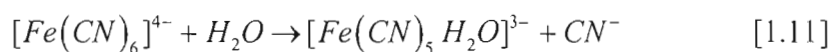
traitement chimique au cyanure de potassium (KCN) devient alors nécessaire (dissolution du cuivre complexé sélectivement par les ions CN^-). De nombreuses équipes de recherche travaillent actuellement sur l'optimisation des méthodes de synthèse, de la stœchiométrie, de la taille des particules, de l'arrangement cristallin et de l'épaisseur des films. Par exemple, dans notre laboratoire, une méthode de synthèse colloïdale originale a été mise au point, ce qui a permis d'obtenir des particules nanocristallines de type n sans avoir recours à une solution aqueuse de KCN^{38,39}.

1.4 Les milieux électrolytiques

Les premiers milieux électrolytiques employés dans les CPE étaient des milieux aqueux avec différents couples redox solubles dans l'eau. Un milieu électrolytique doit respecter quelques conditions importantes avant d'être utilisé dans une CPE : (i) le transfert de charge semi-conducteur/couple redox doit se réaliser facilement afin de diminuer les risques de photocorrosion qui est souvent un processus en compétition; (ii) le matériau semi-conducteur doit être stable vis-à-vis la dissolution chimique et la corrosion électrochimique, en plus de la photocorrosion, en présence du milieu électrolytique; (iii) la décomposition de ce dernier doit être évitée dans les conditions d'opération de la pile; (iv) sa conductivité doit être suffisamment élevée ($>1 \text{ mS cm}^{-1}$) pour ne pas créer de chute ohmique importante qui diminuerait les performances de la pile; et (v) son absorption dans le domaine visible du spectre solaire doit être faible pour ne pas trop réduire l'intensité des photons incidents.

Un des premiers couples redox à avoir été employés dans les CPE est le couple ferrocyanure/ferricyanure, symbolisé $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, préparé à partir de sels de potassium. Il faut rappeler que ce couple redox est réversible (cinétique rapide) à une électrode de platine en milieu aqueux. Licht et Permann⁴⁰ ont obtenu des résultats prometteurs avec une pile solaire de type n-CdSe | $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,25 M,

$K_3Fe(CN)_6$ 0,0125 M, KCN 0,1 M, KOH 0,5 M | Pt. L'ajout de KCN augmente l'efficacité de conversion de 15,6% à 16,4%. Le KCN ajouté augmente aussi la conductivité du milieu électrolytique et diminue sa décomposition²⁸ :



D'autres auteurs ont obtenu des rendements inférieurs, situés entre 12 et 14%, avec le même type de cellule, mais cette fois avec un rapport molaire $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1 : 1 ; la composition de l'électrolyte est donc très importante. Une étude intéressante est l'effet du ligand pour ce couple redox. Licht⁴¹ a changé le ligand $-CN^-$ par $-NH_2$, $-NO_2^-$ et $-NO^+$. Le meilleur photocourant a été obtenu pour le ligand $-CN^-$ lorsque la même configuration de la pile est employée (voir plus haut).

Un autre milieu électrolytique employé dans les CPE est la solution aqueuse polysulfurée de type S^{2-}/S_x^{2-} . Cet électrolyte a été testé avec plusieurs matériaux photosensibles, dont CdS, CdSe, CdTe et CuInS₂^{28,41}. Ce milieu consiste à solubiliser un sulfure métallique (généralement Na₂S ou K₂S) et du soufre élémentaire (S^0) dans de l'eau fortement alcaline. Des chaînes covalentes de type $(-S-S-S-S-)_x^{2-}$ se forment, la polymérisation étant favorisée en milieu basique. De nombreuses études ont été réalisées sur l'influence de la composition de la solution polysulfurée sur l'efficacité des CPE. De bons rendements de conversion (jusqu'à 11%) ont été obtenus avec une CPE de configuration n-CuInSe₂ / Na₂S 1 M, S^0 0,1 M, NaOH 1 M / Pt, quand l'électrolyte est modifié avec des ions Cu^+ 10 mM et In^{3+} 10 mM⁴². Ce rendement est le meilleur obtenu pour le semi-conducteur CuInSe₂ et les auteurs supposent que les ions Cu^+ et In^{3+} remplissent les déficits en ions métalliques à la surface du semi-conducteur favorisant le transfert des trous photogénérés vers le milieu électrolytique.

L'électrolyte «Grätzel» I^-/I_3^- est également employé dans des CPE. Un exemple est la pile $n\text{-WSe}_2 | I^- 1 \text{ M}, I_3^- 0,5 \text{ M} | \text{Pt}^{28,30}$. L'efficacité de conversion de cette cellule est de 17,1% après le traitement de stabilisation du semi-conducteur («photoetching»). Malgré ces rendements élevés, la durée de vie de ces cellules n'est pas satisfaisante. Le problème majeur qui reste à solutionner est la photocorrosion des semi-conducteurs à faible bande interdite, causée par le fort pouvoir solvatant de l'eau qui possède une constante diélectrique très élevée.

Des milieux électrolytique organiques ont remplacé les milieux aqueux dans les CPE grâce à leurs avantages : (i) domaines de stabilité électrochimique plus larges que celle de l'eau qui est de seulement 1,23 V, ce qui permet d'utiliser un plus grand nombre de couples redox pour maximiser la performance de la pile; (ii) énergie de solvation plus faible que celle de l'eau, ce qui réduit de façon significative les problèmes de photocorrosion rencontrés en milieu aqueux; et (iii) bonne solubilité des couples redox, polaires et non polaires, selon le solvant employé. Mais les milieux organiques présentent souvent des désavantages : (i) coût élevé; (ii) purification élevée difficile à réaliser; (iii) toxicité et inflammabilité élevées; et (iv) faible conductivité de leurs solutions. Mais l'avantage majeur qui compense tous les inconvénients est le large domaine de stabilité électrochimique. Par exemple, l'électrolyte HCl 0,1 M dissous dans l'eau présente une plage de stabilité de seulement 1,4 V. Par contre, le perchlorate de lithium (LiClO_4) 0,1 M dans l'acétonitrile a un domaine de stabilité électrochimique de 5,9 V⁴³.

L'utilisation de milieux électrolytiques non-aqueux permet d'utiliser des couples redox insolubles dans l'eau. Un couple redox très prometteur est le couple organique de type thiolate/disulfure. Une étude complexe de plusieurs couples redox de ce type a été réalisée par Liu et al.⁴⁴. Leur étude ont été faite d'un point de vue électrochimique uniquement, sans utilisation dans des piles solaires. Mais ces études préliminaires sont absolument nécessaires pour décider si un certain électrolyte est

assez prometteur pour être par la suite caractérisé dans un dispositif solaire. Les couples redox employés dans le travail de ces chercheurs sont : le disulfure de tétraméthylthiurame (TMTD), le disulfure de tétraéthyluranium (TETD), le phényl-disulfure (PDS), le disulfure d'hydroxyéthyl (HEDS), le disulfure de difluorophényl (FPDS) avec les thiolates de sodium correspondants. Les propriétés étudiées pour chaque couple redox ont été le comportement redox, la stabilité chimique et électrochimique, et la réversibilité chimique et cinétique. Le solvant employé était bien sûr de nature organique, le majeur avantage et la nouveauté de cette recherche. Il était nécessaire parce que la plupart des disulfures organiques ne sont pas solubles dans l'eau, bien que certains thiolates métalliques le soient. Les conclusions de ce travail sont que la réaction générale d'oxydoréduction pour ces couples redox implique 2 électrons (Équation 1.13) et que le processus est chimiquement réversible, mais la cinétique de réaction est lente à une électrode de platine :



Dans l'Équation 1.13, l'espèce disulfure (espèce oxydée) est représentée par RSSR, où R est un radical organique, tandis que RS^- représente le thiolate (espèce réduite).

Des études électrochimiques sur d'autres couples thiolate/disulfure ont été réalisées par l'équipe du professeur Marsan. Cette équipe a été la première à étudier les propriétés de transport de masse d'un couple redox thiolate/disulfure dissous dans une matrice polymérique, un copolymère à base de poly(oxyde d'éthylène), POE : $(CH_2-CH_2-O)_n$, modifié par des groupements méthoxy : OCH_3 . Un couple qui a présenté des perspectives intéressantes est constitué de l'ion 5-mercapto-1-méthyltétrazolate (T^-) et de son disulfure (T_2) (Figure 1.9)⁴⁵.

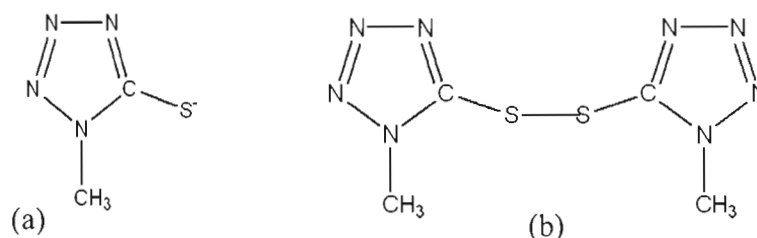


Figure 1.9 Structure du couple redox T^-/T_2 : (a) T^- : ion 5-mercapto-1-méthyltétraolate; (b) T_2 : disulfure.

Un polymère présente plusieurs avantages comme solvant, dont une très faible énergie de solvation par rapport à l'eau, éliminant les problèmes de photocorrosion du semi-conducteur, une très large fenêtre de stabilité électrochimique, l'élimination des risques de fuite d'électrolyte et la possibilité d'employer des couches minces relativement transparentes. Les résultats ont démontré, tel que prévu, que le coefficient de diffusion de l'ion thiolate (D_{T^-}) est plus grand que celui du disulfure de plus grande taille (D_{T_2}) et que les coefficients de diffusion augmentent avec la température⁴⁵. De plus, D_{T^-} diminue lorsque la concentration du sel LiT augmente en raison de l'intensification du phénomène de réticulation des chaînes de polymère.

Des études ultérieures sur le même couple redox (avec cette fois Cs^+ comme contre-ion à la place de Li^+) dissous dans le POE modifié ont permis d'obtenir la composition optimale du milieu électrolytique (surtout en terme de conductivité ionique) : 12 moles du monomère $-CH_2-CH_2-O-$ pour 1 mole de CsT et 0,1 mole de T_2 ⁴⁶. Une cellule photovoltaïque a par la suite été réalisée avec cette composition de l'électrolyte polymère. La CPE de configuration $n-CdSe | (POE \text{ modifié})_{12}-CsT/0,1 T_2 | ITO$ a présenté une efficacité de conversion d'énergie de 0,17% sous une illumination d'une puissance de 100 mW/cm^2 , valeur supérieure à celle obtenue pour une pile de configuration $n-CdSe | (POE \text{ modifié})_{16}-K_2S/3S | ITO$ ⁴⁷. Ce résultat encourageant, quoique très modeste, a été obtenu grâce au potentiel d'oxydoréduction

plus positif du couple redox T/T_2 par rapport à celui du couple S_n^{2-}/S_{n+1}^{2-} , qui mène à un photopotential plus important⁴⁷. Dans le but d'augmenter de façon significative la conductivité du milieu électrolytique non-aqueux qui limite la performance de la pile, sans trop en affecter la stabilité mécanique, un électrolyte gel quasi-transparent a été mis au point dans notre laboratoire. La composition donnant la meilleure conductivité ionique ($7,1 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C) est la suivante : $\text{CsT } 1 \text{ M}/T_2 \text{ } 0,1 \text{ M}$ dissous dans le mélange de solvants diméthylsulfoxyde, DMSO (40% v/v)/diméthylformamide, DMF (60% v/v), cette solution organique étant par la suite incorporée dans du poly (difluorure de vinylidène), PVdF, représentant 24% de la masse du gel⁴⁸.

1.5 La CPE en développement dans notre laboratoire

La CPE présentement en développement dans notre laboratoire (Figure 1.10) constitue un concept original issu d'optimisations continues des trois composantes : semi-conducteur, milieu électrolytique et contre-électrode. Tout d'abord, en raison de ses meilleures propriétés optiques et de sa plus faible toxicité, le matériau semi-conducteur CuInS_2 a remplacé le CdSe de type n initialement employé. Parmi les méthodes de préparation de CuInS_2 étudiées dans notre laboratoire, mentionnons l'électrodéposition potentiostatique³⁵ et galvanostatique³⁶ sur verre conducteur ou sur substrat de molybdène ou de titane, ainsi que la synthèse colloïdale de nanoparticules suivie de la formation de films semi-conducteurs sur un verre conducteur ou un substrat de molybdène^{38, 39}. Seule la méthode colloïdale a permis d'obtenir un semi-conducteur de type n nécessaire pour la technologie que nous développons. De plus, la pureté du matériau est très élevée.

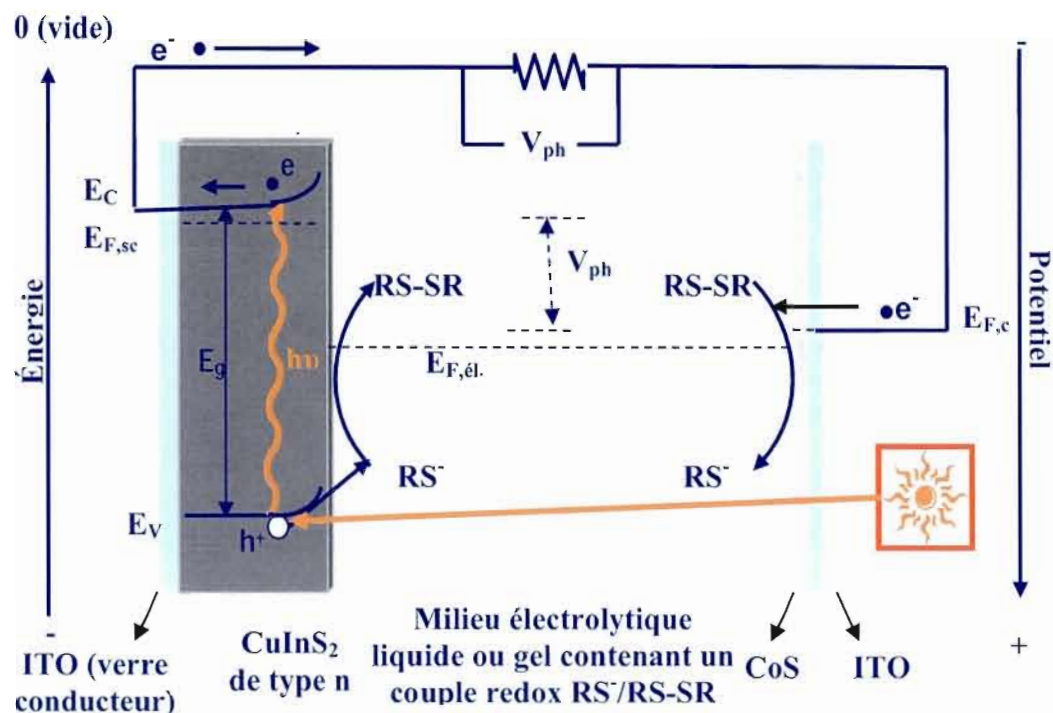


Figure 1.10 Schéma de la CPE développée dans notre laboratoire. RS-SR : forme disulfure du couple redox (la forme oxydée); RS^- : forme thiolate du couple redox (la forme réduite). Les autres paramètres ont été définis à la Figure 1.5.

La grande majorité des couples redox étudiés dans notre laboratoire comportent un anion thiolate (RS^-) comme espèce réduite et le disulfure correspondant (RS-SR) comme espèce oxydée. Outre le couple T^-/T_2 présenté à la Figure 1.9, plusieurs thiolates de potassium et leur disulfure ont été synthétisés et caractérisés^{49,50}. Différents types de noyaux insaturés et/ou aromatiques comportant différents groupes fonctionnels ont été étudiés. Il s'agit surtout de couples redox $RS^-K^+/RS-SR$ dérivés de cycles à 6 membres (mercaptobenzène, 2-mercaptopyridine et 2-mercaptopyrimidine) et à 5 membres (principalement des dérivés 2-mercapto-1,3,4-thiadiazole substitués en position 5). Ces couples redox ont été solubilisés dans le mélange DMSO/DMF (40% : 60% v/v) contenant le sel support perchlorate de tétra-

n-butylammonium (TBAP), ou dans le liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI). Ce liquide ionique possède les grands avantages suivants : (i) liquide à 20°C; (ii) très stable thermiquement (très faible pression de vapeur) et chimiquement; (iii) très conducteur (ne nécessite pas l'ajout de sel support) et (iv) stable électrochimiquement sur environ 4 V. Il a été démontré que les couples redox dérivés des cycles à 5 membres donnent les meilleures propriétés électrochimiques peu importe le solvant employé⁴⁹.

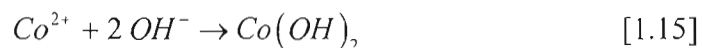
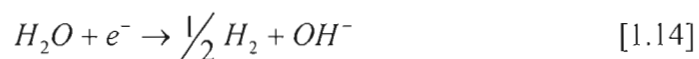
Dans notre laboratoire, d'autres couples redox ont été investigués, comme des thiourées linéaires et cycliques et leur disulfure, dissous dans le mélange équimolaire éthylène carbonate-diméthyle carbonate (EC-DMC) contenant le sel support TBAP, ou le liquide ionique EMITFSI^{51,52}. Les résultats montrent que les dérivés cycliques sont plus prometteurs que les molécules linéaires pour une application dans une CPE.

La première contre-électrode (cathode) utilisée dans la pile que nous développons était un verre conducteur (ITO)⁴⁷. Ce matériau a été choisi parce qu'il présente une bonne conductivité ainsi qu'une bonne transparence dans le domaine visible du spectre solaire (~85%), propriété essentielle car l'illumination du dispositif est réalisée du côté de la cathode (Figure 1.10). Ce matériau présente cependant un grand désavantage: la cinétique de transfert électronique est très lente, ce qui limite la performance de la pile. Une modification de la surface du verre conducteur était donc nécessaire, avec un matériau pouvant faciliter la réaction de réduction des disulfures organiques employés dans notre pile. Un matériau qui catalyse cette réaction est le platine. L'utilisation d'un film de platine, même très mince, à la surface du verre conducteur, amène cependant un problème de coût et de perte de transparence.

Hodes et al.⁵³ rapporte que quelques sulfures métalliques, surtout les sulfures de cobalt (CoS), de cuivre (CuS) et de plomb (PbS), peuvent catalyser la réduction de polysulfures inorganiques, S_n^{2-} , en milieu aqueux, mieux que le platine platinisé et

que le carbone. En termes de stabilité, le meilleur catalyseur est le CoS. Le CoS devient ainsi d'un grand intérêt parce qu'il pourrait aussi catalyser les disulfures organiques employés dans notre pile.

Une nouvelle méthode de préparation de films minces de CoS a été mise au point dans notre laboratoire, ce qui a mené à l'obtention d'un brevet⁵⁴. Le défi était de réussir à déposer une couche quasi-transparente et homogène sur un verre conducteur. La formation des films de CoS s'effectue en deux étapes. La première consiste en l'électrodéposition galvanostatique d'une couche mince d'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$, à partir d'une solution aqueuse à pH neutre contenant du CoSO_4 ainsi que le sel support NaCl . La contre-électrode est une feuille de cobalt métallique et la déposition est réalisée à une densité de courant de 20 mA/cm^2 . Le mécanisme de formation de la couche de $\text{Co}(\text{OH})_2$ implique la réduction de l'eau à la surface du verre conducteur (Équation 1.14) et les ions Co^{2+} provenant de la solution de CoSO_4 qui réagissent avec les ions OH^- (Équation 1.15) :



La deuxième étape consiste en la conversion chimique de la couche de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en CoS à l'aide d'une solution aqueuse contenant Na_2S 1 M, S 1 M et KOH jusqu'à pH 13. Pour ce faire, les électrodes ITO- $\text{Co}(\text{OH})_2$ sont immergées pendant 15 minutes dans cette solution. Finalement, l'électrode est lavée à l'eau nanopure et gardée sous vide. Le temps de déposition de la couche de $\text{Co}(\text{OH})_2$ détermine l'épaisseur du film de CoS. Pour une déposition d'une seconde, de cinq secondes et de soixante secondes, les électrodes sont respectivement quasi-transparentes (90% T), semi-transparentes (60% T) et opaques; T représente la transmittance. Les électrodes obtenues confirment les attentes, en ce sens que la catalyse de réduction des

disulfures organiques est beaucoup améliorée par rapport au platine ou au carbone vitreux.

Cette méthode de préparation des films de CoS a été modifiée lorsqu'un plastique conducteur (ITO) était employé comme substrat à la place d'un verre conducteur. Peu importe la nature chimique du plastique et sa résistivité de surface (8, 40 ou 60 Ω/\square), la qualité des films n'est pas très grande. Mentionnons qu'un substrat de plastique permet la fabrication de piles solaires flexibles. Dans le but de réduire le temps de préparation ainsi que le coût des électrodes ITO-CoS, une méthode en une seule étape serait très avantageuse. Cette nouvelle méthode devra cependant donner des électrodes quasi-transparentes hautement catalytiques pour la réduction des disulfures organiques employés dans la pile solaire que nous développons.

1.6 Les objectifs de ce travail

Les objectifs principaux de ce projet de recherche sont : (i) mettre au point une nouvelle méthode de préparation de films minces de CoS en une seule étape, et (ii) réaliser la déposition sur un plastique conducteur afin de pouvoir fabriquer ultérieurement des CPE flexibles. Comme mentionné précédemment, la nouvelle méthode devra permettre d'obtenir des électrodes quasi-transparentes et très catalytiques pour la réduction des disulfures organiques utilisés comme espèces oxydées dans la CPE. De plus, la stabilité mécanique et électrochimique des électrodes devra être excellente. Les paramètres de préparation seront optimisés par : (i) l'analyse de la composition chimique de volume et de surface du film formé; (ii) l'étude de ses propriétés cristallographiques et morphologiques; (iii) l'étude de ses propriétés électrocatalytiques pour la réduction des espèces disulfures T_2 , et (iv) l'évaluation de sa stabilité électrochimique et mécanique.

Trois méthodes de préparation des films de CoS ont été étudiées : une méthode de déposition chimique tirée de la littérature, mais adaptée pour un substrat de

plastique conducteur, et deux nouvelles méthodes par électrodéposition sur un verre ou un plastique conducteur, la différence principale résidant dans la source d'ions Co^{2+} et S^{2-} . Les méthodes seront comparées entre elles et avec la méthode brevetée.

CHAPITRE II

Matériel et Méthodes

2.1 Préparation des électrodes de CoS

2.1.1 Méthode brevetée

Cette méthode de synthèse de films de CoS sur un substrat conducteur a fait l'objet d'un dépôt de brevet qui a été accordé au Canada⁵⁴. Les examens pour l'obtention d'un brevet international se poursuivent aux États-Unis et en Europe. Dans le cadre de ce projet de maîtrise, des électrodes préparées par cette méthode ont été utilisées dans le but de les comparer avec celles obtenues par les méthodes développées dans ce travail. Comme il a déjà été mentionné dans le premier chapitre, la première étape consiste en l'électrodéposition galvanostatique d'une couche de $\text{Co}(\text{OH})_2$ à la surface du substrat conducteur (Équation 1.14 et Équation 1.15) dans une solution aqueuse neutre contenant des ions Co^{2+} . Cette solution contient 20 g/L de sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), du chlorure de sodium (NaCl, A.C.S., Anachemia) 1,5 M comme sel support ainsi que 160 μL du tampon NH_4Cl (1,6875 g, Sigma Aldrich)/ NH_4OH (3,575 g, Sigma Aldrich).

L'électrodéposition est réalisée à partir de 40 mL de solution, à l'aide d'une cellule électrochimique à deux électrodes, avec un substrat d' $\text{ITO}_{\text{verre}}$ ($8\Omega/\square$, Art McCormock, 1 cm^2) comme électrode de travail et une feuille de cobalt (Sigma Aldrich 99,9%, 8 cm^2) comme contre-électrode. La densité de courant utilisée est de 20 mA/cm^2 et l'électrodéposition a été réalisée pendant quatre-vingt-dix secondes. Un temps de déposition trop long rend le dépôt mécaniquement instable. La deuxième

étape de cette méthode sert à convertir la couche de Co(OH)_2 en CoS par trempage du dépôt dans une solution polysulfurée. Cette solution contient de l'hydroxyde de potassium (KOH , 85%, EMD) 1 M, du sulfure de sodium nanohydraté ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) 1 M et du soufre élémentaire (S , Sigma Aldrich) 1 M. Le pH de cette solution est ~ 13 . Après un trempage d'environ 30 minutes, l'électrode est lavée avec de l'eau nanopure, séchée sous vide puis entreposée également sous vide.

2.1.2 Méthode de déposition chimique

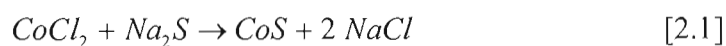
Un des premières étapes dans ce projet de recherche a été la modification de la méthode brevetée pour réaliser la déposition de la couche de CoS sur un substrat de plastique conducteur ($\text{ITO}_{\text{plastique}}$). Pour un substrat avec une résistivité de surface de l'ordre de $10\ \Omega/\square$ (gracieuseté de la compagnie Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd), la densité de courant appliquée a été optimisée à $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$. La couche de Co(OH)_2 ainsi obtenue est très adhérente, mais ce film se décolle facilement lors la conversion chimique en CoS . En fait, c'est plutôt le film mince d'ITO qui se décolle de la surface du polymère, entraînant avec lui la couche de Co(OH)_2 . Malgré une modification de la solution d'électrodéposition et du pH de la solution de conversion (avec des produits organiques moins corrosifs que KOH , comme la pyridine et l'imidazole), le film ne résiste pas. Pour contrer ce problème, nous avons choisi d'optimiser une méthode de déposition chimique décrite par Yu et al.⁵⁵.

Dans leur étude, ces auteurs ont utilisé un verre conducteur ($\text{ITO}_{\text{verre}}$) comme substrat. La déposition du CoS est réalisée en immergeant le substrat dans une solution contenant une source d'ions Co^{2+} (CoCl_2) à laquelle est par la suite ajoutée une source d'ions S^{2-} (Na_2S).

Avant de faire la déposition, des substrats d' $\text{ITO}_{\text{verre}}$ ($8\ \Omega/\square$, Art McCormack) ou d' $\text{ITO}_{\text{plastique}}$ ($40\ \Omega/\square$, Sheldahl) d'une superficie de $1\ \text{cm}^2$ ($0,5\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$) ont été préparés. Les premiers ont été nettoyés à l'eau savonneuse, puis asséchés à l'acétone

(HPLC, OmniSolv). Par la suite, ils ont été trempés pendant une dizaine de minutes dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2 , A.C.S., Anachemia), placés dans un bain à ultrasons pour enlever toute trace de graisse, puis à nouveau rincés avec de l'acétone. Les substrats d'ITO_{plastique} ont été nettoyés à l'acétone seulement pour éviter d'endommager la surface d'ITO.

Pour la déposition chimique de CoS, deux solutions aqueuses ont été préparées. La première est une solution de chlorure de cobalt hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) 0,001 M et la deuxième est une solution de sulfure de sodium nanohydraté ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) 0,05 M. Dans 200 mL de solution de chlorure de cobalt à 60°C les substrats conducteurs ont été introduits verticalement. La solution a été agitée à l'aide d'un agitateur magnétique à vitesse moyenne. La solution de sulfure de sodium (5 mL) a ensuite été ajoutée à raison d'une goutte par minute à l'aide d'une burette. La solution de déposition devient de plus en plus noire durant l'ajout de la solution de Na_2S . Le mécanisme de formation de CoS est simple et décrit par la réaction illustrée par l'Équation 2.1 :



Après 2 h, les substrats recouverts de CoS ont été séchés sous vide à une température de 80°C pendant trois heures, puis entreposés sous vide. La poudre résiduelle a été collectée, puis caractérisée par diffraction des rayons X.

2.1.3 Méthode d'électrodéposition à base de thiourée

Le sulfure de cobalt est un semi-conducteur possédant une bande interdite de 0,9 eV et ce composé peut être utilisé comme matériau d'électrode dans les piles au lithium⁵⁶ ou comme supercapaciteur⁵⁷. Son utilisation dans divers domaines explique l'existence dans la littérature de plusieurs méthodes de synthèse, comme celle de Yu et al.⁵⁵. Une autre méthode de déposition chimique du CoS est celle de Eze et

Okeke⁵⁸, mais leurs résultats ne sont pas assez concluants; dans ce cas, la source de soufre utilisée est la thiourée. Par ailleurs, une méthode intéressante d'électrodéposition du Ti_xS_y , majoritairement TiS_2 , décrite par l'équipe de Lokhande⁵⁹, utilise la même source de soufre.

Une première méthode d'électrodéposition de CoS en une seule étape a été mise au point dans notre laboratoire à partir de la méthode de Lokhande et al.⁵⁹. Utilisant la même source de soufre, la thiourée (CH_4N_2S , Sigma-Aldrich), tous les paramètres de déposition ont été optimisés. La source de cobalt était le chlorure de cobalt hexahydraté ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$). Le pH de la solution aqueuse a été ajusté à 10 avec de l'hydroxyde d'ammonium 30% (NH_4OH , Sigma-Aldrich). La déposition électrochimique a été réalisée dans un bécher contenant 40 mL de solution et trois électrodes : une électrode de travail (ITO_{verre} ou $ITO_{plastique}$ de dimensions $0,5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$), une électrode de référence Ag/AgCl, NaCl 3 M (Bioanalytical Systems, Inc., $E = 0,208 \text{ V}$ vs E.N.H.) et une électrode auxiliaire de platine (grille, Alfa Aesar, 99,9%, de dimensions $1 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm}$) (Figure 2.1). Les substrats conducteurs ont été nettoyés comme pour la méthode précédente. La grille de platine a été nettoyée en la passant dans une flamme pour deux ou trois minutes.

Un paramètre important pour une électrodéposition est le potentiel ou la densité de courant de déposition. Pour optimiser le potentiel de déposition, un balayage cathodique de potentiel a d'abord été réalisé à une vitesse de 5 mV/s , entre 0 V et $-2,0 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Pour chaque substrat, le potentiel de déposition a été optimisé. Suite à cette étude préliminaire, plusieurs électrodes ont été préparées à un potentiel de déposition compris entre $-0,80 \text{ V}$ et $-1,40 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, puis les électrodes ont été testées par voltampérométrie cyclique pour évaluer leur activité électrocatalytique (voir sections 2.3.3 et 2.3.4). L'électrode qui présente la meilleure catalyse a probablement été préparée au potentiel le plus favorable pour la déposition du CoS. Une fois le potentiel optimisé, la densité de courant appliquée peut être ajustée pour

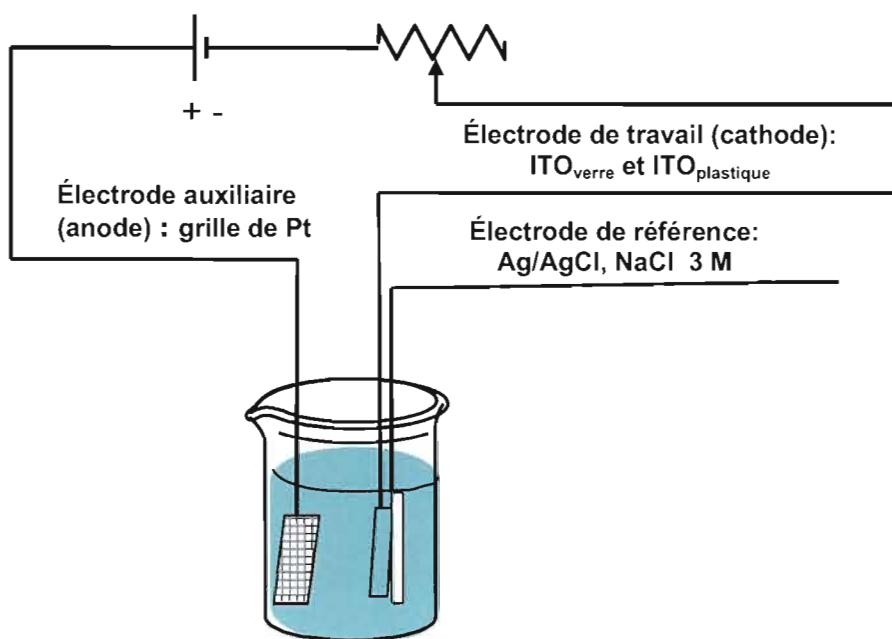


Figure 2.1 Schéma de la cellule d'électrodéposition pour la méthode à base de thiourée.

correspondre à ce potentiel, afin d'éviter l'utilisation de l'électrode de référence. Les potentiels et les courants de déposition ont été appliqués au système à l'aide d'un multipotentiostat (Solartron, modèle 1470) et des logiciels d'acquisition et d'analyse CorrWare2 et CorrView2 (Scribners Associates, version 2,80c).

Une large fenêtre de concentrations pour les sources de cobalt et de soufre a été essayée, afin de trouver les conditions optimales de déposition. Des concentrations variées de CoCl_2 (entre 4 et 10 mM) et de thiourée (entre 10 et 300 mM) ont été employées. Pour chaque concentration, une électrode a été préparée et testée par voltampérométrie cyclique pour étudier son activité électrocatalytique. Les voltampérogrammes cycliques ont par la suite été comparés pour choisir l'électrode correspondant aux concentrations optimales de CoCl_2 et de thiourée. Le temps de déposition a également été optimisé après l'optimisation du potentiel d'électrodéposition et des concentrations. Nous avons varié ce temps entre 10 et 60

minutes. Toutes les électrodes fraîchement préparées ont été lavées à l'eau nanopure pendant une minute, séchées à l'air et entreposées dans un dessiccateur sous vide.

Le mécanisme de réaction proposé par Lokhande et al.⁵⁹ en est un à deux étapes. Lors de la première étape, qui est chimique, la thiourée libère l'anion S^{2-} en milieu basique. Ce mécanisme est rencontré dans d'autres publications^{60,61}. Cette réaction est donnée par l'Équation 2.2 :



Il faut préciser que dans la publication de Lokhande et al.⁵⁹, les équations chimiques ne sont pas balancées du point de vue des charges et des atomes. La deuxième étape de ce mécanisme serait une étape électrochimique, avec un excès d'électrons induits à la surface de l'électrode de travail (cathode) qui facilite probablement l'interaction entre les ions Co^{2+} et S^{2-} . Ce mécanisme de déposition n'a pas été étudié en profondeur dans ce projet, n'étant pas l'un des objectifs à atteindre.

2.1.4 Méthode d'électrodéposition de CoS à base de thiosulfate de sodium

Dans le but d'améliorer les propriétés de l'électrode ITO–CoS, une autre méthode d'électrodéposition a été développée dans notre laboratoire. L'idée de cette méthode provient d'un autre travail issu du même laboratoire qui consistait à optimiser l'électrodéposition du semi-conducteur $CuInS_2$ ^{35,36}. Une nouvelle méthode d'électrodéposition du CoS a ainsi été mise au point, à notre connaissance jamais mentionnée dans la littérature.

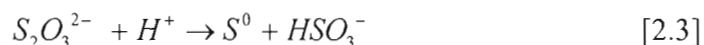
Dans cette méthode, les sources de cobalt et de soufre sont respectivement le sulfate de cobalt hexahydraté ($CoSO_4 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich) et le thiosulfate de sodium pentahydraté ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, Anachemia, 99,5%). L'optimisation des paramètres de déposition a été faite comme pour la méthode précédente: des

électrodes ont été préparées dans diverses conditions puis leurs activités électrocatalytiques ont été comparées. Les paramètres optimisés ont été le potentiel de déposition, la concentration des sources de cobalt et de soufre, le temps de déposition et la température de recuit des électrodes.

Le pH de la solution aqueuse a été modifié en deux étapes : avec de l'acide sulfurique 1,8 M jusqu'à pH 2 et ensuite avec une solution d'acide tartrique 0,9 M ($\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$, Anachemia, 99%) jusqu'à pH 1,5³⁶. L'acide tartrique joue deux rôles, celui de tampon acide et celui d'agent complexant pour les ions métalliques. Ce dernier rôle est très important parce que cela empêche la déposition du cobalt métallique. Une publication qui décrit l'électrodéposition du CdS avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ indique l'utilisation de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) comme agent complexant⁶¹, mais dans le cas du Co^{2+} ce complexant n'est pas efficace tel que nous l'avons constaté.

L'électrodéposition a été réalisée dans un bécher qui contient 40 mL de solution et les trois électrodes suivantes : l'électrode de travail est un substrat d' $\text{ITO}_{\text{verre}}$ ou d' $\text{ITO}_{\text{plastique}}$ (0,5 cm × 2 cm), l'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl, NaCl 3 M, et l'électrode auxiliaire est une feuille de platine d'une superficie de 7,5 cm² (Sigma-Aldrich, 99,9%). Le nettoyage du platine a été fait par polissage à l'aide d'une pâte à diamant (Buehler) puis d'alumine (Buehler), suivi d'un passage aux ultrasons dans de l'eau nanopure pendant 10 minutes. La solution a été agitée continuellement pendant l'électrodéposition à l'aide d'une plaque agitatrice. Le schéma de la cellule d'électrodéposition pour cette méthode est très semblable à celui présenté à la Figure 2.1.

En milieu acide, le thiosulfate de sodium libère le soufre élémentaire colloïdal :



Ce colloïde représente la source de soufre nécessaire pour l'électrodéposition de plusieurs sulfures métalliques parce que la dimension des molécules de soufre colloïdal facilite leur réduction électrochimique :



L'anion sulfure qui se forme à la surface du substrat conducteur réagit avec une espèce cationique de la solution d'électrodéposition, en l'occurrence le cation Co^{2+} (Équation 2.5). Cette méthode de déposition du CoS n'a pas été rapportée dans la littérature, mais les résultats obtenus le confirment.



Cette méthode permet d'obtenir une couche très mince et quasi-transparente de CoS à la surface du substrat ITO, ce qui est nécessaire pour une utilisation dans une pile solaire. Tel que mentionné précédemment, les principaux paramètres de déposition ont été optimisés. Ainsi, le potentiel de déposition a été varié entre -1,0 V et -1,8 V vs Ag/AgCl. Des concentrations en $CoSO_4$ comprises entre 5 et 25 mM, et en $Na_2S_2O_3$ comprises entre 10 et 300 mM ont été employées. Les domaines des potentiels et des concentrations ont été choisis pour obtenir la valeur optimale au milieu de chaque domaine. La présence d'un agent tensioactif pour stabiliser le soufre colloïdal a été étudiée. Le Triton X-100, un détergent non-ionique, utilisé en faible concentration (2 gouttes par 40 mL de solution d'électrodéposition) a été le plus efficace. La présence d'un agent tensioactif est considérée nécessaire étant donné que le soufre précipite après dix minutes d'acidification pour des concentrations en $Na_2S_2O_3$ plus grandes que 10 mM. Grâce à sa structure moléculaire (Figure 2.2), le Triton X-100 est soluble dans l'eau et permet de stabiliser pendant longtemps des suspensions de petites particules, même en faible concentration⁶².

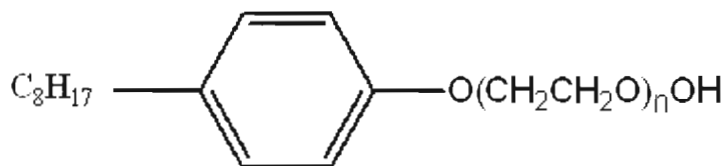


Figure 2.2 Structure du Triton X-100, avec $n = 9$ ou 10^{62} .

Un autre paramètre qui doit être optimisé est le temps de déposition. L'avantage de l'électrodéposition est que l'épaisseur de la couche déposée peut être contrôlée par le temps de déposition. Pour cette méthode, une large fenêtre de temps a été employée, entre 1 et 10 minutes. Même si leur transmittance était pratiquement nulle, les électrodes préparées pendant plus de 3 minutes ont permis des analyses supplémentaires du dépôt, comme la diffraction des rayons X. Les électrodes fraîchement préparées ont été lavées par trempage dans de l'eau nanopure durant une minute. Elles ont ensuite été entreposées dans un dessiccateur sous vide jusqu'au moment des analyses. Des recuits à 200°C et 350°C, sous vide pendant 2 h, ont été ensuite réalisés avec un four tubulaire (Lindberg/Blue M, modèle TF55035A).

2.2 Caractérisation physico-chimique des électrodes ITO-CoS

2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour déterminer le mode d'arrangement des atomes dans différentes structures cristallines ainsi que la taille des cristallites. À l'état solide, les atomes peuvent s'organiser en plans réticulaires avec une certaine distance entre eux. Ces plans sont généralement caractérisés par trois valeurs appelées indices de Miller et notés $h k l$. Lorsque l'arrangement atomique est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde, il va réémettre des photons avec la même longueur d'onde. Si le faisceau incident fait avec le plan réticulaire un angle noté θ , la mesure des photons diffractés se fait à un angle 2θ , comme illustré à la Figure 2.3. La théorie de la

diffraction des rayons X a été élaborée de façon concomitante par W.L. Bragg et G. Wulff, qui ont comprimé leurs découvertes dans la relation suivante :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad [2.6]$$

où n est un nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion, λ est la longueur d'onde des rayons X et d_{hkl} est la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans identiques des atomes.

Le résultat d'une analyse DRX est illustré dans un diffractogramme, qui est la représentation bidimensionnelle des intensités des pics de diffraction en fonction des angles 2θ . Chaque plan réticulaire pour lequel le phénomène de diffraction a lieu est représenté par un pic de diffraction sur le diffractogramme, comme le montre la Figure 2.3. Chaque pic est défini par les indices de Miller du plan correspondant. Les diffractogrammes enregistrés peuvent être comparés avec les données du Joint Committee on Powder Diffraction Standards of the International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD). Dans cette base de données internationale, à chaque structure cristalline d'un composé chimique donné correspond une fiche avec tous les plans réticulaires ($h k l$) et leurs positions (2θ).

Dans ce travail, les analyses DRX ont été effectuées en employant deux appareils différents. Pour la méthode de déposition chimique (section 2.1.2), les analyses ont été effectuées sur des poudres (commerciale et obtenue par cette méthode), à l'aide d'un diffractomètre Siemens, modèle D-5000, utilisant une cathode de cobalt ($\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 5° et 103° à une vitesse de balayage de $1,92^\circ/\text{min}$. Pour la méthode d'électrodéposition à base de thiosulfate de sodium (section 2.1.4), les analyses ont été effectuées sur des dépôts préparés dans différentes conditions sur un substrat d'ITO_{verre} (ainsi que sur le substrat non recouvert); un diffractomètre Bruker, modèle D8 Avance a été employé.

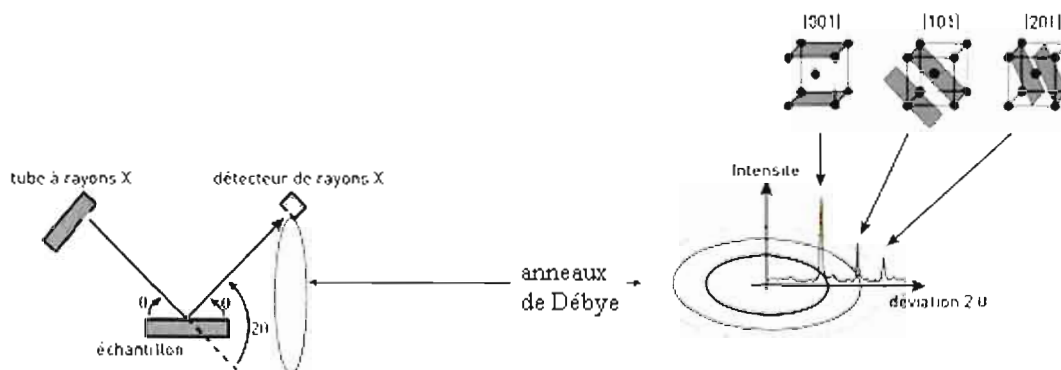


Figure 2.3 Schéma du principe de la diffraction des rayons X ⁶³.

L'appareil utilise une cathode de cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) comme source de rayons X et les diffractogrammes ont été enregistrés entre 20° et 70° , avec un angle d'incidence de 2° et à une vitesse de balayage de $0,07^\circ/\text{min}$. Pour l'analyse des diffractogrammes, le logiciel Eva de la compagnie Bruker a été utilisé dans les deux cas.

2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet d'observer la morphologie des films préparés en explorant leur surface avec un faisceau d'électrons accélérés. Cette technique est utilisée dans une large gamme de domaines scientifiques: chimie, science des matériaux, géologie, biologie ou encore physique, parce que la surface des solides est fortement liée à leurs propriétés. Dès que la surface d'un solide est bombardée par un faisceau d'électrons, plusieurs types de signaux sont produits à ce niveau (Figure 2.4).

Les principaux types d'électrons produits après l'impact sont les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger, les électrons transmis, la cathodoluminescence et les rayons X. La différence entre ces types d'électrons est liée à leurs énergies. Les électrons émis présentant un intérêt pour la MEB sont les

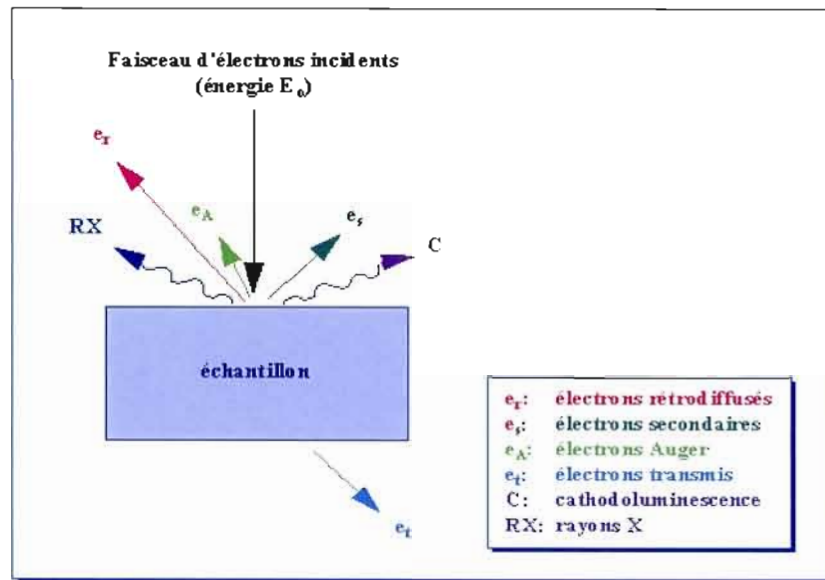


Figure 2.4 Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide⁶⁴.

électrons secondaires. Ces derniers sont produits en même temps que les électrons rétrodiffusés. Le nombre d'électrons secondaires représente en général la moitié des électrons rétrodiffusés. Ces électrons secondaires sont issus des interactions entre le faisceau incident et les électrons faiblement liés de la bande de conduction du matériau. Cet effet conduit à l'éjection de ces derniers électrons dont l'énergie est de quelques eV. Les électrons secondaires sont produits dans une épaisseur de l'échantillon variant de 50 à 500 Å et leur faisceau est plus large en diamètre que le faisceau incident⁶⁵.

Les analyses MEB réalisées dans ce projet ont été effectuées sur les films préparés par les trois méthodes avec deux types d'instruments. Le premier appareil utilisé est un HITACHI S-4300SE/N, qui fonctionne à pression variable entre 10 et 1000 Pa, avec une tension d'accélération de jusqu'à 30 kV. La plage d'amplification de l'appareil est de 20 à 500 000 x. Le deuxième appareil utilisé est un Jeol JSM-6300F, qui a une plage de tension d'accélération de 0,5 à 30 kV et une plage d'amplification située entre 10 et 50 000 x.

2.2.3 Spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDX)

La spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDX) est possible grâce à l'émission des rayons X lors du bombardement électronique d'un matériau (Figure 2.4). Lorsque les électrons placés sur des niveaux d'énergie inférieurs sont enlevés, les électrons du même atome situés sur des niveaux énergétiques supérieurs vont prendre la place des premiers, libérant une quantité d'énergie qui correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux. Cette énergie est émise sous la forme de rayons X (Figure 2.4) et chaque atome possède une émission caractéristique des rayons X. La quantification de l'échantillon devient ainsi possible. Le spectre EDX présente des pics pour chaque espèce atomique qui constitue le matériau analysé et l'intégration d'un pic donne le pourcentage atomique.

Les analyses EDX ont été effectuées avec le MEB HITACHI S-4300SE/N, qui est muni d'un détecteur de rayons X. L'aspect semi-quantitatif de cette analyse présente des inconvénients: elle donne seulement un pourcentage atomique des éléments constitutifs sans offrir d'informations sur l'état d'oxydation des éléments ou sur les liaisons chimiques existantes. Pour mieux comprendre la composition de surface des films préparés, une autre technique d'analyse qualitative et quantitative a été employée: la spectroscopie du photoélectron X (XPS).

2.2.4 Spectroscopie du photoélectron X (XPS)

La spectroscopie du photoélectron X est une technique de caractérisation des surfaces dont la profondeur d'analyse est comprise entre 1 et 10 nm, tandis que la surface analysée peut varier de quelques μm^2 à quelques mm^2 . Pour cette méthode d'analyse, l'échantillon est bombardé sous vide avec des rayons X monochromatiques mous (1,5 kV). Il y a différentes sources de rayons X utilisées pour l'XPS, les plus utilisées étant l'aluminium et le magnésium. Le résultat de cette irradiation est l'éjection d'électrons provenant des couches moins énergétiques des atomes

constituants (situés dans les couches internes K, L, M, N). L'énergie de liaison (E_L) de ces électrons éjectés représente la différence entre l'énergie totale de l'atome à son état final (E_F) et de l'ion à son état initial (E_I), égale à la différence entre l'énergie de la source des rayons X ($h\nu$) et l'énergie cinétique (E_C) des électrons éjectés à laquelle on doit soustraire la fonction de travail du spectromètre (E_W) :

$$E_L = E_F - E_I = h\nu - E_C - E_W \quad [2.7]$$

Cette fonction de travail est un facteur qui corrige pour l'environnement électrostatique dans lequel les électrons sont formés et mesurés⁶⁵.

L'énergie de liaison est le paramètre qui est utilisé pour la construction des spectres XPS. Comme chaque espèce atomique a une structure électronique qui lui est propre, la position du pic XPS permet d'identifier les éléments présents dans un échantillon. Un atome peut présenter plusieurs pics (niveaux d'énergie correspondant à différentes orbitales : s, p, d, f). La position de ces pics permet aussi d'étudier la nature des liaisons chimiques entre les éléments, en fonction de leurs déplacements. L'évaluation quantitative de cette technique consiste à mesurer les aires relatives des pics XPS présents et de les diviser par le facteur de sensibilité des éléments correspondants (composition atomique en surface). Il s'agit d'une méthode semi-quantitative, parce que l'analyse est faite uniquement à la surface du matériau et pas dans tout le volume de l'échantillon. Les appareils de dernière génération permettent d'identifier des éléments présents dans une concentration relative inférieure à 0,1% atomique. Tous les éléments, sauf l'hydrogène, peuvent être détectés par cette technique⁶⁶.

La théorie de cette technique d'analyse est beaucoup plus complexe que celle présentée dans cette section. Afin d'éviter l'interprétation erronée des résultats, il faut utiliser des tableaux de données et des exemples de spectres XPS que l'on trouve

dans la littérature pour une large gamme de composés chimiques pouvant contenir les atomes retrouvés en surface du matériau analysé⁶⁷.

Dans ce travail, les mesures XPS ont été réalisées sur les films déposés sur un substrat d'ITO_{vrrc} afin de connaître la composition en surface et ainsi mieux interpréter leur comportement électrocatalytique. L'appareil utilisé est un spectromètre VG Escalab 200iXL équipé d'un analyseur hémisphérique et d'une source de rayons X d'aluminium de 1486,7 eV. Tous les éléments chimiques présents à la surface des films apparaissent dans les spectres XPS, mais seuls les pics des espèces d'intérêt (Co 2p, S 2p, O 1s, Na 1s et Sn 3d) ont été analysés.

Le logiciel utilisé pour l'interprétation des spectres a été CasaXPS. La référence pour tous les spectres a été l'orbitale 1s du carbone, dont l'énergie est fixée à 284,7 eV. Les données brutes ont été traitées par soustraction d'une ligne de base et une fonction mixte Gaussienne/Laurentzienne (30% :70%) a été appliquée pour la déconvolution des pics.

2.3 Caractérisation électrochimique des électrodes préparées

2.3.1 Voltampérométrie cyclique

Les origines de la méthode appelée voltampérométrie cyclique se trouvent dans la méthode inventée par Jaroslav Heyrovsky (1922). Cette méthode, appelée polarographie, implique l'observation d'un courant à la formation d'une goutte de mercure métallique pendant que le potentiel est varié vers des valeurs plus positives ou négatives. Aujourd'hui, la voltampérométrie cyclique est probablement la technique électroanalytique la plus importante pour les études des espèces électroactives. Cette technique n'est pas utilisée uniquement pour étudier le comportement d'une espèce redox en solution, mais aussi pour analyser la surface d'une électrode. Kissinger et Heineman⁶⁸ définissent la voltampérométrie cyclique

comme la mesure du courant (i) résultant d'un balayage de potentiel (E) à une électrode de travail immergée dans un milieu électrolytique. Le potentiel appliqué est contrôlé par rapport à une électrode de référence (dont le potentiel est constant) tandis que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire. Donc, trois électrodes sont généralement nécessaires pour réaliser cette technique. Une autre définition de cette technique est donnée par Evans et al.⁶⁹ qui considèrent que la voltampérométrie cyclique est une méthode simple et directe pour mesurer le potentiel d'une demi-réaction quand les deux formes (oxydée et réduite) sont stables pendant le temps nécessaire à obtenir le voltampérogramme cyclique (la courbe courant– potentiel).

Dans le cas de la voltampérométrie cyclique, le signal d'excitation a une forme triangulaire, qui varie entre deux potentiels fixes. Un exemple est présenté à la Figure 2.5, où le potentiel est appliqué entre les limites +0,8 V et -0,2 V, valeurs mesurées par rapport à l'électrode de calomel saturé (E.C.S.)⁶⁸. Un ou plusieurs cycles peuvent être effectués (dans le cas de la Figure 2.5, deux cycles ont été tracés). Un paramètre important est la vitesse de balayage, qui représente la variation du potentiel avec le temps, habituellement exprimée en millivolts par seconde. Le voltampérogramme cyclique est obtenu en mesurant le courant obtenu (la réponse) en fonction du potentiel appliqué. Un exemple typique de voltampérogramme cyclique est présenté à la Figure 2.6⁶⁸. Ce voltampérogramme cyclique est réalisé à une électrode de platine dans une solution aqueuse de $K_3Fe(CN)_6$ 6 mM contenant KNO_3 1 M comme électrolyte support. Le balayage de potentiel commence à +0,8 V vs E.C.S. et il est varié vers des valeurs de potentiel négatives jusqu'à -0,15 V. Quand le potentiel devient suffisamment négatif, la réduction de l'espèce $Fe(CN)_6^{3-}$ devient possible (le point b sur le voltampérogramme). Le processus de réduction est donné par l'Équation 2.8 :



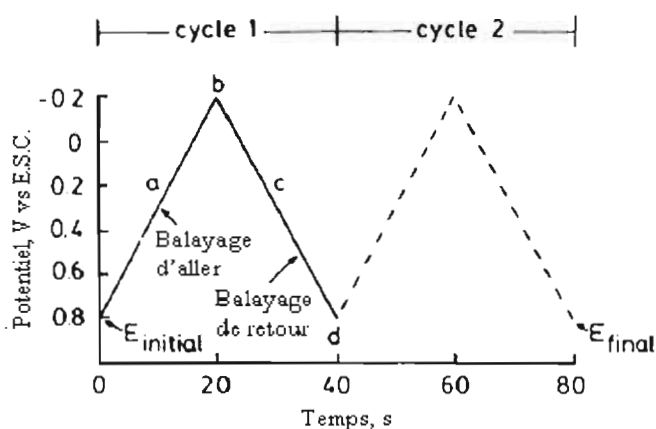
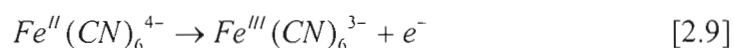


Figure 2.5 Courbe du potentiel d'électrode en fonction du temps caractéristique pour la voltampérométrie cyclique; le potentiel est varié entre 0,8 V et -0,2 V versus l'électrode de calomel saturé (E.C.S.)⁶⁸.

Le courant augmente rapidement à cause de ce processus (Figure 2.6, b→d) jusqu'à une valeur maximale (d), après quoi il diminue (Figure 2.6, d→f). Cette diminution du courant cathodique est causée par l'épuisement des espèces $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ au voisinage de l'électrode. À partir de -0,15 V, la direction du balayage de potentiel est inversée. Quand le potentiel de l'électrode devient suffisamment positif, le processus d'oxydation des espèces réduites a lieu (Équation 2.9) :



Ce processus cause le courant anodique (Figure 2.6, h→j) qui augmente jusqu'à ce que la concentration des espèces réduites diminue au voisinage de l'électrode (j). Le cycle est complété quand le potentiel arrive au point de départ (+0,8 V). Donc, les concentrations des espèces oxydées et réduites à la surface de l'électrode, symbolisées respectivement par $C_O(0,t)$ et $C_R(0,t)$, présentent une grande importance dans cette technique. Le potentiel appliqué à l'électrode exerce le contrôle sur le

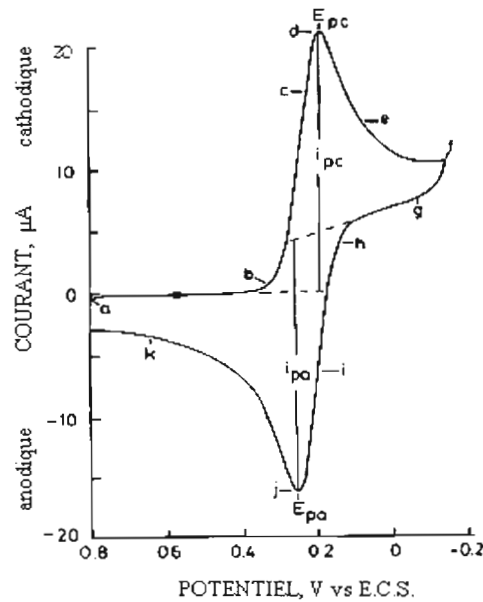


Figure 2.6 Voltampérogramme cyclique à une électrode de platine (2,54 mm²) d'une solution aqueuse de K₃Fe(CN)₆ 6 mM et KNO₃ 1 M, à une vitesse de balayage 50 mV/s⁶⁸.

rapport $C_O(0,t)/C_R(0,t)$ via la relation suivante appliquée à un système réversible (Équation 2.10) :

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \quad [2.10]$$

où $E^{0'}$ est le potentiel standard apparent, R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mole K), T est la température absolue (K), n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction et F est la constante de Faraday (96 485 Coulombs/mole). Pour le couple redox $Fe^{III}(CN)_6^{4-}/Fe^{II}(CN)_6^{3-}$, cette équation devient :

$$E = E^{0'}_{Fe^{II}(CN)_6^{4-}, Fe^{III}(CN)_6^{3-}} + 0,059 V \log \frac{[Fe^{III}(CN)_6^{3-}]}{[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]} \quad [2.11]$$

Les paramètres les plus importants pour la voltampérométrie cyclique sont notés sur le voltampérogramme de la Figure 2.6 : le potentiel de pic cathodique (E_{pc}), le courant de pic cathodique (i_{pc}), le potentiel de pic anodique (E_{pa}) et le courant de pic anodique (i_{pa}). Il faut mentionner que les conventions américaine et européenne pour cette technique sont différentes. Le voltampérogramme cyclique présenté à la Figure 2.6 est tracé suivant la convention américaine, avec le potentiel qui varie des valeurs positives (à gauche) vers des valeurs négatives (à droite). Ainsi, le pic cathodique est situé vers le haut (valeurs positives du courant) tandis que le pic anodique est situé vers le bas (valeurs négatives du courant). La convention européenne est inverse avec le potentiel qui varie à partir des valeurs négatives (à gauche) vers des valeurs positives (à droite), et donc le pic supérieur est anodique (courant positif) et le pic inférieur est cathodique (courant négatif). Dans ce projet, les voltampérogrammes cycliques seront présentés suivant la convention européenne.

Les quatre principaux paramètres (E_{pc} , i_{pc} , E_{pa} et i_{pa}) dépendent du type de système électrochimique étudié. Des calculs mathématiques permettent d'obtenir ces paramètres pour chaque type de système : réversible ou nernstien, quasi-réversible et totalement irréversible. Par exemple, pour un système réversible à 25°C (le cas du couple redox $Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$), les courants de pics sont reliés à quelques variables via l'Équation 2.12 :

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} \nu^{1/2} C_o \quad [2.12]$$

où i_p est le courant du pic (A), n est le nombre d'électrons échangés, A est l'aire de l'électrode de travail (cm^2), D_o est le coefficient de diffusion de la forme oxydée (cm^2/s), ν est la vitesse de balayage du potentiel (V/s) et C_o représente la concentration de la forme oxydée ($moles/cm^3$).

Le potentiel de pic peut être calculé à partir du potentiel de demi-pic ($E_{p/2}$) qui correspond au potentiel lorsque $i_p/2$ sur le voltampérogramme cyclique. La relation

entre les deux potentiels est donnée par l'Équation 2.13 dans le cas d'un système réversible :

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 \frac{RT}{nF} = 56,5 \text{ mV} / n \quad (25^\circ\text{C}) \quad [2.13]$$

La conclusion est que E_p est indépendant de la vitesse de balayage alors que i_p , ainsi que le courant en tout point de la courbe voltampérométrique est proportionnel à $(v^{1/2})^{70}$. Pour un système réversible à la température ambiante, l'intervalle de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction (ΔE_p) est donné par l'Équation 2.14 :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{59 \text{ mV}}{n} \quad [2.14]$$

Donc, pour un système rapide, l'intervalle ΔE_p ne dépend que du nombre d'électrons échangés dans le processus, tandis que les courants de pic augmentent proportionnellement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, suivant l'Équation 2.12.

La Figure 2.7 illustre quelques voltampérogrammes cycliques réalisés avec le même système, mais à différentes vitesses de balayage. Le système présenté est un système quasi-réversible à cause de l'accroissement de la différence des potentiels de pic anodique et cathodique avec la vitesse de balayage. Dans le cas d'un système quasi-réversible ou totalement irréversible, les équations présentées précédemment (2.12, 2.13 et 2.14) deviennent plus compliquées. Par exemple, pour un système quasi-réversible ou lent, l'intervalle ΔE_p devient plus grand et dépend de plusieurs facteurs dont la constante standard de vitesse de la réaction. Avec un système totalement irréversible ou extrêmement lent, le voltampérogramme ne fait pas apparaître le pic de retour, indiquant que la réaction inverse à celle subie par l'espèce

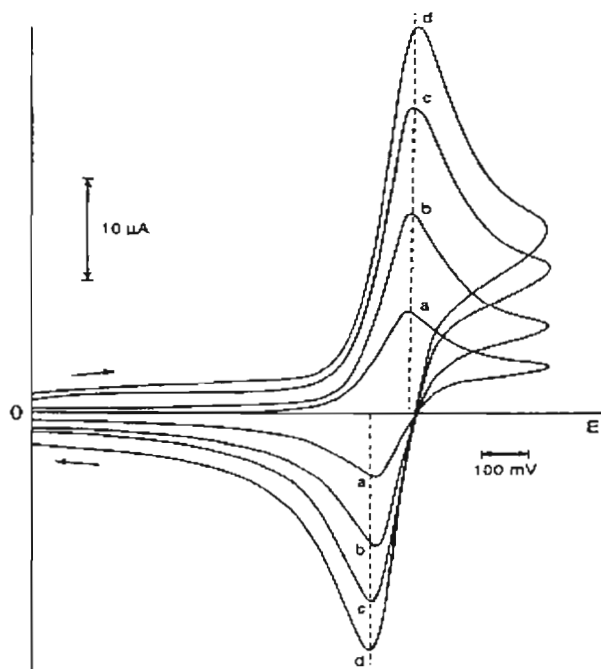


Figure 2.7 Voltampérométries cycliques d'un système électrochimique réversible obtenus à différentes vitesses de balayage de potentiel ($v_d > v_c > v_b > v_a$)⁷¹. La référence ne mentionne pas le système électrochimique étudié ni les valeurs des vitesses de balayage.

électroactive au balayage d'aller n'a pas lieu. Les allures des voltampérométries cycliques pour tous ces cas sont présentées à la Figure 2.8.

La voltampérométrie cyclique est une technique qui permet d'effectuer une analyse des processus électrochimiques impliquant une espèce électroactive, dans les deux sens de réaction. Par la voltampérométrie cyclique, les processus réactionnels aux électrodes peuvent être étudiés. Il y a quatre principaux cas de mécanismes réactionnels : (1) cas d'un processus de type EC, comprenant une étape de transfert électronique ($A \pm n e^- \rightarrow B$) suivie d'une transformation chimique lente et irréversible du produit B en C ($B + \text{réactif} \rightarrow C$); (2) cas d'un processus du type ECE, constitué de deux étapes de transfert électronique avec une étape chimique intermédiaire, lente et

irréversible; (3) cas de processus faisant intervenir des espèces adsorbées à la surface de l'électrode, et (4) cas d'un processus de dépôt métallique.

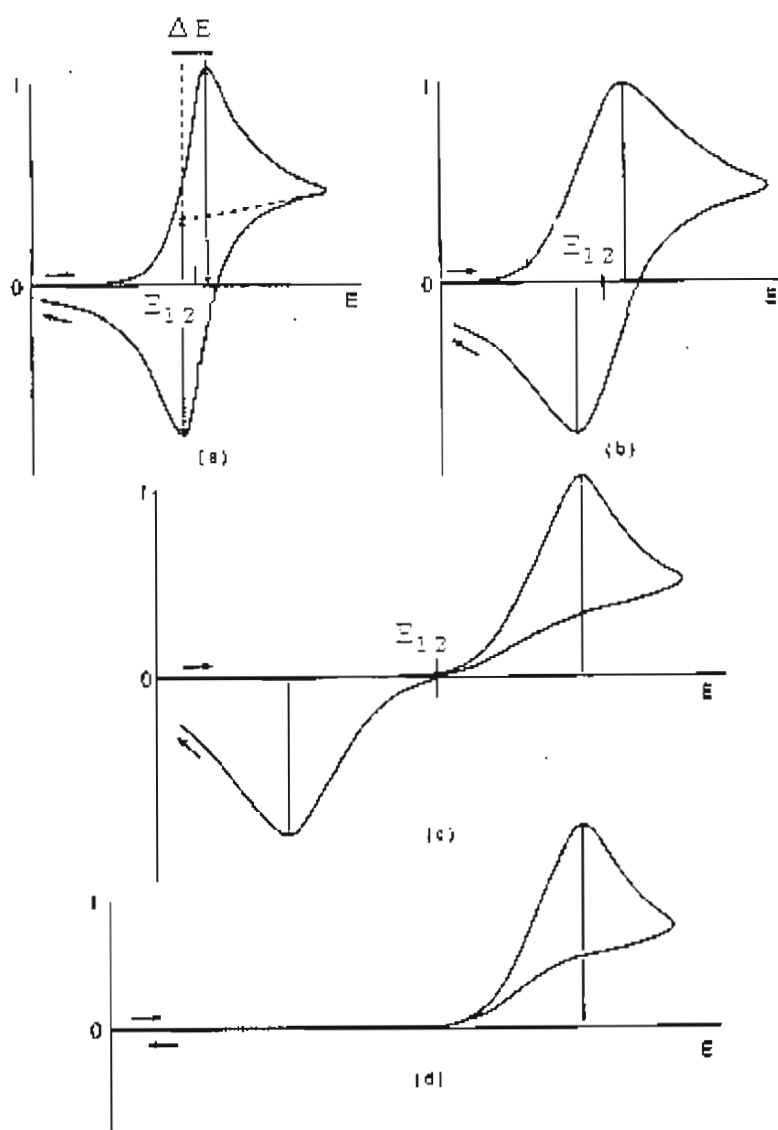


Figure 2.8 Allure des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système électrochimique : (a) cas d'un système réversible ou rapide; (b) cas d'un système quasi-réversible; (c) cas d'un système très lent; (d) cas d'un processus totalement irréversible⁷¹.

Dans la plupart des voltampérogrammes cycliques enregistrés, le courant n'est pas nul, même quand les réactions d'oxydation et de réduction ne se produisent pas (ex., Figure 2.7). Ce courant est appelé courant résiduel dont une partie est attribuée à la présence d'impuretés électroactives apportées par le solvant, l'électrolyte support, ou la surface de l'électrode. Pour rendre aussi petite que possible cette partie du courant résiduel, il faut procéder à une purification très soignée de ces trois composants. L'oxygène est aussi un composant électroactif, et pour l'éliminer, il convient de faire un barbotage suffisamment prolongé (15 à 20 minutes), à travers la solution, d'un gaz inerte (azote ou argon très pur) juste avant de procéder à l'enregistrement des voltampérogrammes. La seconde partie du courant résiduel est liée à l'existence de phénomènes capacitifs, notamment la double couche électrique⁷¹. Cette double couche est formée par la surface d'une électrode électriquement chargée et les ions de charge opposée, ions généralement solvatés. Plusieurs modèles qui se complètent ont été proposés pour représenter la double couche électrique⁷⁰.

Dans le cadre de ce projet, la voltampérométrie cyclique a été employée principalement pour comparer les propriétés catalytiques des électrodes préparées. Un électrocatalyseur (un catalyseur qui favorise les réactions de transfert d'électrons) doit présenter des propriétés spécifiques telles que l'adsorption, la désorption, le facteur électronique et le facteur géométrique. Le facteur électronique d'un électrocatalyseur fait référence à la liaison entre la molécule ou l'atome adsorbé et le substrat, liaison qui facilite ou non le transfert électronique. L'autre facteur, appelé géométrique, est relié à la structure et l'hétérogénéité de la surface du catalyseur. Les sites actifs présents à la surface influencent également ce facteur.

Le platine est un matériau qui présente une bonne stabilité électrochimique et des propriétés électrocatalytiques très élevées. Il n'est pas soluble même à des potentiels anodiques très positifs et la gamme de réactions favorisées par le platine est très large. Par exemple, le platine catalyse les réactions d'oxydation et de réduction

des couples redox employés dans la pile solaire que nous développons⁵⁴. La catalyse de la réaction de réduction des espèces oxydées (espèces disulfures dans notre pile) est plus importante considérant que l'oxydation se produit à la surface du semi-conducteur. Récemment, notre laboratoire a clairement démontré que les propriétés électrocatalytiques du sulfure de cobalt (CoS) sont supérieures à celles du platine pour la réaction de réduction des disulfures. Les deux principaux paramètres voltampérométriques permettant de comparer les activités électrocatalytiques des matériaux d'électrode pour une réaction donnée sont le potentiel du pic de réduction (E_{pc}) et la densité de courant du pic cathodique (j_{pc}). À l'aide de ces paramètres, les méthodes de préparation des films de CoS présentées dans ce projet ont été optimisées, utilisant la même espèce oxydée et la même concentration pour tous les films analysés. Le potentiel de réduction doit être le moins négatif possible et la densité de courant cathodique la plus élevée possible. Ce dernier paramètre dépend entre autres de la morphologie de la surface du catalyseur, et donc de la surface active de l'électrode qui reflète la densité des centres actifs du catalyseur.

2.3.2 Détermination de la surface électrochimiquement active des électrodes

La réponse électrochimique d'un catalyseur dépend du facteur électronique (propriétés électroniques intrinsèques), ainsi que de sa surface électrochimiquement active qui est reliée au facteur de rugosité. Ce dernier paramètre représente le rapport entre la surface électrochimiquement active de l'électrode et sa surface géométrique. Le facteur de rugosité peut être déterminé en enregistrant des voltampérogrammes cycliques à plusieurs vitesses de balayage dans la zone capacitive de potentiel. La Figure 2.7 et l'Équation 2.15 montrent que le courant capacitif (i_{cap}) est proportionnel à la vitesse de balayage (v) :

$$i_{cap} = C_{d.c.} \times v \quad [2.15]$$

où $C_{d.c.}$ représente la capacité de la double couche électrique (F); i_{cap} et v sont donnés en A et en V/s, respectivement.

Pour un potentiel fixe, le courant capacitif augmente linéairement avec la vitesse de balayage. Si le graphique du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage est tracé, la pente de la droite représente la capacité de la double couche. La capacité de la double couche pour un film lisse de CoS étant considérée égal à $40 \mu\text{F cm}^{-2}$, le facteur de rugosité peut être calculé avec l'Équation 2.16 :

$$\text{Facteur de Rugosité} = \frac{C_{d.c.} [F]}{40 \times 10^{-6} F / \text{cm}^2 \times A_{géo} [\text{cm}^2]} \quad [2.16]$$

où $A_{géo}$ représente l'aire géométrique de l'électrode étudiée. Même si la valeur de $40 \mu\text{F/cm}^2$ n'est pas exacte, elle permet tout de même de comparer les surfaces électrochimiquement actives. Le facteur de rugosité est utilisé pour déterminer cette surface ($A_{él. act.}$) :

$$A_{él. act.} = A_{géo} \times \text{Facteur de Rugosité} \quad [2.17]$$

2.3.3 Système électrochimique expérimental

Les électrodes préparées dans ce travail ont été analysées électrochimiquement grâce à un système électrochimique à trois électrodes. Les électrodes sont incorporées dans une cellule en verre munie de trois ouvertures qui se ferment hermétiquement (Figure 2.9). La propreté de la cellule étant très importante, elle est nettoyée à l'acide sulfurique chaud, rincée à l'eau nanopure puis à l'acétone, et séchée à l'étuve à 100°C avant chaque utilisation. L'avantage majeur de cette cellule est la possibilité d'utiliser des petits volumes de solution électrolytique (0,1 mL à 1,5 mL).

L'électrode de travail dans ce système est une électrode ITO-CoS dont la surface géométrique exposée à la solution est de $0,25 \text{ cm}^2$ ($0,5 \times 0,5 \text{ cm}$); le reste de

l'électrode est recouvert par du téflon. Cette surface géométrique a été utilisée pour exprimer les courants en densité de courant. Une autre électrode de travail employée dans ce projet est une électrode de platine ($0,022 \text{ cm}^2$, Alfa Aesar, 99,9%) dont l'unique objectif est de comparer son comportement électrocatalytique avec celui des électrodes ITO-CoS. Avant chaque utilisation, l'électrode de platine a été polie avec une polisseuse électrique utilisant un tapis de nylon et 2 pâtes; la première est une pâte de diamant de 1 micron (Buelher Metad II) et la deuxième est une pâte d'alumine de 0,05 micron (Buelher, Gamma). Après le polissage, la surface de platine a été rincée à l'eau nanopure et l'électrode a été mise dans un bécher contenant de l'acétone, immergé dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. Après ces opérations, la surface de platine devient parfaitement propre avec un aspect de miroir. Pour fin de comparaisons, une électrode ITO ($0,25 \text{ cm}^2$), donc sans dépôt de CoS, a également été employée comme électrode de travail.

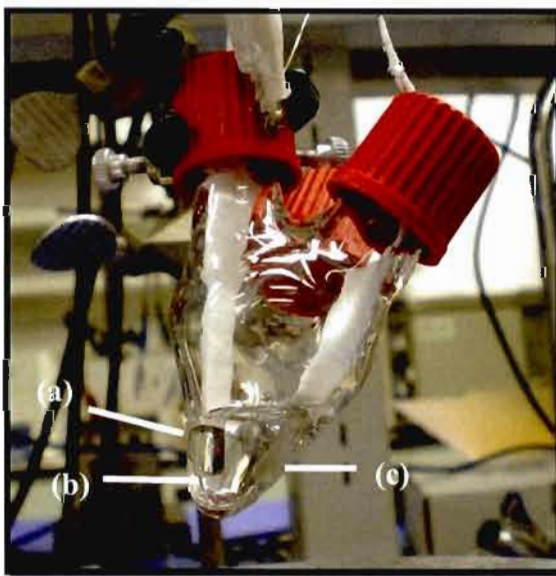


Figure 2.9 Cellule électrochimique en verre avec les trois électrodes : (a) ITO-CoS (électrode de travail); (b) fil d'argent (électrode de pseudo-référence); et (c) feuille de platine (électrode auxiliaire).

Un fil d'argent (Across Organics, 99,9%, $d = 0,5 \text{ cm}$) a été utilisé comme électrode de référence dans la cellule électrochimique. Cette électrode représente une pseudo-référence, parce que son potentiel dépend du milieu électrolytique. Son potentiel par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (E.N.H.) peut être déterminé avec un étalon interne tel que le ferrocène. Cependant, dans le cadre de ce projet, cette valeur ne présente pas d'intérêt, parce que les voltampérogrammes cycliques ne servent qu'à comparer le comportement électrochimique des électrodes pour fin d'optimisation. L'électrode d'argent doit aussi être nettoyée avant chaque utilisation. Pour ce faire, elle est polie manuellement avec du papier sablé (Buelher, Carbimet Paper Disc, P1200), opération suivie d'un rinçage à l'acétone (deux ou trois fois). Par la suite, le fil d'argent est placé dans un bécher contenant de l'acétone installé dans un bain à ultrasons pendant 20 à 30 minutes. Le fil est enfin séché avant d'être utilisé dans la cellule électrochimique.

L'électrode auxiliaire employée dans ce projet est une plaque de platine d'une surface de 1 cm^2 (Aldrich, épaisseur de 0,1 mm et pureté de 99,9%). Il est important que l'électrode auxiliaire soit plus grande que l'électrode de travail afin de ne pas limiter le processus étudié. Cette plaque de platine a été nettoyée en la passant dans une flamme pendant quelques minutes. Ce traitement suffit pour éliminer les traces d'impureté existantes à sa surface. Après plusieurs utilisations, la plaque de platine est polie avant de la passer dans la flamme, polissage réalisé manuellement avec un coton-tige et les deux pâtes mentionnées précédemment (pâte de diamant et pâte d'alumine). Après le polissage, la plaque est mise au bain à ultrasons pendant 20-30 minutes dans l'eau et ensuite passée à la flamme.

Les électrodes nettoyées sont installées dans la cellule électrochimique avec l'électrode de pseudo-référence (fil d'argent) située le plus près possible de l'électrode de travail, mais sans la toucher, et l'électrode auxiliaire située en face des deux premières. La solution électrolytique est ajoutée après l'installation des

électrodes à l'aide d'une seringue afin d'éviter la formation de bulles à la surface des électrodes. Un barbotage à l'argon (Praxair, 99,9%) pendant environ 10 minutes a été réalisé avant de commencer les mesures. Pendant les mesures, le barbotage est arrêté pour éviter son effet de transport sur les espèces électroactives. Le système électrochimique est relié au multipotentiostat Solartron 1470, le même que celui utilisé pour l'électrodéposition des films de CoS. Le multipotentiostat est interfacé à un ordinateur et contrôlé par le logiciel CorrWare2 (Version 2.8c, Scribner Associates, inc.). Le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel CorrView2 (Version 2.70, Scribner Associates, inc.).

2.3.4 Solution électrolytique

Le milieu électrolytique employé pour caractériser les films ITO-CoS préparés dans ce travail utilise le mélange des solvants diméthylformamide (DMF) / diméthylsulfoxyde (DMSO) qui a été utilisé en proportion volumique 60% :40%. Le DMSO est un solvant aprotique avec un moment dipolaire élevé ($\mu = 3,96$ D), ce qui le fait un bon solvant pour une large gamme de composés dont les thiolates et les disulfures. Le DMF présente pour sa part un moment dipolaire plus petit ($\mu = 3,82$ D), mais une viscosité de seulement 0,92 cP à 20°C, comparativement à 2,0 cP à la même température pour le DMSO. Le mélange des deux solvants permet donc une bonne solubilité des couples redox de type thiolate / disulfure ainsi qu'une viscosité modérée qui assure des bonnes propriétés de transport des espèces électroactives.

Pour augmenter la conductivité de la solution électrolytique, un électrolyte support, le perchlorate de tétrabutylammonium (PTBA ou mieux connu sous l'acronyme anglais TBAP) a été utilisé à une concentration de 200 mM sauf exception. La structure de ce sel quaternaire d'ammonium est présentée à la Figure 2.10. Le TBAP utilisé dans ce projet est de provenance commerciale (Alfa Aesar, 99+%). Pour éliminer les traces d'impuretés, une recristallisation du TBAP dans

l'éther éthylique a été effectuée. Après la recristallisation, le TBAP est gardé dans un dessiccateur sous vide en présence de pentoxyde de phosphore (P_2O_5 , ACS, EM Science).

Le dernier composant de la solution électrolytique est le disulfure organique (T_2), dont la structure a déjà été présentée à la Figure 1.9. La concentration en T_2 a été 20 mM dans tous les tests électrochimiques faits dans ce projet de recherche. L'ion thiolate n'a pas été ajouté, le T_2 (la forme oxydée) étant suffisant pour analyser la capacité de réduction des films ITO-CoS.

Le disulfure T_2 (le dimère de l'anion 5-mercapto-1-méthyltétrazolate) a été synthétisé au laboratoire à partir de l'acide 1-méthyl 5-thiotétrazole disponible commercialement (HT, Aldrich, 98%). Le protocole de cette synthèse a été élaboré et optimisé dans notre laboratoire⁷². La première étape consiste au remplacement du proton du thiol par l'ion potassium K^+ . La source de K^+ est le carbonate de potassium (K_2CO_3 , ACS, EM Science) en quantité stoechiométrique. Cette réaction est représentée par l'Équation 2.18 :

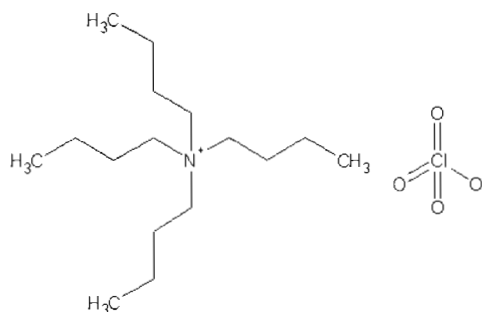
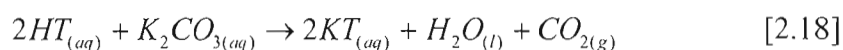
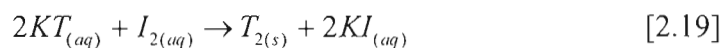


Figure 2.10 Structure du perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP).

La solution aqueuse est agitée pendant au moins 20 minutes puis évaporée (évaporateur rotatif Büchi R110) jusqu'à la récupération d'une poudre blanche (KT). La poudre est ensuite purifiée par solubilisation dans l'acétonitrile (CH₃CN, Fischer Scientific, HPLC Grade) et filtration. Après l'évaporation du solvant, le sel est séché à l'étuve sous vide à 90°C pendant une journée et entreposé dans un dessiccateur sous vide avec du P₂O₅.

La deuxième étape de cette synthèse s'effectue aussi en milieu aqueux : oxydation du KT par l'iode (I₂, Aldrich, 99,8%). Un excès de KT est utilisé (environ 20%) pour éviter la contamination du T₂ avec I₂ qui est difficile à enlever. Cette réaction est donnée par l'Équation 2.19:



La solution est agitée continuellement à l'aide d'un agitateur magnétique et le produit de dimérisation (T₂) apparaît sous forme d'une crème blanche insoluble dans l'eau. Pour accélérer la réaction, la solution est légèrement chauffée (maximum 50°C). Après environ quatre heures, la solution est filtrée sous vide et le précipité est lavé abondamment à l'eau nanopure pour éliminer toute trace de réactifs. Ensuite, un lavage à l'éthanol 100% (Aldrich) est fait. Le T₂ ainsi obtenu est séché à l'étuve sous vide à 100°C pendant une journée et gardé par la suite dans un dessiccateur sous vide en présence de P₂O₅ afin d'éviter l'hydratation. Le rendement de conversion de la réaction totale est d'environ 80%. La pureté du produit de réaction a été vérifiée par spectroscopie infrarouge et spectroscopie à résonance magnétique nucléaire par d'autres étudiants du laboratoire qui utilisent le même disulfure.

Une second électrolyte, soit une solution aqueuse de NaCl 3 M, a été employé pour déterminer le facteur de rugosité de certaines électrodes préparées.

CHAPITRE III

Méthode de dépôt chimique du CoS et méthode d'électrodéposition à base de thiourée

3.1 Méthode de dépôt chimique du CoS

3.1.1 Caractérisation électrochimique

Bien que la méthode brevetée⁵⁴ mène à l'obtention d'un film de CoS hautement catalytique, lorsque préparé sur un verre conducteur, l'emploi d'un plastique conducteur (ITO) rend très difficile la déposition de CoS. Pour cette raison, nous avons investigué la méthode décrite par Yu et al.⁵⁵. Il est bon de mentionner que cette méthode n'a jamais été employée pour déposer du CoS sur un plastique conducteur. Dans ce travail, nous avons utilisé un ITO_{plastique} ($40 \Omega/\square$, Sheldahl) dont la surface montre une bonne rugosité. Les dépôts préparés par cette méthode ont été étudiés par voltampérométrie cyclique afin de comparer leur pouvoir catalytique pour la réduction d'espèces disulfures en milieu non aqueux. La morphologie et la composition chimique des films ont été caractérisées par MEB et EDX, et la cristallinité du dépôt par DRX.

Les électrodes préparées par déposition chimique ont tout d'abord été analysées électrochimiquement avec le système décrit à la section 2.3.3. Des électrodes ITO_{verre}-CoS obtenues par déposition chimique et à l'aide de la méthode brevetée⁵⁴ ont été utilisées pour fin de comparaison des activités électrocatalytiques. Le substrat ITO_{plastique} et une électrode de platine ont également été employés dans ce but. Il est intéressant de noter qu'un film de CoS déposé chimiquement sur un substrat de verre

conducteur (tel que décrit par Yu et al.⁵⁵) est plus électrocatalytique qu'un film déposé sur le substrat ITO_{plastique}, en termes du courant de réduction, mais les résultats de l'électrode sur ITO_{plastique} sont considérés prioritaires compte tenu de la nouveauté par rapport à la littérature et de l'intérêt pour une application dans un dispositif flexible. La Figure 3.1 permet de montrer les différences électrocatalytiques entre 4 électrodes.

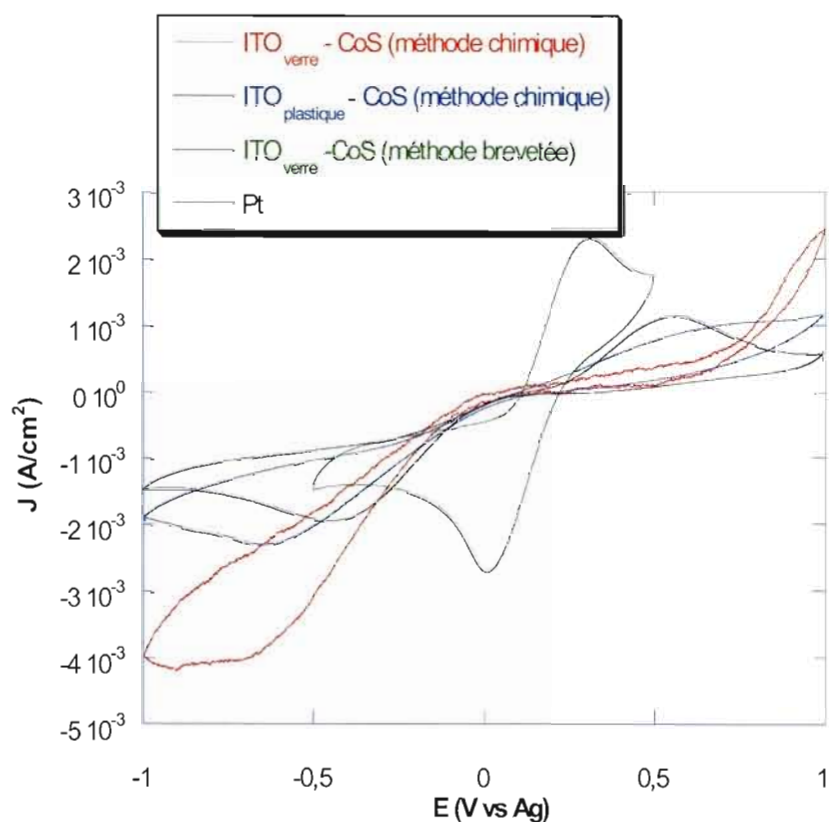


Figure 3.1 Voltampérogrammes cycliques obtenus en utilisant différentes électrodes : électrodes préparées par voie chimique sur ITO_{plastique} et ITO_{verre}, obtenue par la méthode brevetée sur ITO_{verre} et électrode de platine. Électrolyte: T₂ 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.

Tel que décrit à la section 2.3.4, les voltampérogrammes cycliques ont été réalisés dans le milieu électrolytique suivant : DMF – DMSO (60 % : 40 % v/v), TBAP 200 mM et T_2 20 mM. La vitesse de balayage utilisée pour tracer tous les voltampérogrammes est de l'ordre de 50 mV/s.

En comparant les voltampérogrammes de la Figure 3.1, il est évident que la meilleure électrode pour la réaction de réduction des disulfures est celle préparée par la méthode brevetée. En effet, cette électrode domine toutes les autres : son potentiel de pic de réduction est moins négatif d'environ 0,45 V par rapport à celui de l'électrode de platine et de 0,65 V par rapport à celui de l'électrode préparée sur $ITO_{\text{plastique}}$.

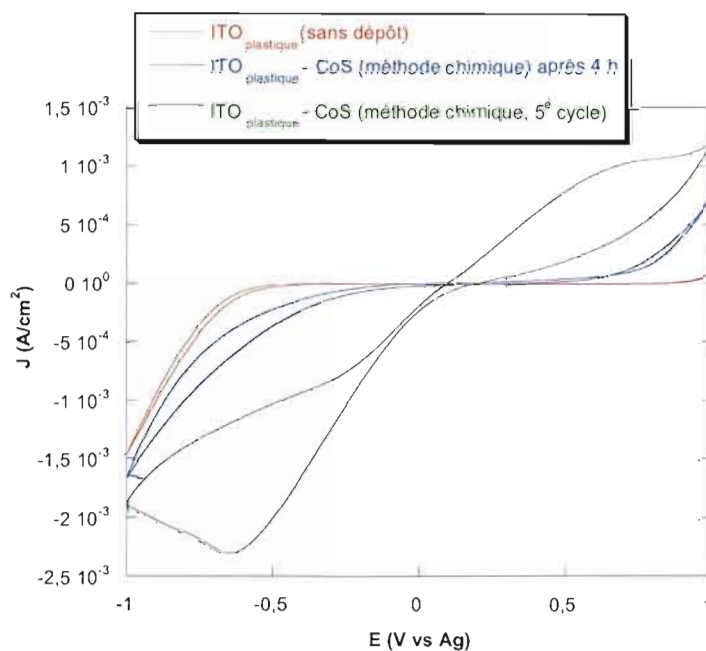


Figure 3.2 Voltampérogrammes cycliques obtenus obtenus avec l'électrode préparée par voie chimique sur un substrat $ITO_{\text{plastique}}$ (5^e cycle), la même électrode après 4 heures d'immersion dans l'électrolyte et le substrat seul (sans dépôt de CoS). Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.

Les propriétés de l'électrode préparée sur ITO_{plastique}, telles que la flexibilité et une bonne transparence dans le domaine du visible, pourraient partiellement compenser ses moins bonnes propriétés électrocatalytiques. Malgré cela, un autre désavantage a été découvert, soit l'instabilité du film dans l'électrolyte. Dans un premier temps, 5 voltampérogrammes cycliques ont été réalisés, puis le balayage de potentiel a été arrêté et repris après 4 heures. Tel que montré à la Figure 3.2, la différence entre le 5^{ème} cycle et le voltampérogramme suivant (après un arrêt de 4 heures) est très importante. En effet, après 4 heures de trempage dans l'électrolyte, l'activité catalytique de l'électrode préparée chimiquement est pratiquement nulle, arrivant presque au comportement électrochimique du substrat ITO_{plastique}. Cette instabilité est l'inconvénient majeur de cette électrode, ce qui rend impossible son utilisation dans une application pratique.

3.1.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDX)

La microscopie électronique à balayage a été employée comme technique de caractérisation de la morphologie des films préparés par la méthode de déposition chimique de CoS. Une première comparaison des images MEB a été faite pour le substrat ITO_{plastique} avec et sans dépôt d'un film catalytique. Des images adéquates pour faire cette comparaison sont présentées à la Figure 3.3. Le grossissement des images (a) et (b) est de 50 000x, tandis que pour les images (c) et (d) le grossissement est de 100 000x. En comparant les 4 images MEB, il est facile de différencier les morphologies du substrat et du dépôt. Le substrat de plastique conducteur présente une structure de faible rugosité, alors que cette rugosité augmente de façon importante pour le dépôt. On remarque que le dépôt recouvre toute la surface du substrat, avec deux morphologies distinctes : une plus lisse, en profondeur, qui couvre le substrat et une autre, en surface, avec une forme arborescente présentant plus de relief. Ces formations de surface sont plus visibles dans l'image (d) de la

Figure 3.3; leur dimension moyenne est de 100 nm. Cette morphologie ressemble à celle illustrée dans l'article de référence⁵⁵ après un recuit dans l'air à 300°C. Un recuit du dépôt obtenu sur un substrat d'ITO_{plastique} n'est pas envisageable, étant donné l'instabilité thermique du substrat.

Pour expliquer le comportement électrochimique de cette électrode (Figure 3.2), l'analyse MEB a été réalisée sur une électrode qui a été testée électrochimiquement puis gardée pendant 4 heures dans le milieu électrolytique organique. Les différences morphologiques observées avant et après l'analyse électrochimique suivie de l'attente de 4 heures sont présentées à la Figure 3.4. Cette figure montre que la morphologie arborescente de surface disparaît complètement après le traitement, tandis que la morphologie en profondeur est conservée, bien qu'elle présente maintenant des fissures et que les grains semblent avoir grossi. On peut donc supposer que la catalyse du film est assurée de façon prédominante par la morphologie superficielle. Par ailleurs, des mesures électrochimiques ont confirmé que le substrat d'ITO_{plastique} est stable dans l'électrolyte organique, même après quelques jours de trempage, sa conductivité de surface reste la même. La couche de catalyseur déposé est donc la seule qui se dégrade mécaniquement dans le milieu électrolytique employé. Comme on s'y attendait, la méthode de déposition chimique ne permet pas la formation de liaisons chimiques fortes entre le substrat et le film déposé.

La microscopie électronique à balayage permet également d'expliquer pourquoi la déposition chimique du catalyseur fonctionne seulement avec l'utilisation d'un substrat d'ITO_{plastique} ayant une résistance de surface de 40 Ω/\square . Il est bien connu que la résistance de surface dépend principalement de l'épaisseur de la couche conductrice d'ITO. Lorsque cette couche est trop épaisse (moins résistive), elle devient plus dense, mais cassante. Ce phénomène a lieu parce que la couche conductrice ne présente pas d'élasticité.

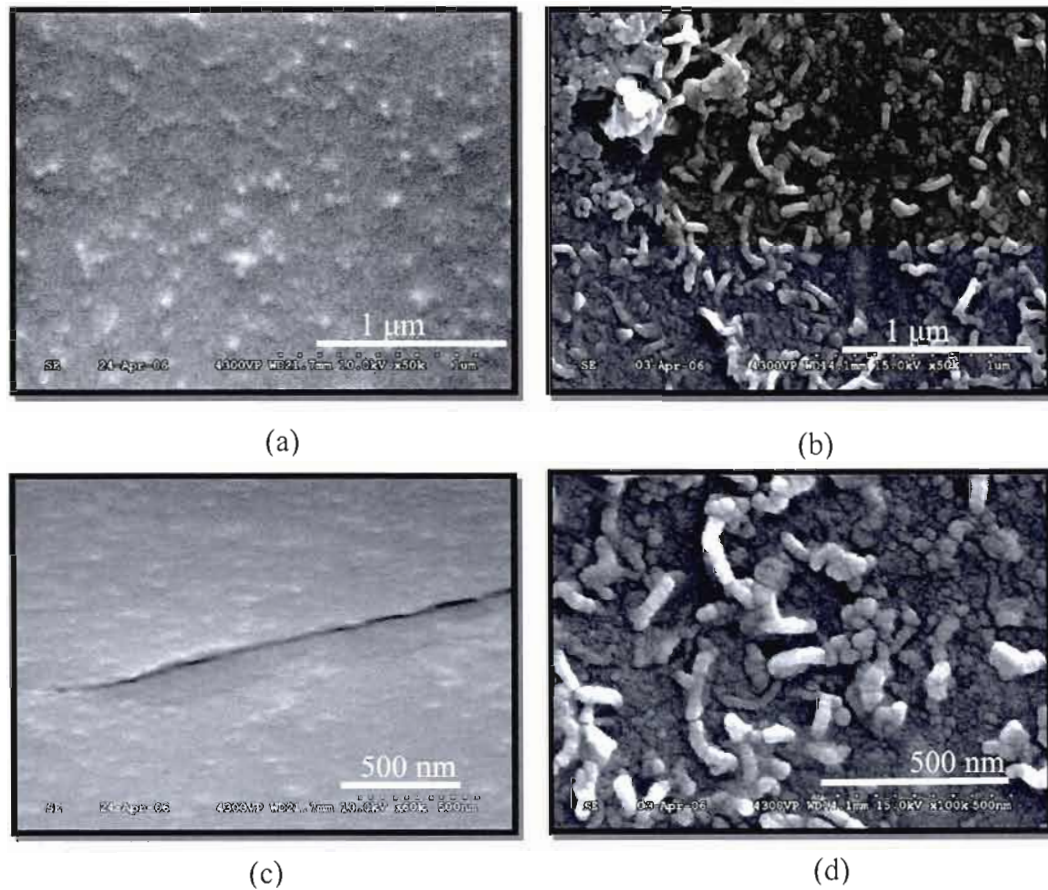


Figure 3.3 Morphologie de la surface d'un substrat ITO_{plastique} (a et c) et celle des films déposés en employant la méthode chimique (b et d).

La Figure 3.5a montre que le substrat plus résistif ($40 \Omega/\square$) possède une surface avec des aspérités, qui permet l'adhésion des particules de catalyseur pendant la déposition chimique. La couche conductrice est uniforme, sans présenter de fissures. Par ailleurs, la Figure 3.5b montre que la couche d'ITO d'un substrat moins résistif ($9 \Omega/\square$) est plus dense, avec de nombreuses fissures causées par son manque de flexibilité. Il faut mentionner que le substrat de plastique analysé n'a pas été plié avant l'analyse, opération qui aurait probablement produit plus de fissures.

La microscopie électronique à balayage a aussi été utilisée pour estimer l'épaisseur du dépôt catalytique. Sa valeur est inférieure à $1\ \mu\text{m}$, sa détermination précise étant difficile à cause du débordement du dépôt au bord de l'électrode.

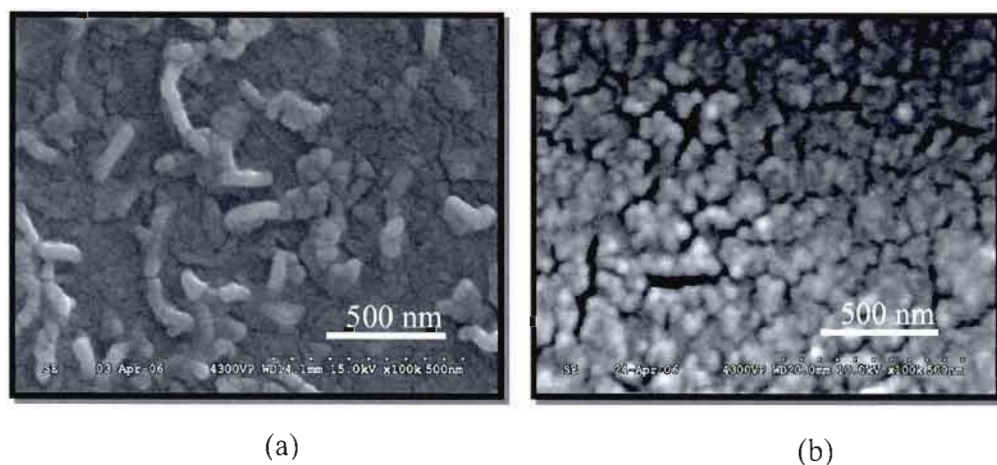


Figure 3.4 Morphologie de surface de l'électrode préparée par la méthode chimique avant (a) et après (b) l'expérience de voltampérométrie cyclique suivie d'une attente de 4h dans le milieu électrolytique.

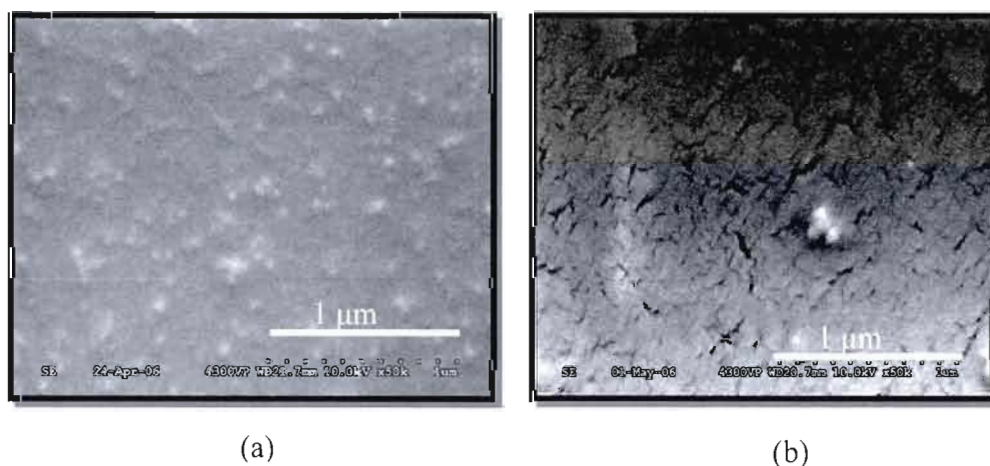


Figure 3.5 Morphologies de surface pour deux substrats d' $\text{ITO}_{\text{plastique}}$ dont la résistance de surface est (a) de $40\ \Omega/\square$ et (b) de $9\ \Omega/\square$.

L'analyse chimique semi-quantitative du solide obtenu par la filtration du bain de déposition et séché à l'étuve sous vide en présence de P_2O_5 a été réalisée par spectroscopie par dispersion de l'énergie X (EDX). Le rapport atomique Co/S obtenu pour cette poudre est de 0,95, ce qui est très proche de la valeur idéale de 1 pour le CoS. Le faible excès de soufre est probablement dû au Na_2S non réagi qui reste fixé dans le film déposé. Le dépôt lui-même n'a pas été analysé, parce qu'on a considéré que ce dépôt possède la même composition que celle du solide caractérisé.

3.1.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX a été faite sur le solide issu du bain de déposition, non-recuit et recuit à $350^\circ C$ sous vide. Le résultat est le même : les poudres ne présentent pas de cristallinité, même après un recuit pendant 2 heures (Figure 3.6a). Pour comparaison, le diffractogramme d'une poudre commerciale de CoS (Alfa Aesar) est illustré à la Figure 3.6b. On remarque cette fois une structure cristalline hexagonale, les principaux pics ayant été identifiés à l'aide de la fiche JCPDS 75-0605⁷³.

Les résultats ainsi obtenus suggèrent que même un dépôt de CoS amorphe peut catalyser la réaction de réduction désirée. Nous devons cependant considérer que le dépôt réalisé sur le substrat de plastique peut être légèrement plus cristallin en raison de la morphologie de surface du substrat. Cela n'a toutefois pas pu être confirmé en raison de la faible épaisseur du dépôt.

La nouveauté de cette méthode de déposition chimique réside dans le fait que la couche catalytique obtenue présente une excellente transparence dans le domaine du visible et que le substrat employé est flexible. Des études supplémentaires afin d'améliorer cette méthode n'ont pas été réalisées. Les résultats obtenus étant considérés intéressants mais pas très performants. La faible catalyse de ces électrodes est probablement due à la résistance élevée du substrat ($40 \Omega/\square$) et au fait que la couche

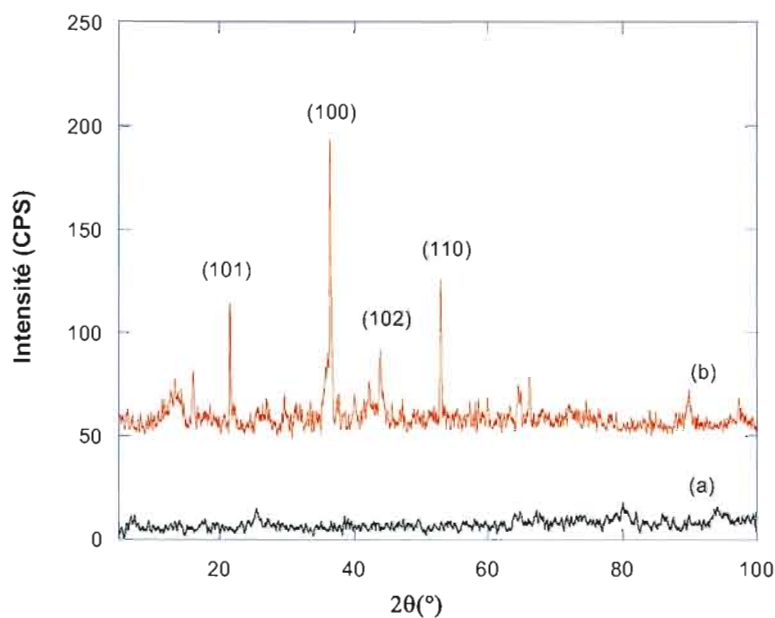


Figure 3.6 Diffractogramme (a) du solide issu du bain de dépôt, recuit à 350°C sous vide pendant 2h, et (b) d'une poudre commerciale de CoS.

déposée présente une structure amorphe. De plus, la méthode de dépôt chimique ne conduit pas à la formation de liaisons substrat - dépôt suffisamment fortes pour assurer une bonne stabilité mécanique et électrochimique de l'électrode.

3.2 Méthode d'électrodéposition à base de thiourée

Une nouvelle méthode d'électrodéposition du CoS a été mise au point dans notre laboratoire dans le but d'améliorer les propriétés de la cathode flexible. Cette méthode est partiellement inspirée des travaux de Lokhande et al.⁵⁹ pour la déposition électrochimique d'un film de Ti_xS_y sur un substrat d' ITO_{verre} . Comme le Ti et le Co ont des propriétés très différentes, et que la synthèse de ces auteurs n'est pas complètement décrite dans leur article, seule la source de soufre, la thiourée, a été conservée pour réaliser la déposition du CoS. Tous les autres paramètres, comme le

potentiel de déposition, les concentrations des réactifs et le temps de déposition, ont été optimisés dans ce travail étant donné qu'il n'y a, à notre connaissance, aucune méthode d'électrodéposition du CoS rapportée dans la littérature avec la thiourée comme précurseur de soufre. L'originalité de cette méthode repose sur la nouveauté des réactifs, et l'optimisation de chaque paramètre de déposition a été faite afin d'améliorer continuellement les propriétés catalytiques des films obtenus. Les tests catalytiques les plus faciles à faire sont réalisés en employant la voltampérométrie cyclique, technique qui a servi à l'optimisation de chaque paramètre d'électrodéposition.

3.2.1 Optimisation du potentiel de déposition

Même si la synthèse du Ti_xS_y décrite par Lokhande et al.⁵⁹ a été réalisée en mode galvanostatique, la synthèse du CoS a été effectuée en mode potentiostatique, plus facile à optimiser. Le premier paramètre qui a été étudié est le potentiel de déposition. Après quelques tests préliminaires, les concentrations choisies pour cette amélioration de la synthèse ont été de 5 mM en $CoCl_2$ et de 100 mM en thiourée, et le pH ajusté à 10 avec une solution de NH_4OH 28% (v/v). Dans un premier temps, un balayage à 5 mV/s vers des potentiels cathodiques a été réalisé avec le montage décrit dans le paragraphe 2.1.3 et la solution d'électrodéposition décrite précédemment. Un faible pic de réduction est observé à -0,65 V vs Ag/AgCl, suivi d'une diminution plus accentuée du courant qui commence à environ -1,2 V. Le dégagement d' H_2 sur le substrat d' ITO_{VTC} , qui débute vers -1,0 V, devient beaucoup plus important à partir de -1,4 V (Figure 3.7). Bien que le pic observé à -0,65 V puisse être associé à la déposition de cobalt métallique ($Co^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Co$; E^0 : - 0,28 V vs E.N.H. ou -0,49 V vs Ag/AgCl), ce dernier n'a pas été détecté par XPS tel qu'il le sera démontré plus loin.

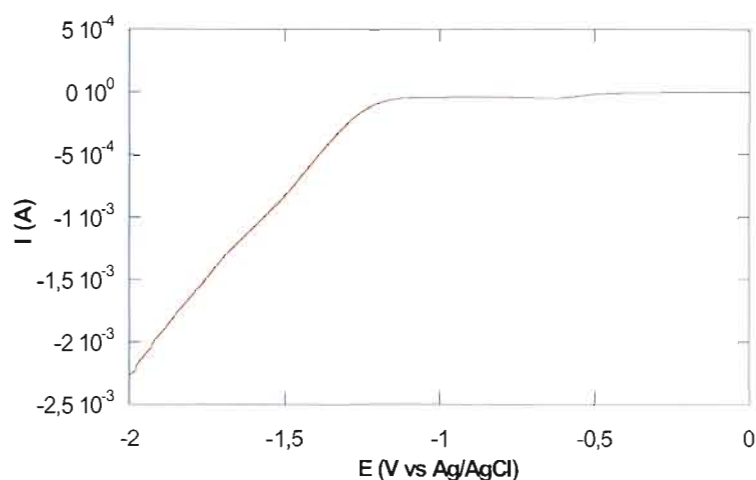


Figure 3.7 Balayage vers des potentiels cathodiques. Électrode de travail : ITO_{verre} (1 cm²); électrode de référence : Ag/AgCl 3 M NaCl; électrode auxiliaire : grille de Pt. Solution d'électrodéposition: 5 mM CoCl₂, 100 mM thiourée, pH = 10. $v = 5$ mV/s.

Avec ces connaissances préliminaires, 5 électrodes ont été préparées à différents potentiels de déposition puis testées électrochimiquement dans un mélange de DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) contenant le T₂ (20 mM) comme espèce électroactive et TBAP (200 mM) comme électrolyte support. Les voltampérogrammes cycliques obtenus avec ces électrodes sont présentées à la Figure 3.8.

Basé uniquement sur une observation visuelle, les électrodes préparées jusqu'à -1,00 V vs Ag/AgCl ne présentent pas de dépôt à la surface du substrat de verre conducteur, et à partir de -1,10 V, une couche très mince devient visible à l'œil. Malgré cette apparence, toutes les électrodes ont été testées électrochimiquement et la réponse obtenue est encourageante. Afin de choisir le meilleur potentiel de déposition, les principaux paramètres voltampérométriques obtenus avec ces électrodes sont présentés dans le Tableau 3.1. En comparant ces données, on remarque une augmentation générale de la densité de courant cathodique lorsque le

potentiel de déposition passe de $-0,80$ V à $-1,00$ V vs Ag/AgCl. Pour des potentiels de déposition plus cathodiques, cette densité de courant diminue. Donc, l'électrode préparée à $-1,00$ V vs Ag/AgCl permet d'obtenir la densité de courant cathodique la plus grande, le potentiel de pic cathodique le plus positif (à l'exception de celui de l'électrode préparée à $-1,4$ V vs Ag/AgCl, dont la densité de courant est très petite), et aussi la plus petite différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction (ΔE_p) (en excluant, encore une fois, l'électrode préparée à $-1,4$ V). Ce dernier paramètre indique une meilleure réversibilité électrochimique à cette électrode.

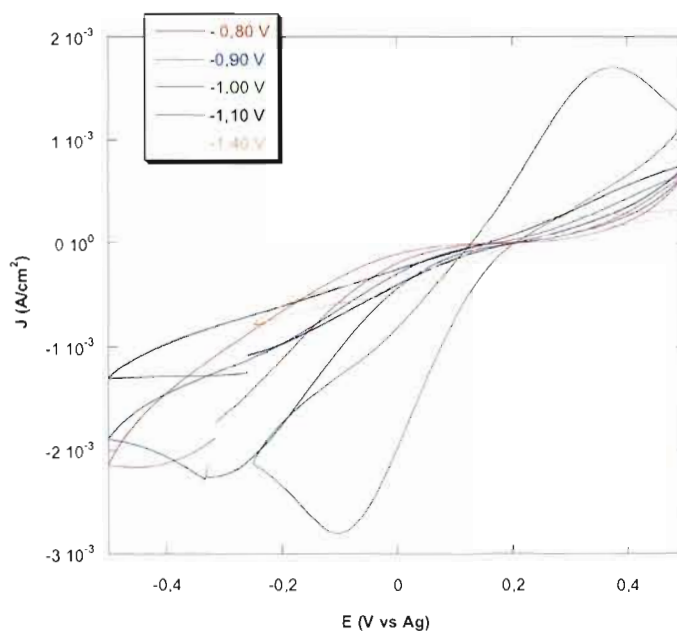


Figure 3.8 Voltampérogrammes cycliques obtenus en utilisant des films préparés sur $\text{ITO}_{\text{verre}}$ à différents potentiels de déposition. Solution d'électrodéposition: 5 mM CoCl_2 , 100 mM thiourée, pH = 10. Temps de déposition: 30 minutes. Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.

Tableau 3.1 Paramètres voltampérométriques tirés de la Figure 3.8

$E_{\text{appl.}}$ (V vs Ag/AgCl)	E_{pc} (V vs Ag)	J_{pc} (mA/cm ²)	“ ΔE_p ” (V)
-0,80	-0,43	-1,56	> 0,91*
-0,90	-0,32	-1,35	> 0,79*
-1,00	-0,10	-1,72	0,47
-1,10	-0,28	-0,85	> 0,76*
-1,40	0,03	-0,33	0,33

* E_{pa} n'étant pas observé dans la gamme de potentiel étudié, “ ΔE_p ” a été établi par la différence entre le potentiel correspondant à la densité de courant anodique maximale et E_{pc} .

Ces résultats ont permis de tirer une conclusion très importante, à savoir que cette nouvelle méthode de déposition permet la formation d'une couche catalytique à la surface du substrat de verre conducteur. Une autre conclusion est que le potentiel le plus favorable pour la formation du composé catalytique est de -1,00 V vs Ag/AgCl.

3.2.2 Optimisation de la concentration en CoCl_2

L'étape suivante dans l'optimisation de cette synthèse est de trouver la meilleure concentration en CoCl_2 , la source de Co^{2+} employée. Une plage de concentration comprise entre 4 et 10 mM CoCl_2 a été employée dans ce but. Pour des concentrations plus petites que 10 mM, un précipité de $\text{Co}(\text{OH})_2$ apparaît dans le bain de déposition après un temps plus long, d'environ deux heures après la modification du pH. Cette stabilité de la solution pourrait permettre la fabrication d'une ou de plusieurs électrodes. Pour chaque concentration choisie, une électrode a été préparée en gardant les autres paramètres constants : la concentration en thiourée de 100 mM, le pH de 10, le potentiel de déposition de -1,00 V vs Ag/AgCl et le temps de déposition de 30 minutes. Les voltampérogrammes cycliques de ces

électrodes sont présentés à la Figure 3.9 et les paramètres voltampérométriques sont rapportés dans le Tableau 3.2. En regardant les données de ce tableau, on remarque que le potentiel de réduction le plus positif, la densité de courant de réduction la plus grande et aussi la meilleure réversibilité électrochimique correspondent à l'électrode obtenue avec 5 mM CoCl_2 . Pour les autres électrodes, les caractéristiques électrochimiques sont nettement inférieures. Certaines valeurs n'ont pu être déterminées avec précision étant donné que des pics d'oxydation et de réduction ne sont pas toujours observés.

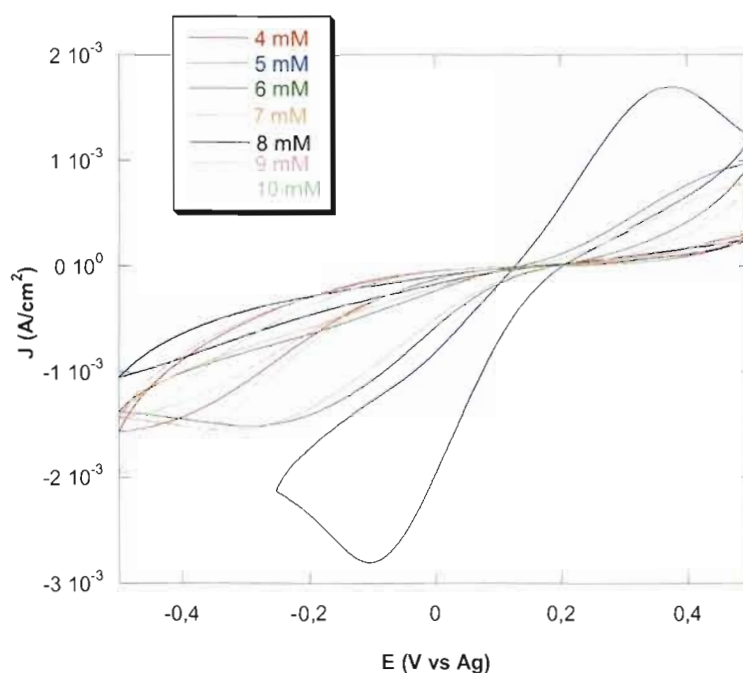


Figure 3.9 Voltampéromogrammes cycliques de films préparés sur $\text{ITO}_{\text{verre}}$ à différentes concentrations de CoCl_2 . Solution d'électrodéposition: 4 – 10 mM CoCl_2 , 100 mM thiourée, pH = 10. Potentiel de dépôt: -1,00 V vs Ag/AgCl. Temps de dépôt: 30 minutes. Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50 \text{ mV/s}$.

Tableau 3.2 Paramètres voltampérométriques tirés de la Figure 3.9

[CoCl ₂] (mM)	“E _{Pc} ” (V vs Ag)	J _{Pc} (mA/cm ²)	“ΔE _p ” (V)
4	-0,46	-1,00	>0,95*
5	-0,10	-1,72	0,47
6	-0,26	-1,35	>0,75*
7	-0,35	-1,15	>0,85*
8	-0,50	-0,56	>0,95*
9	-0,46	-1,00	>0,95*
10	-0,48	-1,10	>0,95*

*E_{pa}, et parfois E_{Pc}, n'étant pas observé dans la gamme de potentiel étudié, “ΔE_p” a été établi par la différence entre le potentiel correspondant à la densité de courant anodique maximale et celui correspondant à la densité de courant cathodique maximale.

Pour mieux identifier les principaux facteurs qui influencent la catalyse de ces films, d'autres analyses ont été effectuées : XPS, MEB et EDX. Trois électrodes parmi celles de la Figure 3.9 ont été choisies dans ce but : celles préparées avec les concentrations extrêmes (4 et 10 mM CoCl₂) et celle offrant la meilleure catalyse (5 mM CoCl₂). Les comparaisons entre la composition et la morphologie de ces films pourront expliquer l'effet de la concentration de CoCl₂ sur l'activité catalytique des dépôts obtenus.

Dans un premier temps, les survols des résultats de l'XPS de ces trois électrodes ont été analysés. Ces spectres, présentés à la Figure 3.10, sont presque identiques, comme on s'y attendait, parce que les mêmes précurseurs ont été employés en modifiant seulement la concentration de l'un d'entre eux (CoCl₂). Tous les pics présents sur ces spectres ont été identifiés selon leur déplacement chimique et ont été attribués à l'un des éléments des produits de départ : Co, Cl, S, O, N et C. Le

substrat ITO a été également identifié par des pics attribués à Sn et In. Aucun autre élément n'a pas été distingué sur ces survols, ce qui signifie que les films n'ont pas été contaminés par d'autres produits pendant l'électrodéposition. Tous les éléments présents à la surface de ces trois électrodes ont été analysés qualitativement et quantitativement; seuls les pics principaux seront présentés.

Les spectres XPS du cobalt (Co 2p) sont illustrés à la Figure 3.11. On remarque les pics correspondant aux niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, ainsi que leur satellite respectif (satellites I et II). Les séparations spin-orbit Co $2p_{3/2} - 2p_{1/2}$ des espèces de cobalt sont de 15,2 eV, en assez bon accord avec la valeur de 15,4 eV⁶⁷ rapportée pour des espèces Co^{2+} . La position des satellites à 785,4 - 785,7 eV et 801,4 - 801,9 eV suggère également la présence d'espèces Co^{2+} paramagnétiques⁷⁴.

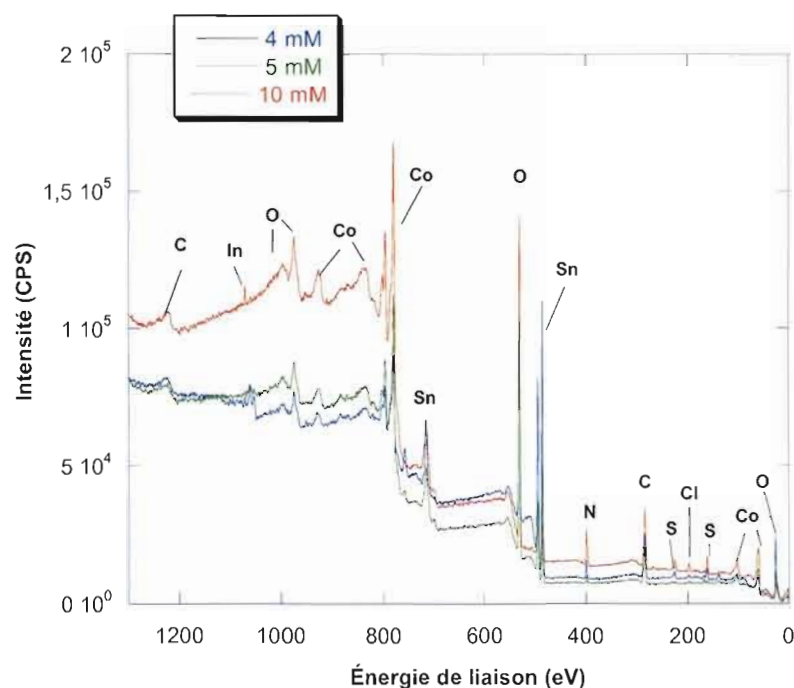


Figure 3.10 Survols XPS des électrodes préparées avec 4, 5 et 10 mM CoCl_2 . Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux de la Figure 3.9.

La Figure 3.12 montre le spectre XPS déconvolué du cobalt pour l'électrode préparée avec 5 mM CoCl_2 . Selon la littérature⁶⁷, la position du Co $2p_{3/2}$ de CoS est située à 781,9 eV. La position la plus proche de cette valeur est de 780,9 eV (4 et 5 mM CoCl_2 ; Tableau 3.3). Des écarts semblables ont été mentionnés dans la littérature : 778,1 eV^{75, 76} ou plus proche à 781,5 eV⁷². L'écart entre les valeurs expérimentale et théorique obtenu dans ce travail pourrait être expliqué par la superposition du pic du Co de CoS avec celui de Co(OH)_2 (781,0 eV) et du satellite I (785,4 eV). Rappelons que Co(OH)_2 précipite dans la solution de déposition après l'ajout de NH_4OH ; ce précipité pourrait donc se retrouver partiellement à la surface du film de CoS. Il est intéressant de noter que l'oxygène est présent à la surface des trois électrodes à une énergie de liaison d'environ 531 eV (Figure 3.13 et Tableau 3.4). Cela pourrait être associé au composé Co(OH)_2 dont l'énergie de liaison O 1s, E_L , est situé à 531,2 eV⁶⁷. Le substrat de verre conducteur pourrait également contribuer à la présence d'oxygène en surface, étant principalement constitué de SnO_2 ($E_L = 530,6 \text{ eV}^{67}$). Cette possibilité tient du fait que tous les spectres XPS montrent la présence de l'étain qui ne peut provenir que du substrat non recouvert parfaitement (voir Figure 3.14).

L'importance des pics Sn $3d_{5/2}$ et Sn $3d_{3/2}$ suggère que l'épaisseur du film déposé augmente avec la concentration en CoCl_2 de la solution de déposition. Le Tableau 3.4 montre que l'aire sous le pic XPS O 1s augmente également avec la concentration en CoCl_2 . Si ce pic était attribué à SnO_2 , l'aire sous le pic XPS Sn 3d devrait suivre la même tendance, ce qui n'est pas le cas. Ces données appuient notre hypothèse de la présence de Co(OH)_2 à la surface des électrodes, en accord avec les spectres XPS pour le cobalt discutés précédemment. La quantité plus importante de Co(OH)_2 lorsque la concentration en CoCl_2 est augmentée est normale, considérant que ce précipité est formé dans la solution lors de l'ajustement du pH avec NH_4OH .

La Figure 3.15 présente les spectres XPS pour le soufre des trois électrodes caractérisées. On peut distinguer deux régions, l'une comprise entre 160 et 165 eV, et une autre entre 167 et 171 eV. La déconvolution des pics (Fig. 3.16) montre qu'ils sont constitués, pour chacune des régions, des niveaux S 2p_{3/2} (E_L plus basse) et S 2p_{1/2} (E_L plus haute), séparés de 1,18 eV tel que présenté dans la littérature⁶⁷. Ainsi, deux espèces de soufre se remarquent sur les spectres XPS. D'après la littérature, le pic S_I 2p_{3/2} situé à ~ 162 eV (Tableau 3.3) pour chacune des électrodes est associé à l'ion S²⁻ (sulfure métallique) ; nous pouvons donc l'attribuer au composé CoS pour lequel la valeur attendue est exactement 162 eV⁶⁷. Par ailleurs, la présence d'un pic S_{II} 2p_{3/2} localisé à ~ 167,5 eV serait lié à des atomes de soufre oxydés (liés à l'oxygène). La raison de cette oxydation ne nous apparaît pas évidente.

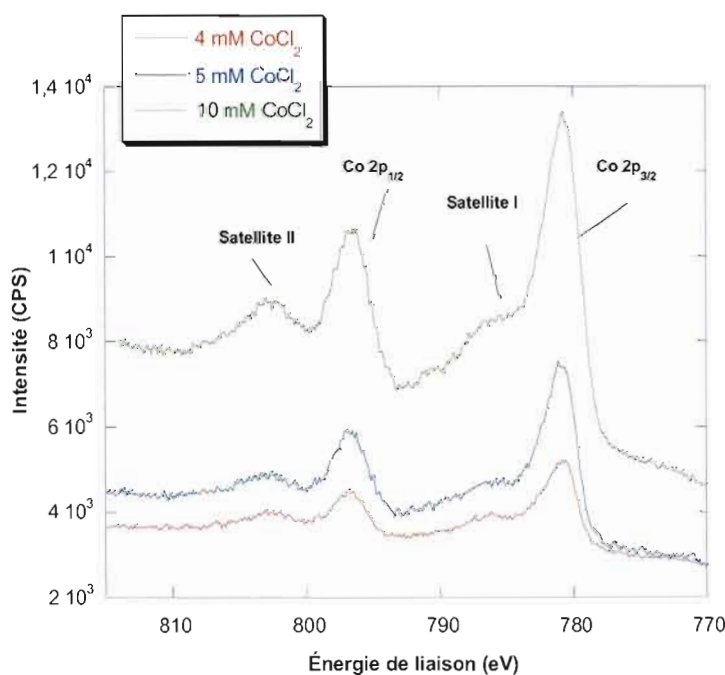


Figure 3.11 Spectres XPS pour le cobalt (Co 2p), réalisés pour les électrodes de la Figure 3.10.

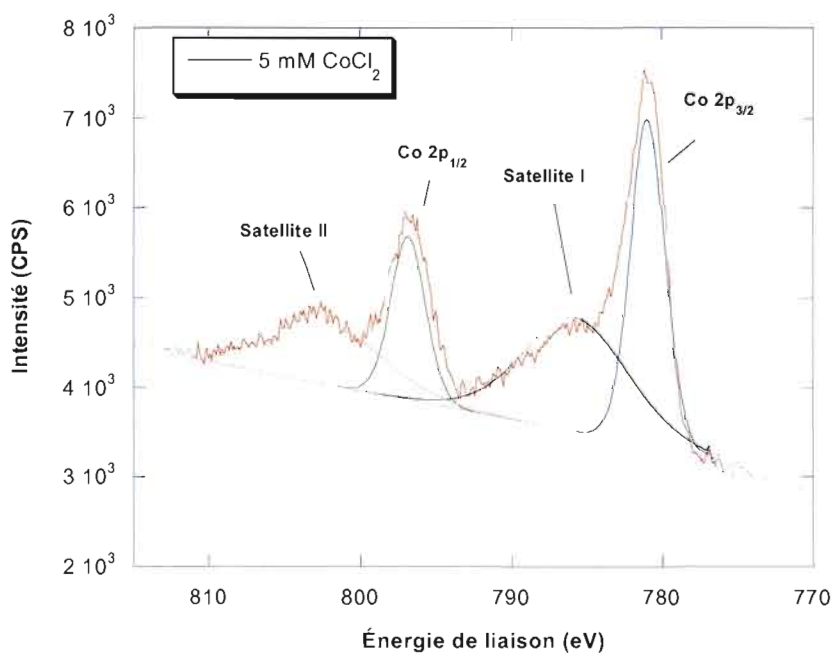


Figure 3.12 Spectre XPS déconvolué pour l'élément cobalt (Co 2p) de l'électrode préparée avec 5 mM CoCl₂.

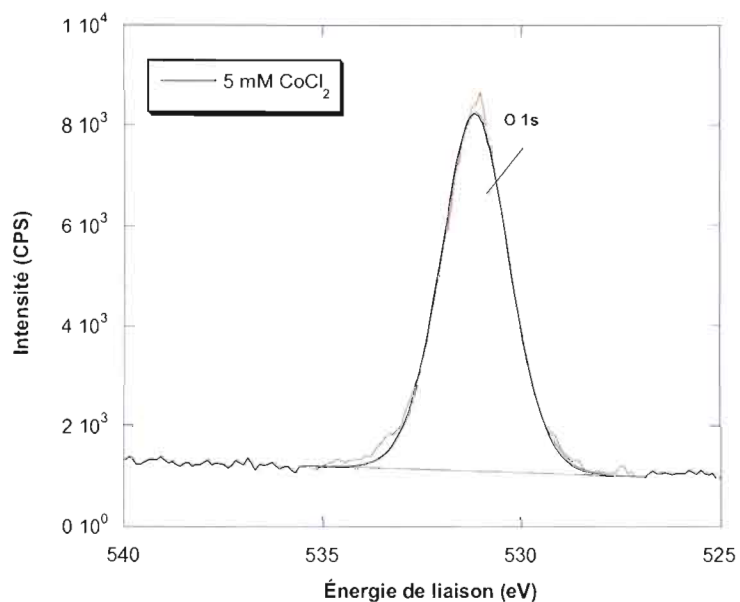


Figure 3.13 Spectres XPS déconvolué pour l'élément oxygène O 1s de l'électrode préparée avec 5 mM CoCl₂.

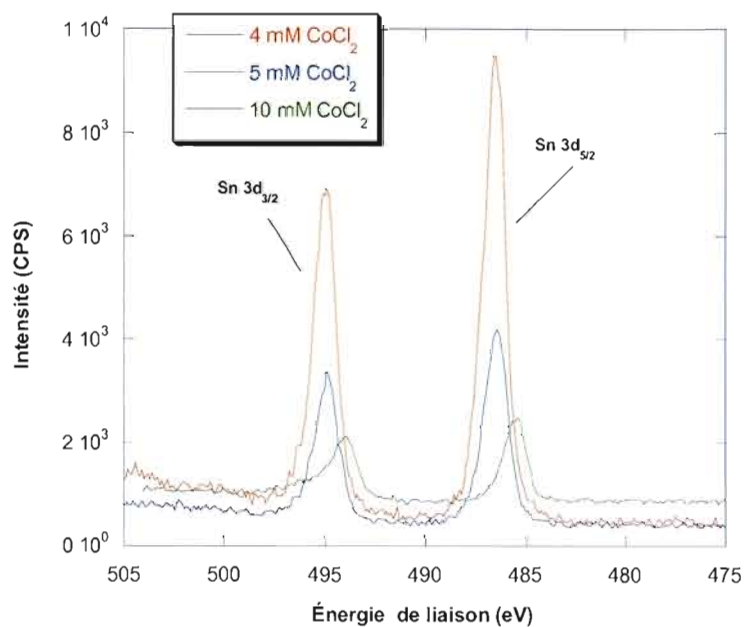


Figure 3.14 Spectres XPS pour l'étain (Sn 3d), réalisés pour les électrodes de la Figure 3.10.

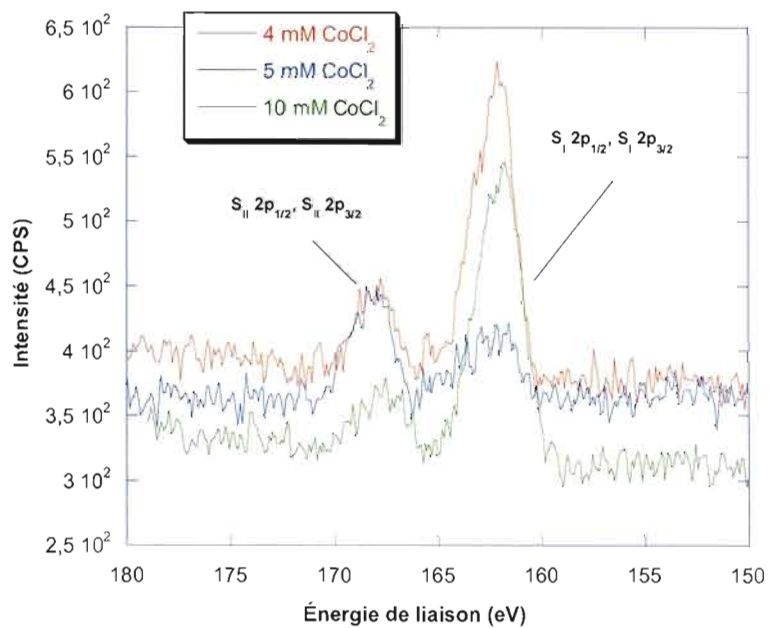


Figure 3.15 Spectres XPS pour le soufre (S 2p), réalisés pour les électrodes de la Figure 3.10.

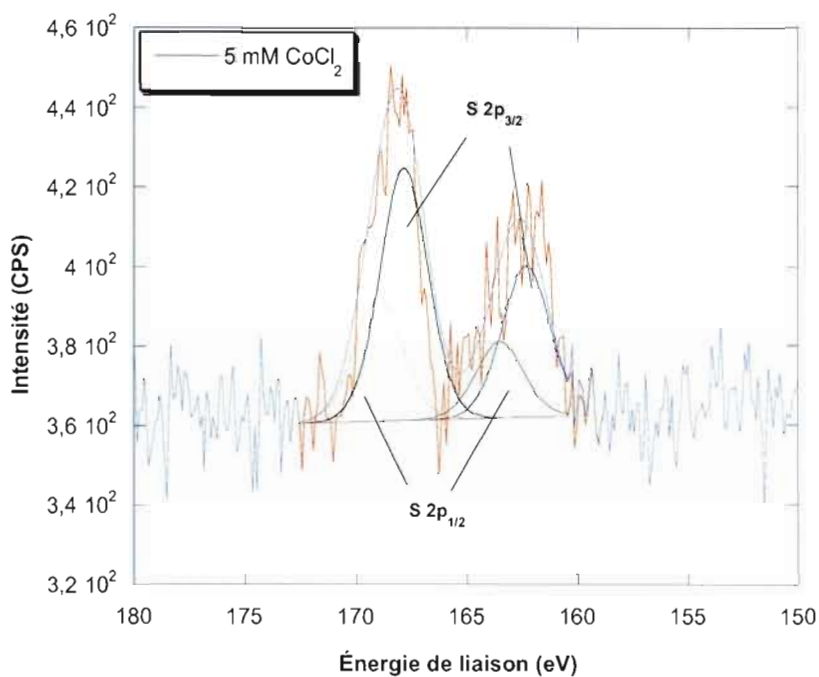


Figure 3.16 Spectre XPS déconvolué pour l'élément soufre (S 2p) de l'électrode préparée avec 5 mM CoCl_2 .

Tableau 3.3 Paramètres des spectres XPS pour le cobalt ($\text{Co } 2p_{3/2}$) et le soufre ($\text{S } 2p_{3/2}$)

Électrode [CoCl_2] (mM)	E_L^* $\text{Co } 2p_{3/2}$ (eV)	Aire sous le pic $\text{Co } 2p_{3/2}$ (CPS·eV)	E_L^* S_I $2p_{3/2}$ (eV)	Aire sous le pic S_I $2p_{3/2}$ (CPS·eV)	E_L^* S_{II} $2p_{3/2}$ (eV)	Aire sous le pic S_{II} $2p_{3/2}$ (CPS·eV)
4	780,9	5 336	162,0	376	167,7	129,2
5	780,9	10 627	162,3	105	167,8	174,4
10	780,7	20 850	161,7	414	167,4	94,2

E_L^* Énergie de liaison

La quantification de CoS à la surface des électrodes analysées est très difficile à faire, en regardant les paramètres du Tableau 3.3. En effet, la tendance des aires sous le pic $S_1 2p_{3/2}$ associé au CoS n'est pas la même que celle des aires sous le pic $Co 2p_{3/2}$. La quantité d'espèces Co^{2+} augmente avec la concentration en $CoCl_2$ de la solution d'électrodéposition, tandis que celle des espèces S^{2-} attribuées au CoS a une évolution moins directe. Par exemple, l'électrode la plus catalytique de toute la série, celle préparée avec 5 mM $CoCl_2$, présente la plus faible quantité de S^{2-} en surface appartenant au CoS. Il faut cependant rappeler que l'aire sous le pic $Co 2p_{3/2}$ est causée par la présence de CoS, mais aussi de $Co(OH)_2$ en surface des électrodes. D'après le Tableau 3.4, l'augmentation de la quantité d'oxygène en surface est beaucoup plus grande entre les électrodes 5 mM et 10 mM $CoCl_2$ qu'entre celles 4 mM et 5 mM $CoCl_2$, signifiant une plus grande augmentation de $Co(OH)_2$. Les données du Tableau 3.3 nous indiquent cependant un accroissement plus constant de la quantité d'espèces Co^{2+} entre les électrodes. Cela suggère que l'augmentation de CoS est plus grande entre les électrodes 4 mM et 5 mM $CoCl_2$.

La meilleure catalyse pour la réduction des espèces disulfures organiques (T_2) observée pour l'électrode préparée à partir d'une solution contenant 5 mM $CoCl_2$ (voir Fig. 3.9) s'expliquerait de la façon suivante. Nous devons savoir que seul le composé CoS catalyse la réaction et que la présence de $Co(OH)_2$ nuit au processus, tel que démontré antérieurement dans notre laboratoire^{54,72}. L'électrode de composition optimale (5 mM $CoCl_2$) contient plus de CoS que celle préparée à partir d'une solution contenant 4 mM $CoCl_2$. Lorsque la concentration en $CoCl_2$ augmente davantage (10 mM), la très grande quantité de $Co(OH)_2$ à la surface de l'électrode diminue de façon importante son effet catalytique.

Tableau 3.4 Paramètres des spectres XPS pour l'oxygène

Électrode [CoCl ₂] (mM)	E _L * O 1s (eV)	Aire sous le pic O 1s (CPS · eV)
4	530,9	13 362
5	531,1	15 627
10	530,9	24 400

E_L* Énergie de liaison

Le seul point qui demeure à être éclairci concerne les quantités relatives d'espèces S²⁻ (associées au CoS) à la surface des électrodes. La plus faible quantité mesurée pour l'électrode la plus catalytique est en désaccord avec tous les autres paramètres d'XPS. Pour cette électrode, le soufre oxydé est même plus important que le soufre à l'état S²⁻ (Tableau 3.3). Une hypothèse que nous pouvons émettre est que les films déposés ne sont pas uniformes.

Dans le but de mieux comprendre les principaux facteurs qui influencent la catalyse de la série d'électrodes présentée à la Figure 3.9, l'analyse MEB a été réalisée sur les mêmes électrodes que celles analysées par XPS. Les images obtenues sont présentées à la Figure 3.17, qui inclue celle du substrat de verre conducteur. La différence de morphologie entre le substrat (image a) et les trois films (images b, c et d) est évidente, malgré le fait que les films déposés soient presque invisibles à l'œil nu. Pour les trois électrodes, le substrat ITO_{verre} est complètement recouvert, avec une morphologie très fine de type filiforme. Les électrodes préparées avec 4 et 5 mM CoCl₂ (images b et c) sont semblables alors que celle préparée avec 10 mM CoCl₂ (image d) montre un film plus épais, tel que suggéré précédemment par les analyses XPS.

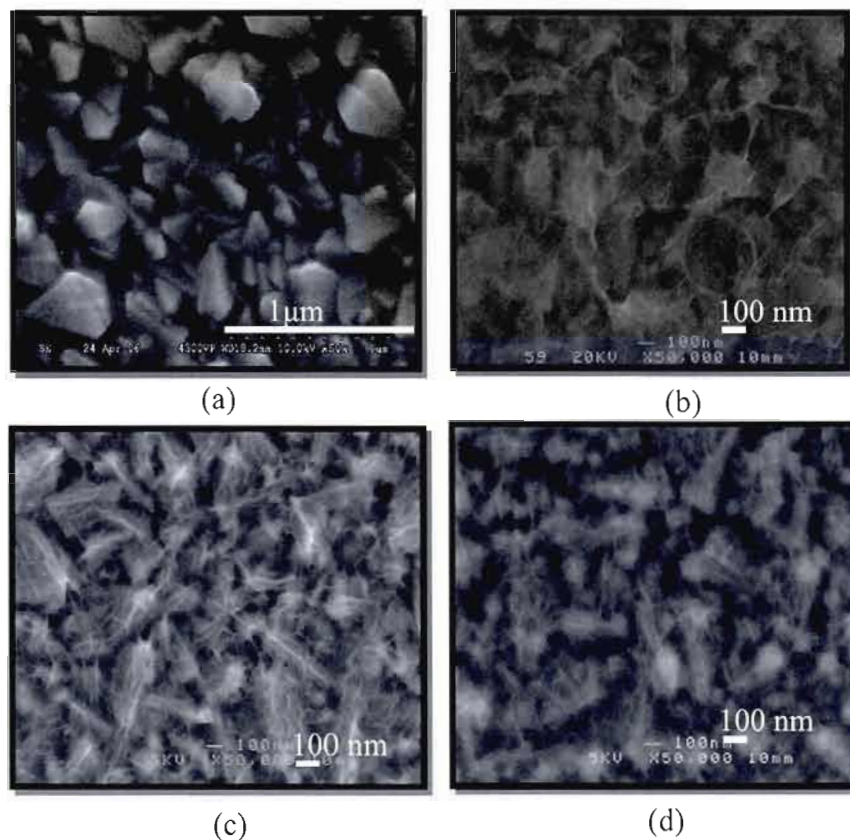


Figure 3.17 Micrographies de différents films: (a) substrat ITO_{verre}; (b) ITO_{verre} – CoS préparé avec 4 mM CoCl₂; (c) ITO_{verre} – CoS préparé avec 5 mM CoCl₂; (d) ITO_{verre} – CoS préparé avec 10 mM CoCl₂. Les paramètres de dépôt sont les mêmes que ceux indiqués dans la légende de la Figure 3.9. Grossissement : 50 000 x.

Afin de vérifier si les films présentent une bonne uniformité, un grossissement moins élevé (5 000 x) a été employé. La Figure 3.18 présente les images obtenues pour les électrodes préparées avec 5 (image a) et 10 (image b) mM CoCl₂. Les deux électrodes montrent la présence de dépôts blanchâtres cristallisés sur une surface plus lisse.

Pour chaque électrode, deux analyses EDX ont été réalisées à des endroits différents. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.5 sous forme de

pourcentages atomiques pour les éléments Co, S, Sn et O. Chaque première mesure a été faite en focalisant le faisceau d'électrons sur les dépôts cristallisés, et le pourcentage de cobalt obtenu ici est beaucoup plus grand que celui du soufre. Ces morphologies sont probablement constituées de $\text{Co}(\text{OH})_2$ qui se forme dans la solution d'électrodéposition, tel que discuté précédemment. En accord avec les données XPS, la proportion de cobalt est plus grande pour l'électrode préparée à partir de 10 mM CoCl_2 (plus de $\text{Co}(\text{OH})_2$). Sur la partie lisse de ces films, le pourcentage de soufre devient assez important par rapport à celui du cobalt, soit environ la moitié ou le tiers. Ces résultats suggèrent que la morphologie homogène contient du CoS ainsi que du $\text{Co}(\text{OH})_2$.

L'hétérogénéité des films déposés est suffisante pour perturber les résultats XPS. Dans le cas de cette technique d'analyse, et contrairement à l'EDX, le détecteur ne peut pas être focalisé sur un endroit en particulier. Malgré ce désavantage, l'XPS a permis d'expliquer le comportement electrocatalytique des films formés, l'électrode optimale étant celle préparée à partir d'une solution contenant 5 mM de CoCl_2 .

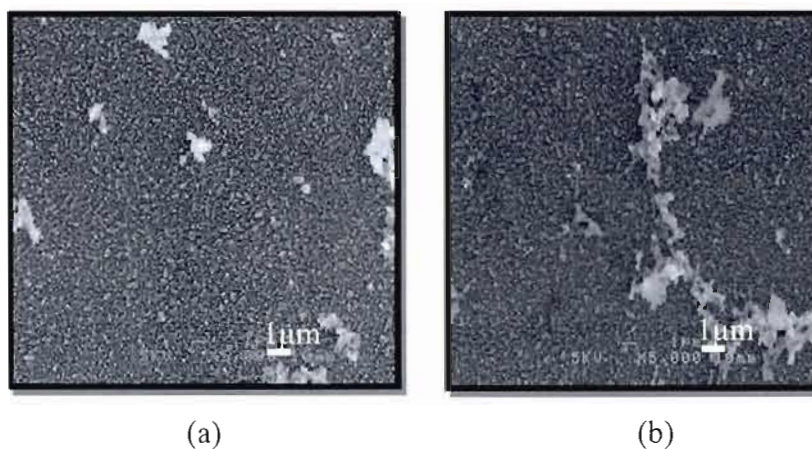


Figure 3.18 Micrographies de différents films: (a) $\text{ITO}_{\text{vrrc}} - \text{CoS}$ préparé avec 5 mM CoCl_2 ; (b) $\text{ITO}_{\text{vrrc}} - \text{CoS}$ préparé avec 10 mM CoCl_2 . Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux indiqués dans la légende de la Figure 3.9. Grossissement : 5 000 x.

Tableau 3.5 Pourcentages atomiques (EDX) des éléments Co, S, Sn et O ainsi que le rapport Co/S des 3 électrodes de la Figure 3.17

	Électrode [CoCl ₂] (mM)	Co (%)	S (%)	Sn (%)	O (%)	Co/S
4	mesure 1 ^a	1,3	0,17	25,1	72,7	7,6
	mesure 2 ^b	69	31,1	-	-	2,2
5	mesure 1 ^a	5,0	0,72	20,0	74,3	6,9
	mesure 2 ^b	1,8	0,54	30,5	67,0	3,2
10	mesure 1 ^a	2,3	0,26	24,3	72,4	8,8
	mesure 2 ^b	2,4	0,97	25,3	70,5	2,5

a – dépôts blanchâtres cristallisés; b – surface plus lisse

3.2.3 Optimisation de la concentration en thiourée

Par la suite, la concentration en thiourée de la solution de déposition a été optimisée. La procédure est toujours la même : avec les meilleures conditions trouvées antérieurement, une série d'électrodes a été préparée en variant seulement la concentration en source de soufre. La gamme de concentrations en thiourée s'étend de 10 à 300 mM. La concentration en CoCl₂ employée pour la préparation de cette série était de 5 mM, le temps de déposition de 30 minutes et le potentiel appliqué pour chaque électrode était de -1,0 V vs Ag/AgCl. Les six électrodes obtenues ont été analysées électrochimiquement de la même manière que la série précédente. Les voltampérogrammes cycliques obtenus sont présentés à la Figure 3.19. En analysant les réponses électrochimiques, il est évident que le changement de concentration en thiourée n'influence pas de façon spectaculaire la catalyse des électrodes.

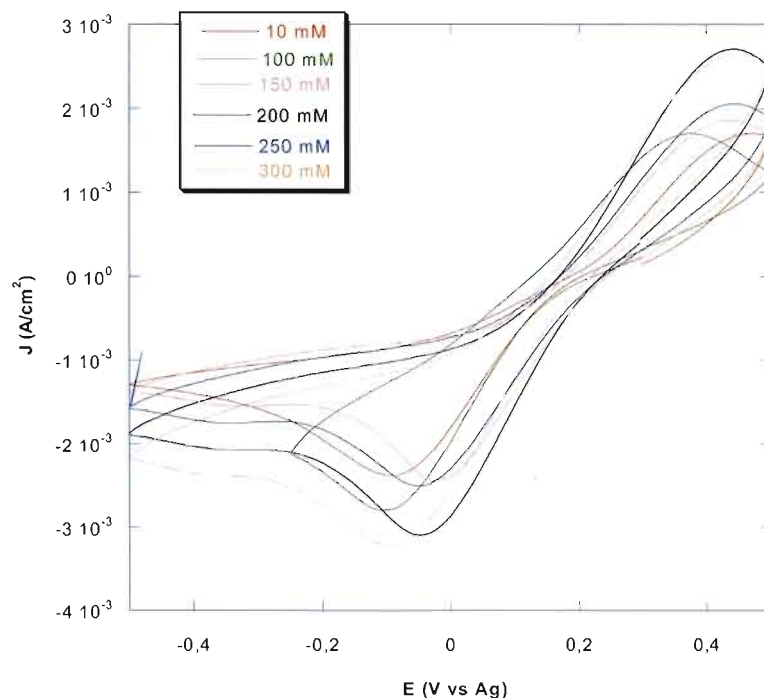


Figure 3.19 Voltampérogrammes cycliques des films préparés sur ITO_{vrrc} à différentes concentrations de thiourée. Solution d'électrodéposition: 5 mM CoCl₂, 10 - 300 mM thiourée, pH = 10. Potentiel de déposition: -1,0 V vs Ag/AgCl. Temps de déposition: 30 minutes. Électrolyte: T₂ 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40% v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.

Tableau 3.6 Paramètres voltampérométriques tirés de la Figure 3.19

[thiourée] (mM)	E_{pc} (V vs Ag)	J_{pc} (mA/cm ²)	ΔE_p (V)
10	-0,09	-1,23	0,56
100	-0,10	-1,72	0,47
150	-0,10	-2,04	0,52
200	-0,05	-2,00	0,50
250	-0,05	-1,58	0,50
300	-0,02	-1,60	0,48

Le potentiel du pic de réduction (E_{Pc}), la densité de courant du pic cathodique (J_{Pc}) et la différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique (ΔE_p) sont notés dans le Tableau 3.6. On remarque que J_{Pc} augmente avec la concentration en thiourée, puis diminue en passant par un maximum pour la concentration de 150 mM. Par contre, le potentiel de réduction se déplace vers des valeurs plus positives avec l'augmentation de cette concentration. Quant au paramètre ΔE_p , il ne varie pas significativement, la plus petite valeur trouvée étant pour la concentration de 100 mM.

Les électrodes préparées avec 100 mM et 150 mM de thiourée ont été analysées par XPS et MEB pour mieux comprendre la différence de leur comportement catalytique. Les spectres XPS de ces électrodes pour le cobalt (Co 2p) et le soufre (S 2p) sont présentés, respectivement, dans les Figures 3.20 et 3.21 et leurs caractéristiques sont données dans le Tableau 3.7. Les spectres déconvolués pour l'électrode préparée à partir de 150 mM de thiourée sont illustrés dans les Figures 3.22 (Co 2p) et 3.23 (S 2p). Les spectres relatifs à l'électrode préparée à partir de 100 mM de thiourée ont été discutés précédemment (voir Fig. 3.12 et 3.16, respectivement).

Le Tableau 3.7 montre que l'énergie de liaison des pics XPS déconvolués pour le cobalt et le soufre est très semblable pour ces deux électrodes, suggérant la présence en leur surface des mêmes espèces dont CoS et Co(OH)₂. La présence de Co(OH)₂ pour l'électrode préparée avec 150 mM de thiourée, tout comme celle obtenue avec 100 mM, est supportée par l'observation d'un pic O 1s à une énergie de 531,0 eV (voir Tableau 3.8) ; pour Co(OH)₂, $E_L=531,2 \text{ eV}^{67}$. Le Tableau 3.8 montre que l'aire sous le pic Sn 3d_{5/2}, associé au substrat de verre conducteur, diminue de façon importante lorsque la concentration en thiourée augmente, impliquant la déposition d'un film catalytique plus épais. Étant donné que l'aire sous le pic O 1s augmente avec la concentration en thiourée, cela suggère que la quantité de Co(OH)₂

est plus grande pour l'électrode préparée avec 150 mM de thiourée. La raison de ce phénomène ne nous apparaît pas évidente.

Le Tableau 3.7 montre que la quantité d'espèces Co^{2+} (CoS et Co(OH)_2) et S^{2-} ($\text{S}_1 2p_{3/2}$: CoS) est beaucoup plus élevée pour l'électrode préparée avec 150 mM de thiourée. La plus grande quantité de CoS expliquerait la meilleure catalyse de cette électrode (voir Tableau 3.6) même si la quantité de Co(OH)_2 est aussi plus élevée. Lorsque la concentration en thiourée augmente au-delà de 200 mM, il est fort probable (non vérifié cependant) qu'une plus grande quantité de Co(OH)_2 soit formée à la surface de l'électrode, diminuant son effet catalytique.

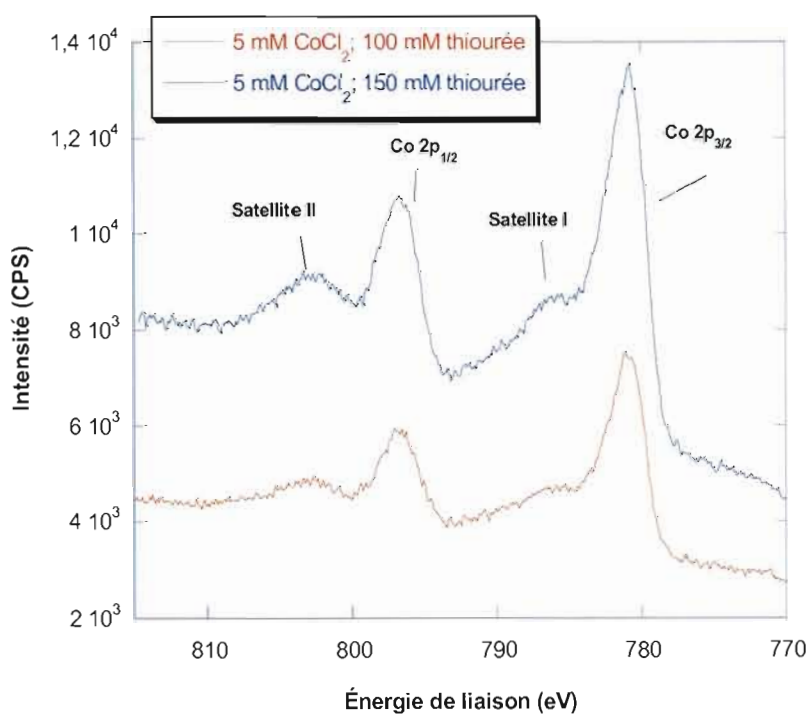


Figure 3.20 Spectres XPS pour le cobalt (Co 2p), réalisés pour les électrodes préparées avec 100 mM et 150 mM de thiourée. Les paramètres de dépôt sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 3.19.

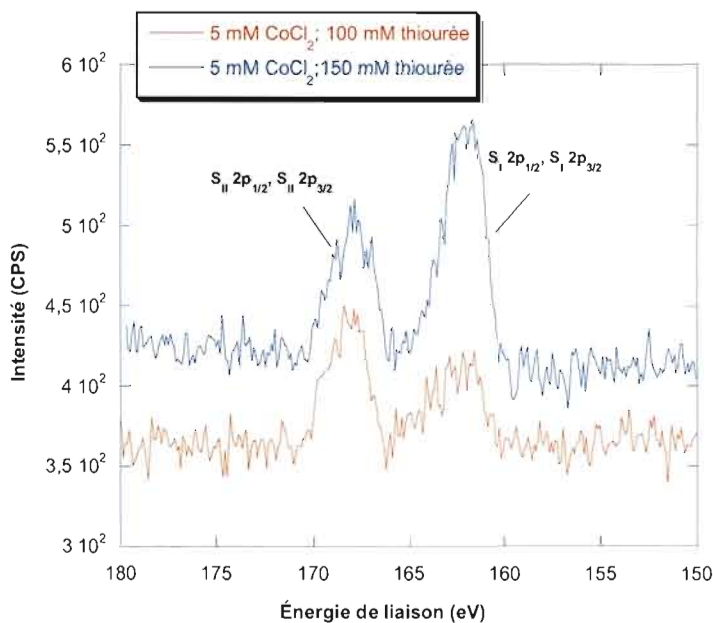


Figure 3.21 Spectres XPS pour le soufre (S 2p), réalisés pour les électrodes préparées avec 100 mM et 150 mM de thiourée. Les paramètres de dépôt sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 3.19.

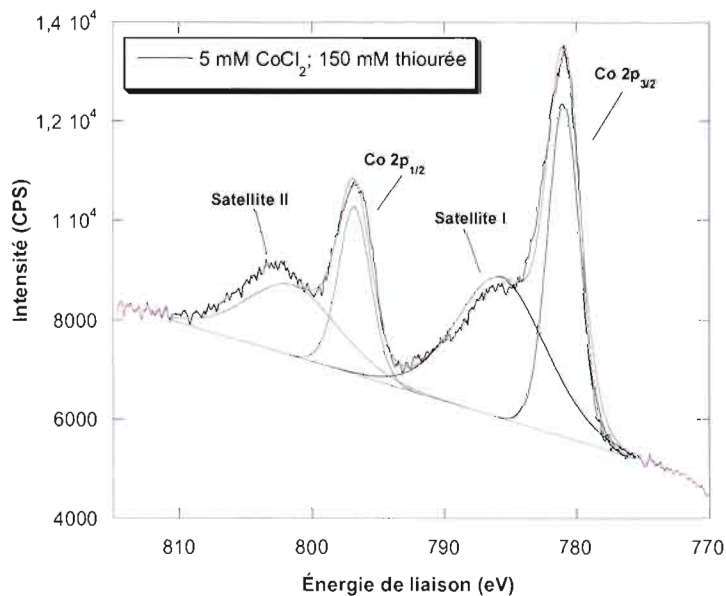


Figure 3.22 Spectre XPS déconvolué pour l'élément cobalt (Co 2p) de l'électrode préparée avec 5 mM CoCl_2 et 150 mM thiourée.

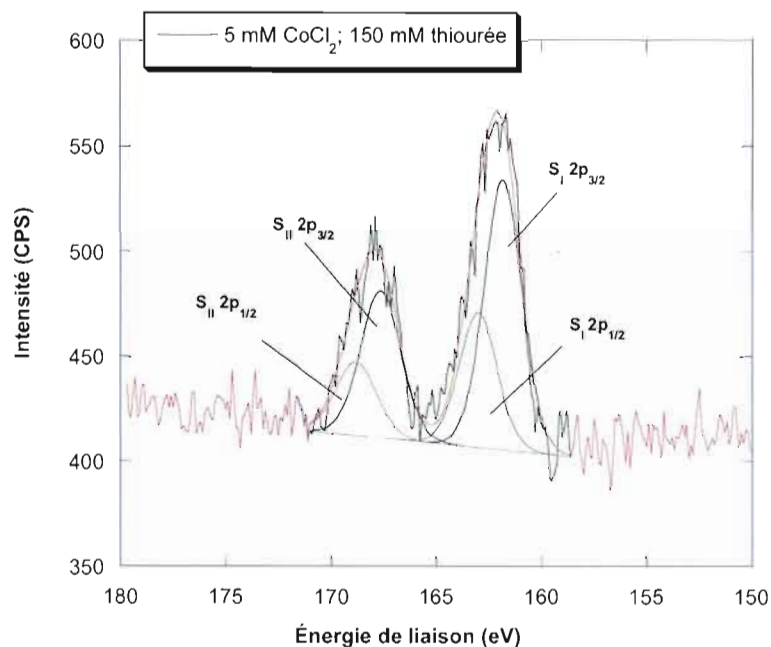


Figure 3.23 Spectre XPS déconvolué pour l'élément soufre (S 2p) de l'électrode préparée avec 5 mM CoCl_2 et 150 mM thiourée.

Les micrographies MEB des deux électrodes analysées par XPS sont présentées à la Figure 3.24. Les images confirment le dépôt plus épais obtenu pour l'électrode préparée avec 150 mM de thiourée (Figure 3.24b). Pour chaque électrode, deux analyses EDX ont été effectuées, l'une sur les dépôts cristallisés (observés avec un

Tableau 3.7 Paramètres des spectres XPS pour le cobalt ($\text{Co } 2p_{3/2}$) et le soufre ($\text{S } 2p_{3/2}$) des électrodes préparées avec 5 mM CoCl_2 et 150 mM thiourée

Électrode [thiourée] (mM)	E_L^* $\text{Co } 2p_{3/2}$ (eV)	Aire sous le pic Co $2p_{3/2}$ (CPS·eV)	E_L^* $\text{S}_I 2p_{3/2}$ (eV)	Aire sous le pic S_I $2p_{3/2}$ (CPS·eV)	E_L^* $\text{S}_{II} 2p_{3/2}$ (eV)	Aire sous le pic S_{II} $2p_{3/2}$ (CPS·eV)
100	780,9	10 627	162,3	105	167,7	174,4
150	780,9	20 869	161,8	294	167,6	171,7

E_L^* Énergie de liaison

grossissement 10 fois moins grand que celui employé à la Figure 3.24; voir la Figure 3.18 pour un exemple de micrographie), et l'autre sur la section plus lisse des films. Le Tableau 3.9 montre que les dépôts cristallisés (mesures 1) contiennent beaucoup plus de cobalt que de soufre, étant probablement constitué majoritairement de Co(OH)_2 . Par ailleurs, la section plus lisse des films contient une proportion de soufre plus importante, environ le tiers de celui du cobalt (mesures 2), en accord avec une quantité beaucoup plus importante de CoS . Le rapport Co/S moins élevé pour l'électrode préparée avec 150 mM thiourée suggère que cette électrode contient plus de CoS catalytique que l'électrode préparée avec 100 mM thiourée, en accord avec les analyses XPS discutées précédemment et les paramètres voltampérometriques du Tableau 3.6, en particulier la densité de courant cathodique. Une concentration de 150 mM en thiourée a donc été considérée optimale et cette valeur a été conservée pour la suite de l'étude.

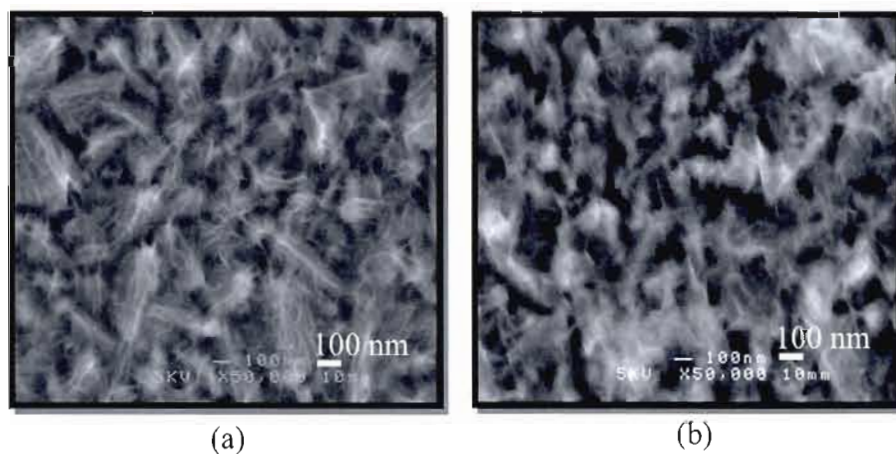


Figure 3.24 Micrographies des deux films préparés avec différentes concentrations en thiourée : (a) 100 mM et (b) 150 mM. Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 3.19. Grossissement : 50 000 x.

Tableau 3.8 Paramètres des spectres XPS pour l'oxygène (O 1s) et l'étain (Sn 3d_{5/2}) des électrodes préparées avec 5 mM CoCl₂ et 150 mM thiourée

Électrode [thiourée] (mM)	E _L * O 1s (eV)	Aire sous le pic O 1s (CPS·eV)	E _L * Sn 3d _{5/2} (eV)	Aire sous le pic Sn 3d _{5/2} (CPS·eV)
100	531,1	15 627	485,7	5 495
150	531,0	23 082	485,9	459

E_L* Énergie de liaison

Tableau 3.9 Pourcentages atomiques (EDX) des éléments Co, S et Sn, ainsi que le rapport Co/S des électrodes préparées avec 100 et 150 mM thiourée

Électrode [thiourée] (mM)	Co (%)	S (%)	Sn (%)	Co/S	
100	mesure 1 ^a	5,0	0,72	20,0	6,9
	mesure 2 ^b	1,8	0,54	30,5	3,3
150	mesure 1 ^a	1,2	0,25	25,3	4,8
	mesure 2 ^b	1,1	0,39	27,0	2,8

a – dépôts blanchâtres cristallisés; b – surface plus lisse

3.2.4 Optimisation du temps de dépôt

Une fois les concentrations des deux réactifs optimisées, l'influence du temps de dépôt sur la catalyse a été étudiée. Ce paramètre est très important dans le cas des méthodes d'électrodéposition parce qu'il influence l'épaisseur des films déposés. Dans le cadre de ce projet de recherche, l'épaisseur des films joue un rôle important considérant qu'elle influence directement leur transparence dans le domaine visible du spectre solaire. En utilisant cette méthode, la déposition est très lente : un film obtenu pendant 30 minutes est presque invisible à l'œil nu. Cependant, ce film est trop

mince pour être caractérisé par DRX, une technique importante pour déterminer la nature et la cristallinité des dépôts obtenus, ce qui constitue un certain désavantage.

Dans le but de trouver le meilleur temps de déposition pour la catalyse des disulfures, une autre série d'électrodes a été préparée en variant seulement le temps de déposition. Les autres paramètres de déposition ont été ceux optimisés antérieurement : 5 mM de CoCl_2 , 150 mM de thiourée à pH 10 et un potentiel de $-1,0$ V vs Ag/AgCl. Les temps de déposition ont été de 10, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes, et pour chaque électrode fabriquée, la solution d'électrodéposition a été changée, comme c'était le cas pour les préparations des séries précédentes. La série de films ainsi préparée a été caractérisée électrochimiquement par voltampérométrie cyclique. Les voltampérogrammes obtenus sont présentés à la Figure 3.25 et les paramètres voltampérométriques les plus importants sont indiqués dans le tableau 3.10.

La densité de courant cathodique (J_{pc}) augmente avec le temps de déposition, puis diminue en passant par un maximum de $-2,04 \text{ mA/cm}^2$ pour l'électrode préparée pendant 30 minutes. Le potentiel de réduction le plus positif et la plus petite différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique (ΔE_p) sont obtenus pour l'électrode préparée pendant 50 minutes. Pour un temps de déposition de 60 minutes, l'électrode montre la densité de courant cathodique la plus faible.

Afin de comprendre comment le dépôt se forme à la surface du substrat d'ITO_{verre}, trois électrodes de cette série ont été choisies pour l'analyse MEB : celles préparées pendant 10, 30 et 60 minutes. Les micrographies obtenues, réalisées avec un grossissement de 50 000 x, sont présentées à la Figure 3.26. La morphologie du substrat, due au film d'ITO, est observable dans le cas de la première électrode, qui contient un dépôt mince uniforme. En augmentant le temps de déposition à 30 minutes (image b), l'aspect morphologique de l'ITO est complètement modifié, même si le film déposé est très mince. Enfin, lorsque la déposition est prolongée à 60 minutes (image c), l'épaisseur du dépôt est accru. L'épaisseur du dépôt augmente

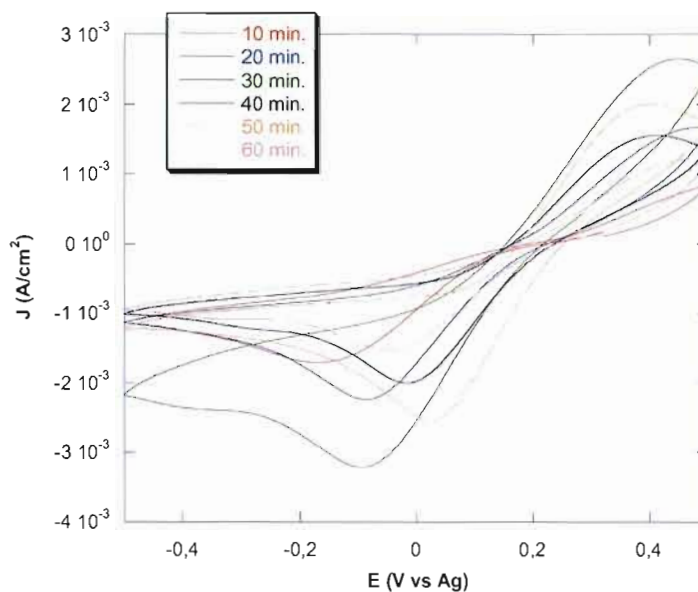


Figure 3.25 Voltampérométries cycliques des films préparés sur $\text{ITO}_{\text{verre}}$ à différents temps de dépôt: 10-60 minutes. Solution d'électrodéposition: 5 mM CoCl_2 , 150 mM thiourée, pH = 10. Potentiel de dépôt: -1,0 V vs Ag/AgCl. Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40% v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.

Tableau 3.10 Paramètres voltampérométriques tirés de la Figure 3.25

Temps de dépôt (min)	E_{p_c} (V vs Ag/AgCl)	J_{p_c} (mA/cm ²)	ΔE_p (V)
10	-0,17	-1,18	0,66
20	-0,10	-1,78	0,56
30	-0,10	-2,04	0,52
40	-0,01	-1,50	0,42
50	0,02	-1,60	0,38
60	-0,04	-1,00	0,50

donc avec le temps de déposition, comme prévu. Sa détermination a été tentée par MEB, mais la limite entre le dépôt et l'ITO n'a pas été détectée.

Le Tableau 3.11 montre les résultats de l'analyse EDX pour les éléments Co, S, Sn et O. Comme précédemment, deux mesures ont été réalisées pour chacune des électrodes. L'électrode préparée pendant 10 minutes ne contient pas de soufre (0,01 %), et donc pas de CoS, sur les deux zones analysées, le peu de cobalt détecté (0,25 %) provenant possiblement d'un léger dépôt de Co(OH)_2 et/ou d'une faible quantité du réactif CoCl_2 adhérent à la surface du substrat. Il n'est donc pas surprenant que cette électrode catalyse très mal la réduction des disulfures (voir Tableau 3.10). La meilleure catalyse présentée par l'électrode préparée pendant 30 minutes est donc due à la présence d'un dépôt de CoS, notamment sur la surface plus lisse de l'électrode (mesure 2). Le dépôt plus épais de l'électrode préparée pendant 60 minutes, en accord avec le contenu plus important en cobalt et en soufre par rapport aux autres électrodes et avec un pourcentage plus petit d'étain provenant du substrat conducteur, pourrait expliquer sa moins bonne activité catalytique (dépôt plus résistif). Pour cette série d'électrodes, aucune analyse XPS n'a été effectuée.

Cette méthode de préparation des films catalytiques de CoS pourrait présenter un intérêt pour la fabrication de la cathode de la pile solaire développée dans notre laboratoire. Dans le cadre de ce projet, l'effet d'un recuit du film déposé a été étudié; la meilleure température de recuit est de 200°C. Il a été observé que les films recuits à cette température améliorent la catalyse (diminution de l'intervalle de potentiel ΔE_p de 0,2 V). Il est intéressant de mentionner que cette nouvelle méthode peut très bien concurrencer la méthode brevetée⁵⁴, la première développée au laboratoire pour l'électrodéposition du CoS.

Tableau 3.11 Pourcentages atomiques (EDX) des éléments Co, S, Sn et O, ainsi que le rapport Co/S des électrodes préparées pendant 10, 30 et 60 minutes

Électrode :		Co	S	Sn	O	Co/S
temps de déposition (min.)		(%)	(%)	(%)	(%)	
10	mesure 1 ^a	0,25	0,01	31,3	67,3	25,0
	mesure 2 ^b	0,25	0,01	31,3	67,3	25,0
30	mesure 1 ^c	1,2	0,25	25,3	72,8	4,8
	mesure 2 ^d	1,1	0,39	27,0	70,7	2,8
60	mesure 1 ^c	9,0	2,1	13,6	74,3	4,3
	mesure 2 ^d	2,7	0,70	21,5	73,4	3,8

a – première zone analysée; b – deuxième zone analysée;
c – dépôts blanchâtres cristallisés; d – surface plus lisse

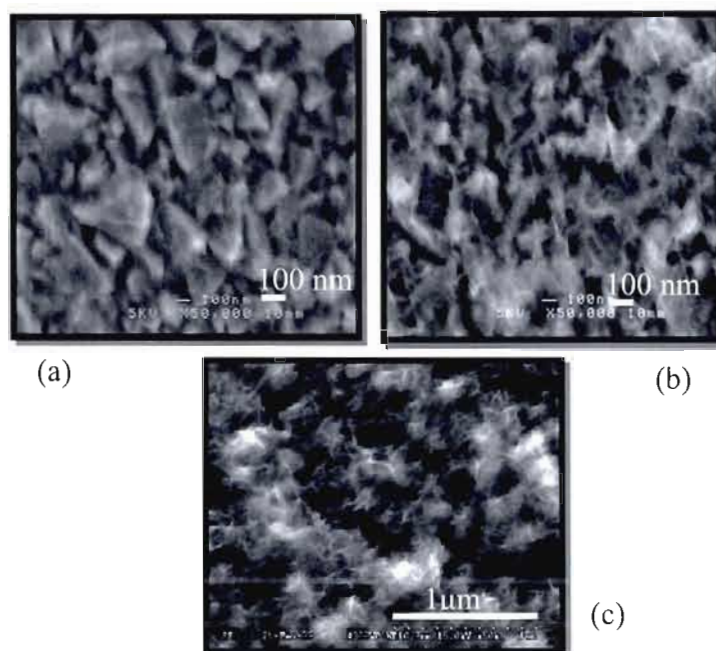


Figure 3.26 Micrographies de films préparés avec différents temps de déposition : (a) 10 minutes; (b) 30 minutes; et (c) 60 minutes. Les paramètres de déposition sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 3.25. Grossissement : 50 000 x.

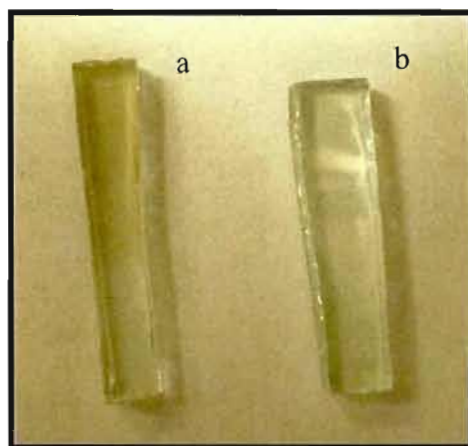


Figure 3.27 Photo de deux électrodes : (a) $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ préparé avec 5 mM de CoCl_2 , 100 mM de thiourée, à pH 10, pendant 30 minutes, à $-1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$; (b) substrat d' $\text{ITO}_{\text{verre}}$.

Une photo d'un film de CoS préparé par cette méthode est présentée à la Figure 3.27. La transparence de l'électrode est assez élevée, ce qui permet son utilisation comme cathode dans la pile solaire. La Figure 3.27a présente une électrode préparée avec 5 mM de CoCl_2 , 150 mM de thiourée, à pH 10, pendant 30 minutes, à $-1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, tandis que le substrat d' $\text{ITO}_{\text{verre}}$ non recouvert est présenté à la Figure 3.27b.

3.2.5 Optimisation pour un substrat d' $\text{ITO}_{\text{plastique}}$

L'avantage majeur de cette méthode est qu'elle peut permettre de déposer une couche catalytique de CoS sur un substrat de plastique conducteur ($\text{ITO}_{\text{plastique}}$). Cela offre la possibilité de fabriquer une pile solaire flexible. Les premiers tests ont été effectués avec un substrat d'une résistivité de surface de $40 \Omega/\square$ (Sheldahl). Une optimisation de la déposition a été tentée, mais les résultats étaient moins bons que ceux obtenus avec les films déposés sur le substrat d' $\text{ITO}_{\text{verre}}$. Une optimisation a ensuite été essayée avec un plastique conducteur d'une résistivité de surface de $10 \Omega/\square$, pour lequel SnO_2 est dopé à l'or et à l'argent (Delta Technologies). Les résultats

n'étaient pas encourageants : peu importe le potentiel appliqué, la déposition de cobalt métallique non catalytique (reflet miroir à l'œil nu) était favorisée.

Un autre type d'ITO_{plastique} de même résistivité ($10 \Omega/\square$), mais de composition inconnue, a été essayé (Thin Film Devices). Avec les concentrations optimisées précédemment (5 mM de CoCl_2 , 150 mM de thiourée), le potentiel de déposition a été optimisé pour ce type de substrat. Quatre valeurs de potentiel ont été employées: -0,8, -0,9, -1,0 et - 1,1 V vs Ag/AgCl. Les voltampérogrammes cycliques obtenus avec ces électrodes préparées pendant 30 minutes sont présentés à la Figure 3.28.

Sans évaluer précisément les paramètres voltampérométriques, il est évident que la meilleure catalyse est obtenue avec l'électrode préparée à -0,9 V vs Ag/AgCl. En effet, la densité de courant pour la réduction des disulfures est la plus élevée et le potentiel de pic du courant cathodique est le plus positif. Le seul objectif des essais réalisés avec un substrat plastique conducteur, contrairement à ceux effectués avec un substrat de verre conducteur, est de vérifier si la méthode d'électrodéposition du CoS permet de fabriquer des électrodes flexibles et quasi-transparentes présentant une activité catalytique intéressante pour la réduction des disulfures organiques (intérêt purement technologique). En conséquence, aucune analyse XPS et EDX n'a été faite pour comparer la déposition des dépôts formés.

Une autre optimisation faite est celle pour le temps de déposition, qui varie entre 10 et 50 minutes. Les conditions de préparation sont les mêmes qu'antérieurement, avec un potentiel de déposition de -0,9 V vs Ag/AgCl. Les voltampérogrammes cycliques obtenus sont présentés à la Figure 3.29. On remarque aisément que la meilleure catalyse est obtenue avec le film préparé pendant 30 minutes, identique aux résultats obtenus sur ITO_{verre}. Ce film est nettement supérieur aux autres, la comparaison des valeurs précises des paramètres voltampérométriques n'étant pas nécessaire encore une fois.

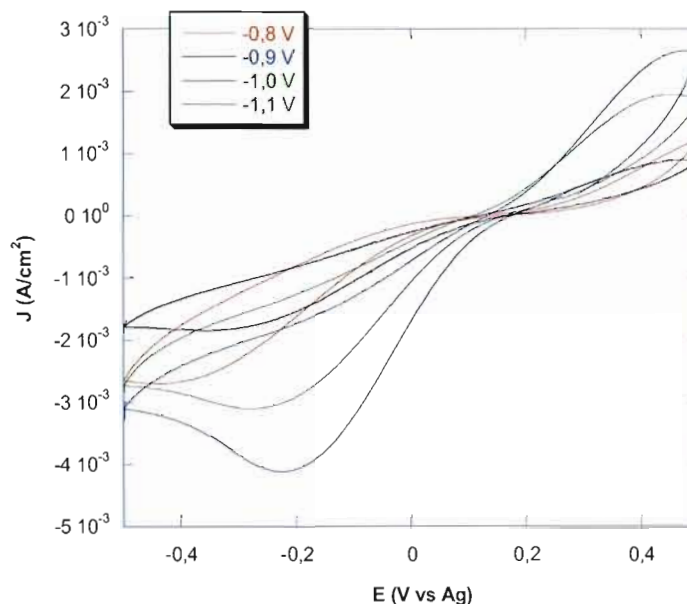


Figure 3.28 Voltampérogrammes cycliques obtenus avec des films préparés sur ITO_{plastique} ($10 \Omega/\square$; Thin Film Devices) à différents potentiels de dépôt. Solution d'électrodéposition: 5 mM CoCl_2 , 150 mM thiourée, pH = 10. Temps de dépôt: 30 minutes. Electrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF – DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50 \text{ mV/s}$.

Une analyse MEB a tout de même été réalisée sur le film qui présentait la meilleure catalyse ainsi que sur le substrat non recouvert. Malheureusement, le seul appareil disponible à ce moment était le Jeol JSM-6300F, dont la résolution maximale est de 50 000 x, insuffisante pour distinguer les deux morphologies. Une analyse EDX a été effectuée pour le film le plus catalytique préparé pendant 30 minutes, à -0,9 V vs Ag/AgCl, avec 5 de mM CoCl_2 et 150 mM de thiourée. Le Tableau 3.12 montre la présence d'une quantité relativement importante d'étain, d'or et d'indium provenant du substrat conducteur. La composition du substrat conducteur peut jouer un rôle très important dans le cas d'une électrodéposition; par exemple un dopage à l'argent et à l'or favorise, dans le cas de cette méthode de préparation, la dépôt de cobalt métallique tel que discuté précédemment.

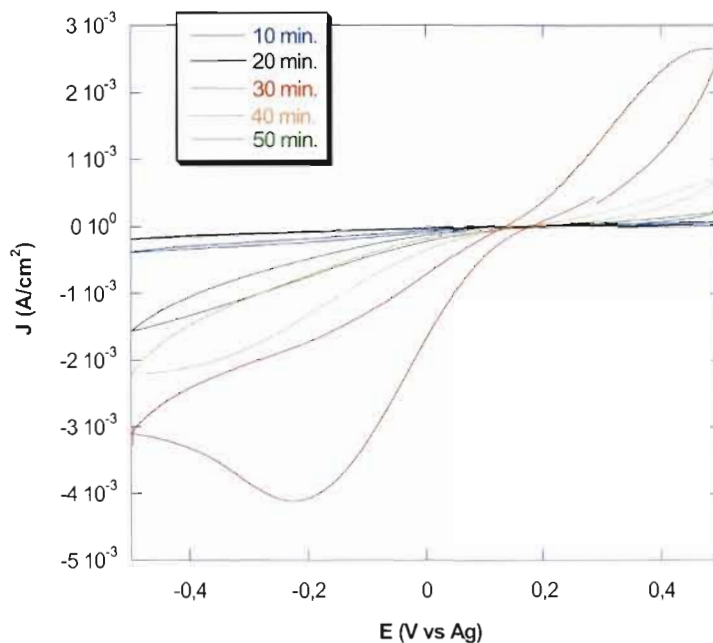


Figure 3.29 Voltampérommes cycliques obtenus avec des films préparés sur ITO_{plastique} ($10 \Omega/\square$; Thin Film Devices) à différents temps de déposition. Solution d'électrodéposition: 5 mM CoCl_2 , 150 mM thiourée, pH = 10. Temps de déposition: 30 minutes. Electrolyte: T₂ 20 mM dissous dans DMF – DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50 \text{ mV/s}$.

Tableau 3.12 Pourcentages atomiques (EDX) et rapport Co/S pour l'électrode la plus catalytique préparée sur ITO_{plastique} ($10 \Omega/\square$; Thin Film Devices) à -0,9 V vs Ag/AgCl pendant 30 minutes

Zone analysée	Co (%)	S (%)	Co/S	In (%)	Au (%)	Sn (%)	O (%)
Mesure 1 ^a	0,58	0,39	1,5	5,0	2,6	1,4	90,1
Mesure 2 ^b	1,2	0,63	1,9	5,2	2,7	1,3	88,8

a - première zone analysée; b - deuxième zone analysée

Dans ce cas-ci, aucun reflet miroir n'a été observé suite à la déposition, suggérant qu'aucun (ou très peu) de cobalt métallique a été déposé. Il semble donc que c'est l'argent qui favorise davantage la formation de cobalt métallique.

Le Tableau 3.12 montre les résultats de l'analyse EDX réalisée sur deux zones différentes du dépôt le plus catalytique. On note que le film n'est pas uniforme en ce qui regarde le contenu en cobalt et en soufre, bien que le rapport Co/S soit similaire avec des valeurs comprises entre 1,5 et 1,9. Ces dernières valeurs, inférieures à celle obtenue avec le substrat d'ITO_{verre} (voir Tableau 3.11, 30 minutes, mesure 2), suggèrent la déposition majoritaire de CoS.

Un autre type de plastique conducteur d'une résistivité de surface de $10 \Omega/\square$ a été essayé, gracieusement offert par la compagnie japonaise Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. Il s'agit d'un plastique à base de polyéthylène téréphtalate, comme les autres substrats employés précédemment, recouvert d'une couche d'ITO sans autre métal de dopage. Malheureusement, ce plastique conducteur n'est plus disponible commercialement, donc seulement un seul test a été fait sur une seule électrode sans aucune optimisation (nous n'avons reçu qu'un petit échantillon) et le résultat obtenu est le meilleur (catalyse pour la réduction des disulfures). La comparaison est faite à la Figure 3.30, où les voltampérogrammes cycliques des meilleures électrodes sur ITO_{verre} et ITO_{plastique} ($10 \Omega/\square$; Thin Film Devices et compagnie japonaise) sont présentés. Cette figure démontre clairement que la catalyse des films dépend fortement de la composition du substrat. En ce sens, la meilleure réponse est obtenue avec le substrat d'ITO_{PET} sans dopage à l'or, mais il est difficile d'obtenir commercialement un substrat plastique assez conducteur sans dopage métallique supplémentaire, qui a le but d'augmenter la conductivité de surface. Malgré le fait que les études pour cette méthode ne soient pas complètes, la méthode offre de bons résultats, comparables à ceux obtenus par la méthode brevetée qui a été réalisé avec un substrat d'ITO_{verre}⁵⁴.

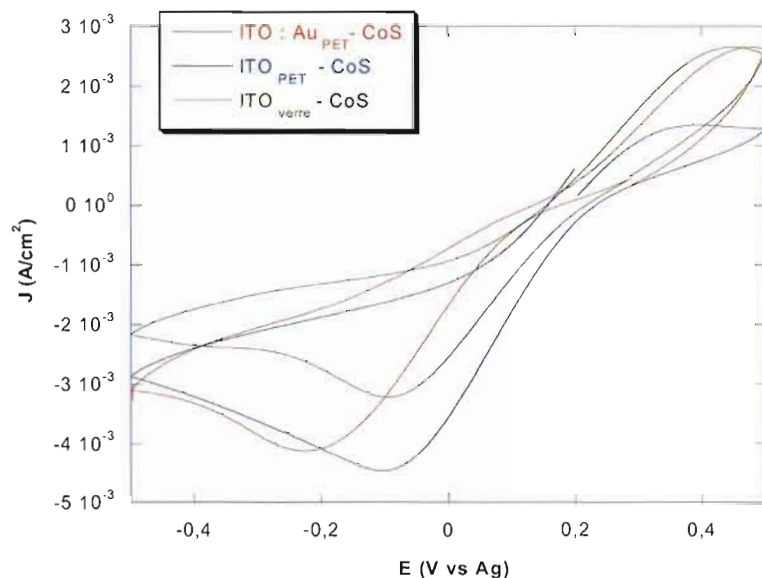


Figure 3.30 Voltampérogrammes cycliques des meilleures électrodes préparées par la méthode avec thiourée sur différents substrats : $\text{ITO}_{\text{verre}}$, $\text{ITO:Au}_{\text{PET}}$ (Thin Film Devices), et ITO_{PET} (compagnie japonaise). Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans un DMF-DMSO (60% : 40%, v/v), et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50 \text{ mV/s}$.

L'avantage majeur de cette nouvelle méthode est que la préparation du film catalytique est adaptable pour l' $\text{ITO}_{\text{plastique}}$. De plus, les électrodes ainsi préparées présentent une très bonne transparence dans le domaine visible du spectre solaire, ce qui est évidemment d'un intérêt particulier pour une application dans une pile solaire.

L'inconvénient principal de cette méthode est que le substrat conducteur doit présenter une certaine composition, plus exactement sans argent métallique comme agent dopant afin d'obtenir une bonne catalyse. Des analyses supplémentaires (XPS, EDX) sont nécessaires pour améliorer davantage la méthode, notamment avec un substrat d' $\text{ITO}_{\text{plastique}}$. Également, une étude du mécanisme de déposition serait intéressante, pour mieux comprendre les processus chimiques et électrochimiques qui ont lieu. La connaissance du mécanisme pourrait permettre une meilleure optimisation de la méthode.

CHAPITRE IV

Méthode d'électrodéposition à base de thiosulfate de sodium

À partir des travaux effectués dans notre laboratoire sur l'électrodéposition de CuInS_2 , un matériau semi-conducteur^{35,36}, ou présentés dans la littérature^{60,61}, l'électrodéposition de films de CoS avec thiosulfate de sodium comme source de soufre a été étudiée et optimisée dans ce projet. Cette méthode présente plusieurs aspects originaux : i) la synthèse des films de CoS avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ n'a jamais été rapportée dans la littérature, et donc, ii) l'optimisation de chaque paramètre de déposition n'a jamais été réalisée; iii) les électrodes préparées remplissent plusieurs critères désirés: bonne catalyse, semi-transparence, stabilité mécanique, stabilité électrochimique et facilité de préparation. Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés en fonction des paramètres optimisés, comme pour la méthode précédente.

4.1 Optimisation du potentiel de déposition

Un paramètre très important pour une électrodéposition est le potentiel de déposition. Il dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels figurent la nature du substrat et la composition de la solution de déposition. Ici, ce paramètre a été optimisé avec une solution contenant 10 mM de CoSO_4 et 100 mM de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, avec le pH abaissé à 1,5 comme décrit au paragraphe 2.1.4. Pour commencer, un balayage de potentiel vers des valeurs négatives (jusqu'à -2,0 V vs Ag/AgCl) a été réalisé (Figure 4.1). La vitesse de balayage imposée a été relativement faible, soit 5 mV/s, pour mieux observer les phénomènes qui ont lieu à la surface du substrat d'ITO_{verre}. Un dépôt gris-noir s'y forme à partir de -1,0 V vs Ag/AgCl; le courant observé serait

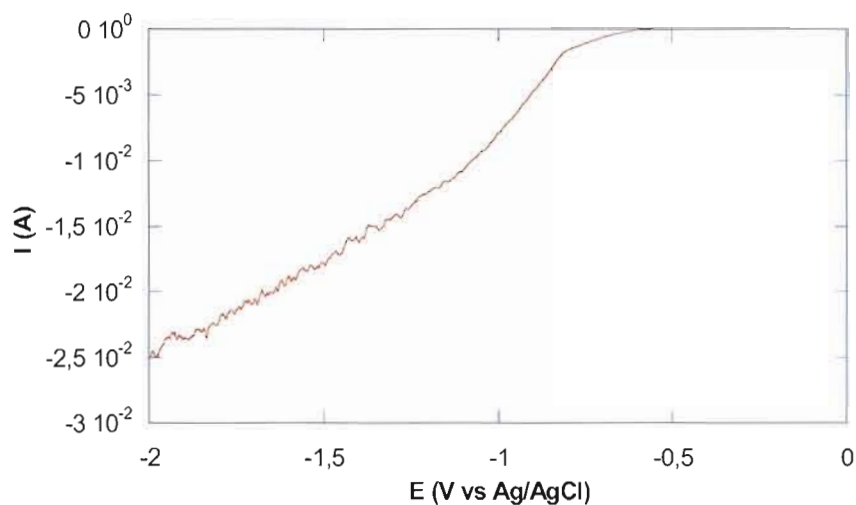


Figure 4.1 Balayage vers des potentiels cathodiques. Électrode de travail : ITO_{vcmc} (1 cm²); électrode de référence : Ag/AgCl 3 M NaCl; électrode auxiliaire : plaque de Pt. Solution d'électrodéposition: 10 mM CoSO₄, 100 mM Na₂S₂O₃, pH = 1,5. $v = 5$ mV/s.

d'abord associé à la réduction du soufre colloïdal formé dans la solution à ce pH ($S + 2 e^- \leftrightarrow S^{2-}$; $E^0 = -0,48$ V vs E.N.H. ou $-0,69$ V vs Ag/AgCl). Un très faible dégagement d'hydrogène se produit en même temps, dégagement qui augmente progressivement pour des valeurs plus négatives de potentiel (courbe non lisse, Figure 4.1). À environ $-1,8$ V vs Ag/AgCl, le dégagement d'H₂ occupe pratiquement toute la surface du substrat, ce qui peut diminuer considérablement l'adhérence du dépôt. Ces informations préliminaires sont utiles pour la suite: la plage de potentiel recherchée se situe donc entre $-1,0$ et $-1,8$ V. Pour être sûr que le choix de cette plage est optimal, des dépositions à des potentiels extérieurs de la plage ($-0,8$ V et $-0,9$ V vs Ag/AgCl) ont été réalisées, même pendant 30 minutes, mais sans obtenir de dépôt visible à l'œil nu.

Afin d'identifier le potentiel optimal, différents dépôts ont été préparés à $-1,0$ V, $-1,2$ V, $-1,4$ V, $-1,6$ V et $-1,8$ V vs Ag/AgCl. Le temps de déposition pour chaque électrode a été d'une minute. La solution d'électrodéposition a été renouvelée pour

chaque électrode préparée, même si les références tirées de la littérature utilisent la même solution pour une déposition de quatre heures sans mentionner de détail sur la stabilité du soufre colloïdal libéré par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en milieu acide (voir Équation 2.3). Les 5 électrodes préparées ont été analysées électrochimiquement avec le système décrit à la section 2.3.3. La solution électrolytique employé a été la même que pour les autres méthodes : T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% - 40%, v/v), et contenant 200 mM de TBAP comme électrolyte support.

Les voltampérogrammes obtenus sont présentés à la Figure 4.2. Le pouvoir catalytique de ces électrodes respecte une tendance, c'est-à-dire qu'il augmente pour les électrodes préparées entre -1,0 V et -1,4 V, puis diminue lorsque le potentiel de déposition devient plus négatif. Cette tendance est plus claire en analysant les paramètres voltampérométriques donnés dans le Tableau 4.1.

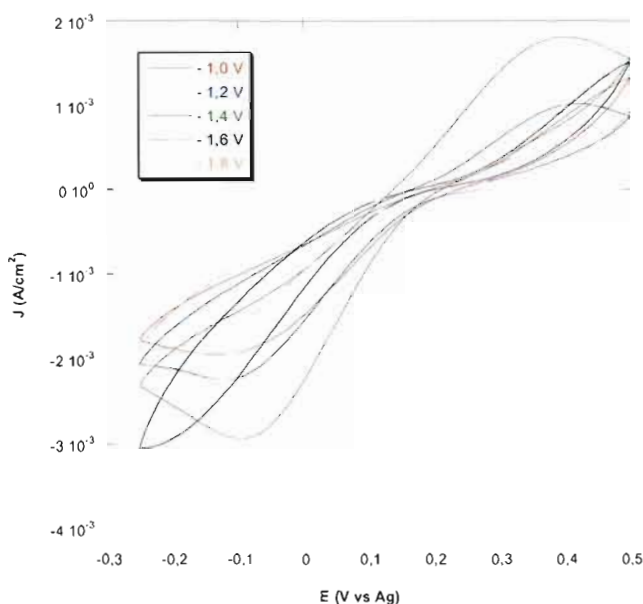


Figure 4.2 Voltampérogrammes cycliques de films préparés sur $\text{ITO}_{\text{VCTTC}}$ à différents potentiels de déposition. Solution d'électrodéposition : 10 mM CoSO_4 , 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pH = 1,5. Temps de déposition : 1 minute. Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans un DMF-DMSO (60% : 40%, v/v), et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.

Tableau 4.1 Paramètres voltampérométriques tirés de la Figure 4.2

$E_{\text{appl.}}$ (V vs Ag/AgCl)	E_{Pc} (V vs Ag)	J_{Pc} (mA/cm ²)	ΔE_{P} (V)
-1,0	-0,12	-0,90	>0,60
-1,2	-0,11	-1,65	0,48
-1,4	-0,08	-1,70	0,47
-1,6	-0,21	-1,00	>0,66
-1,8	-0,18	-0,90	>0,64

Ainsi, on remarque que (i) E_{Pc} devient plus positif, (ii) $|J_{\text{Pc}}|$ augmente et (iii) ΔE_{P} diminue lorsque le potentiel de déposition ($E_{\text{appl.}}$) passe de -1,0 V à -1,4 V; la tendance inverse se produit globalement lorsque $E_{\text{appl.}}$ devient davantage négatif. Ces résultats peuvent s'expliquer de la façon suivante : le film catalytique devient plus important quantitativement lorsque $E_{\text{appl.}}$ devient plus cathodique jusqu'à -1,4 V. À des potentiels encore plus cathodiques, le dégagement d' H_2 devient suffisamment important pour diminuer la qualité du dépôt catalytique. En résumé, l'électrode la plus performante est celle préparée à un potentiel de -1,4 V vs Ag/AgCl. Ce potentiel sera utilisé pour la suite de l'étude.

4.2 Optimisation de la concentration en CoSO_4

Une fois le potentiel de déposition optimisé, les concentrations des sources de cobalt et de soufre ont été variées une à la fois. Tout d'abord, la concentration en CoSO_4 a été optimisée en utilisant une concentration constante en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 100 mM. Le potentiel de déposition a été de -1,4 V vs Ag/AgCl et le temps de déposition d'une minute. Tel que démontré dans notre laboratoire, le soufre colloïdal libéré par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Équation 2.3) ne réagit pas avec le cobalt métallique. Ainsi, la réduction des ions Co^{2+} (Équation 4.1) n'est pas un processus voulu :



Pour contrôler cet aspect de l'électrodéposition, il faut jouer avec les concentrations des espèces impliquées. Il est à prévoir que la concentration en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sera beaucoup plus grande que celle en CoSO_4 de manière à assurer la réduction du soufre colloïdal libéré (Équation 2.4) à la place de celle des ions Co^{2+} présents dans la solution, qui devront par la suite réagir avec les espèces S^{2-} produites à l'électrode pour former CoS (Équation 2.5).

Pour cette étude, cinq électrodes ont été préparées à partir des concentrations suivantes en CoSO_4 : 5, 10, 15, 20 et 25 mM. Les voltampérogrammes cycliques correspondants sont présentés à la Figure 4.3 et les paramètres voltampérométriques sont donnés dans le Tableau 4.2.

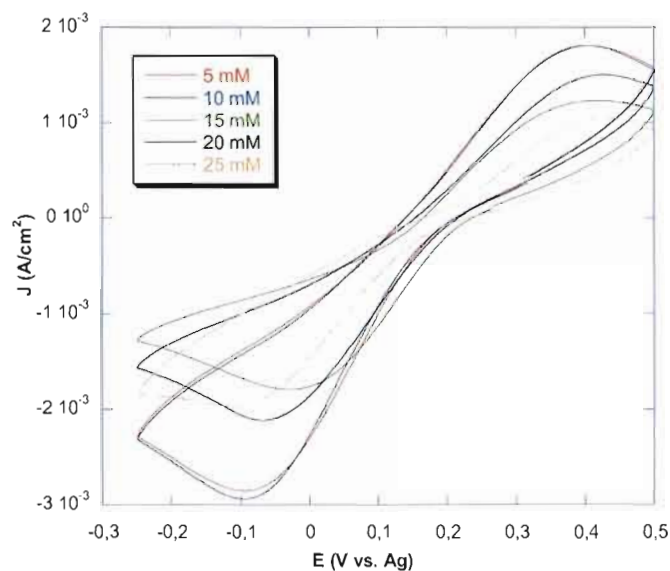


Figure 4.3 Voltampérogrammes cycliques de films préparés à différentes concentrations de CoSO_4 . Solution d'électrodéposition: 5 – 25 mM CoSO_4 , 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pH = 1,5. Potentiel de déposition: -1,4 V vs Ag/AgCl. Temps de déposition: 1 minute. Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.

Tableau 4.2 Paramètres voltampérométriques tirés de la Figure 4.3

[CoSO ₄] (mM)	E _{p,c} (V vs Ag)	J _{p,c} (mA/cm ²)	ΔE _p (V)
5	-0,09	-1,72	0,50
10	-0,08	-1,75	0,49
15	-0,03	-1,24	0,44
20	-0,06	-1,32	0,49
25	-0,10	-1,00	0,53

La plus grande densité de courant cathodique est obtenue avec les électrodes préparées avec 5 et 10 mM CoSO₄. En comparant le potentiel du pic cathodique de ces deux électrodes, il est observable que celui de 10 mM CoSO₄ présente un potentiel plus positif d'environ 10 mV. La meilleure concentration en CoSO₄ pourrait donc être 10 mM bien que 5 mM donne une électrode pratiquement identique.

Une technique d'analyse qui pourrait expliquer l'influence de la concentration en CoSO₄ sur la catalyse des électrodes est l'XPS. Avant tout, cette technique permet de savoir si le matériau catalyseur déposé est bien le CoS. Trois électrodes de la série présentée à la Figure 4.3 ont été analysées par XPS, soit celles préparées avec 5, 10 et 25 mM CoSO₄. Les spectres survols de ces électrodes sont présentés à la Figure 4.4. Ces spectres permettent, en général, d'identifier les éléments chimiques qui se trouvent sur les surfaces analysées d'après l'énergie de liaison des pics. Dans le cas de la présente méthode de déposition, les éléments qui participent au processus sont Co, S, O, Na et C. Tous ces éléments ont été identifiés dans les spectres survols des trois électrodes. Un autre élément retrouvé dans ces spectres est Sn, élément de la couche conductrice d'ITO_{verre}.

Les trois survols sont presque identiques, résultat qui était attendu. Chaque élément présent est identifié à l'aide de plusieurs pics dont celui correspondant à la

transition électronique principale de l'élément. Pour des énergies plus grandes sur ces spectres, des pics Auger sont identifiés pour les mêmes éléments. Les survols démontrent qu'il n'y a pas eu de contamination importante à la surface des trois électrodes, sauf l'azote qui provient probablement de l'air. Les éléments identifiés dans le survol ont été analysés pour conclure si la formation du CoS à la surface du substrat a été efficace.

Les spectres XPS du cobalt (Co 2p) sont présentés à la Figure 4.5 pour les trois électrodes. Parce qu'il s'agit de films minces, les quantités des éléments sont réduites

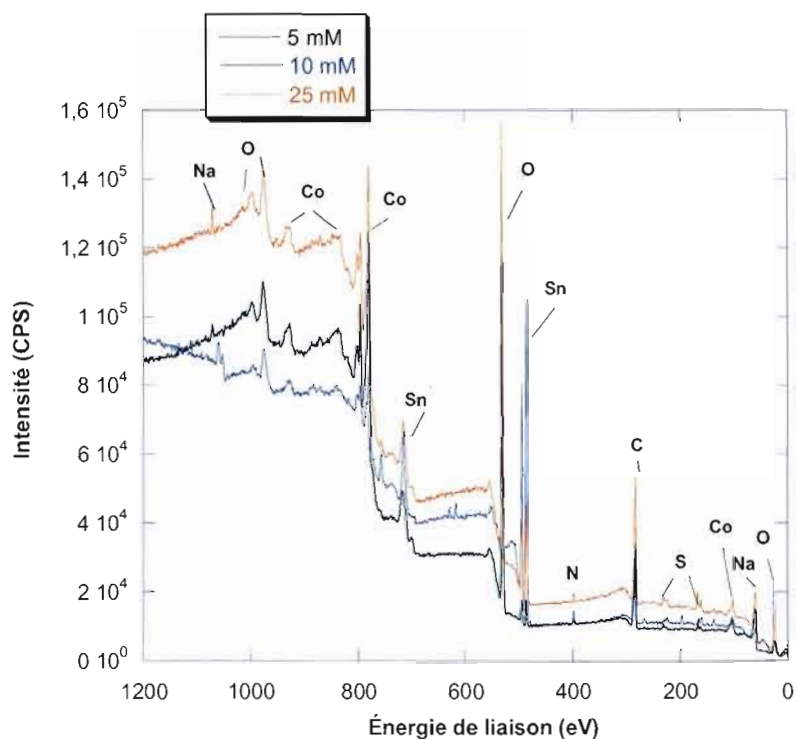


Figure 4.4 Survols XPS des électrodes préparées avec 5, 10 et 25 mM CoSO₄. Les paramètres de dépôt sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 4.3.

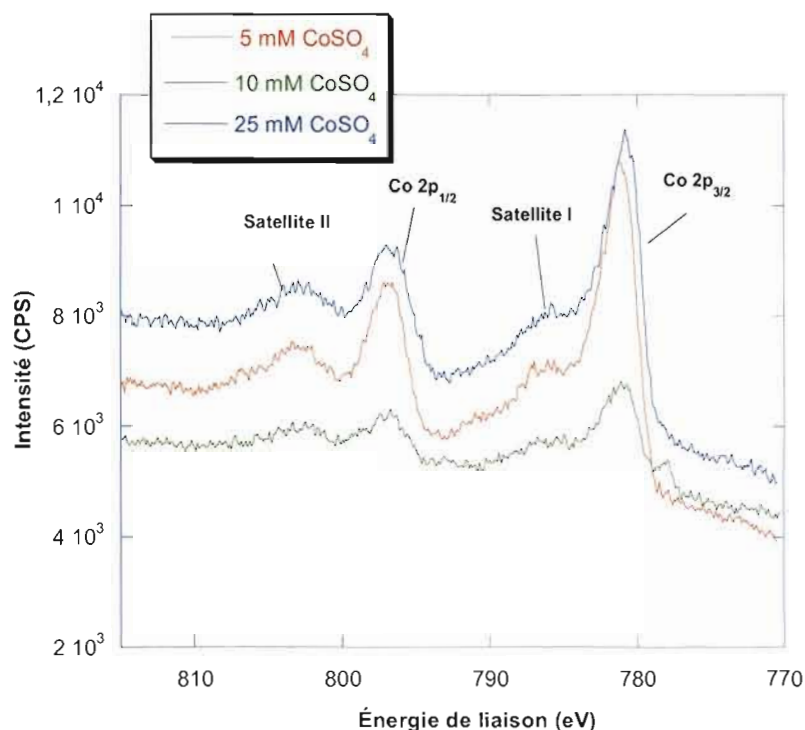


Figure 4.5 Spectres XPS pour le cobalt (Co 2p), réalisés pour les électrodes de la Figure 4.4.

et la ligne de base des spectres n'est pas horizontale. On remarque, comme discuté précédemment, les pics correspondant aux niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, ainsi que leur satellite. Les séparations spin-orbit $\text{Co } 2p_{3/2} - 2p_{1/2}$ sont encore une fois de 15,2 eV pour les trois électrodes, en bon accord avec la valeur de la littérature pour les espèces Co^{2+} . À titre d'exemples, la Figure 4.6 montre les spectres XPS déconvolués du cobalt pour les électrodes préparées avec 5 et 10 mM de CoSO_4 (100 mM de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Le Tableau 4.3 donne les valeurs des paramètres tirés des spectres déconvolués.

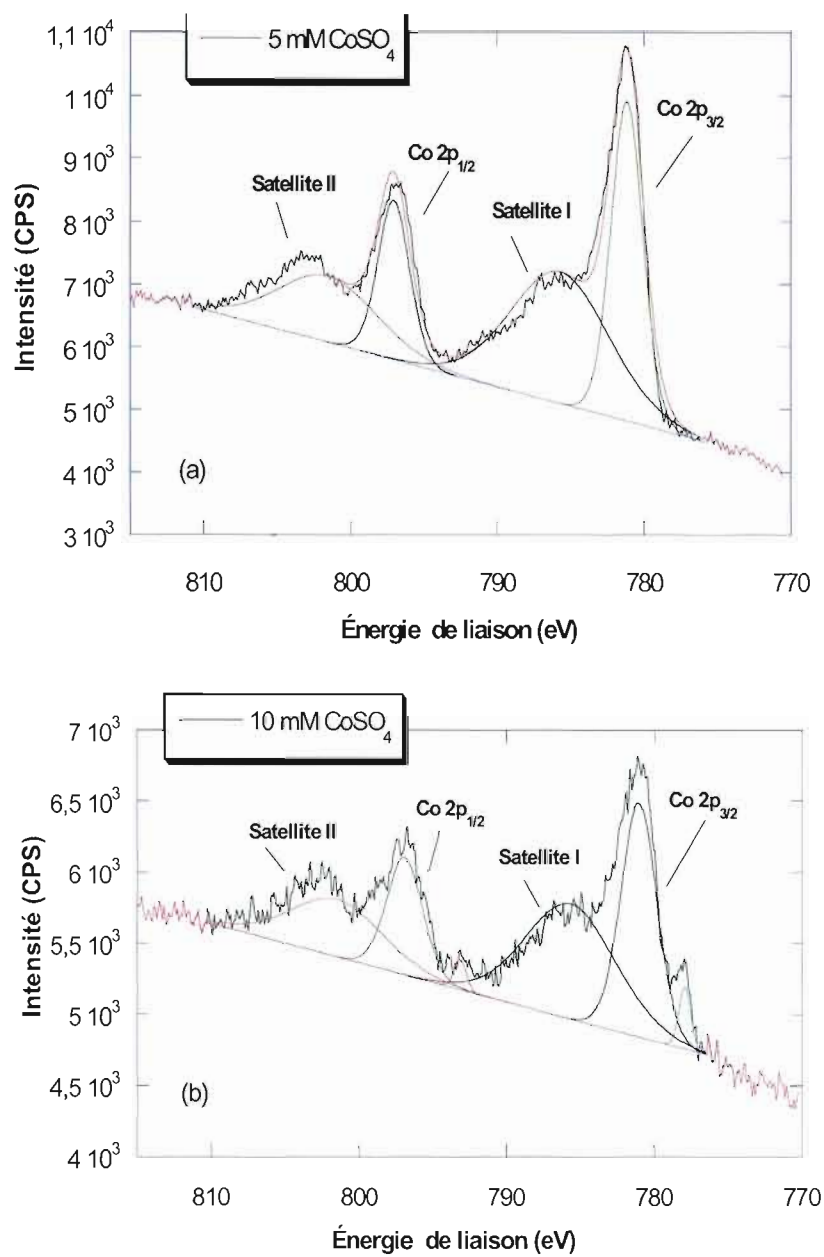


Figure 4.6 Spectres XPS déconvolués pour l'élément cobalt (Co 2p) des électrodes préparées avec : (a) 5 mM CoSO₄ et (b) 10 mM CoSO₄. 100 mM Na₂S₂O₃.

On note que la position du pic $\text{Co } 2p_{3/2}$ varie entre 780,8 eV et 781,0 eV, alors que la position des espèces Co^{2+} dans CoS est de 781,9 eV⁶⁷. Les écarts observés peuvent être attribués à l'influence du large pic associé (i) au satellite I et (ii) à CoSO_4 provenant du bain de déposition. En effet, $E_L = 784,0$ eV pour CoSO_4 selon la littérature. Contrairement à la méthode à base de thiourée, Co(OH)_2 ne peut pas contribuer au pic $\text{Co } 2p_{3/2}$, considérant que la méthode à base de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ emploie un milieu fortement acide ($\text{pH} = 1,5$). Pour l'électrode préparée avec 10 mM CoSO_4 , la Figure 4.6b montre la présence d'un faible pic centré à 778,0 eV qui pourrait être attribué au cobalt métallique ($E_L = 778,3$ eV⁶⁷). Les deux autres électrodes analysées ne présentent pas un tel pic.

La Figure 4.7 illustre les spectres XPS pour le soufre des trois électrodes analysées; le spectre déconvolué pour l'électrode préparée avec 10 mM CoSO_4 est donné en exemple à la Figure 4.8. On distingue, encore une fois, une région associée

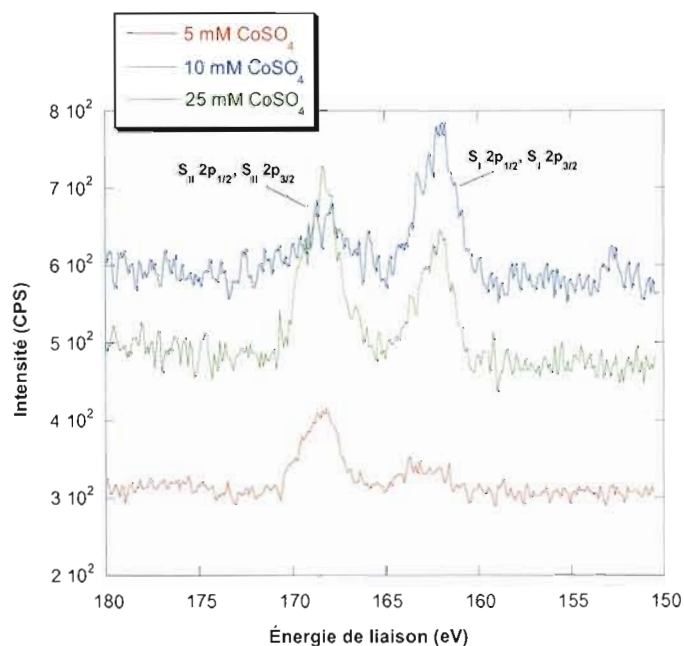


Figure 4.7 Spectres XPS pour le soufre (S 2p), réalisés pour les électrodes de la Figure 4.4.

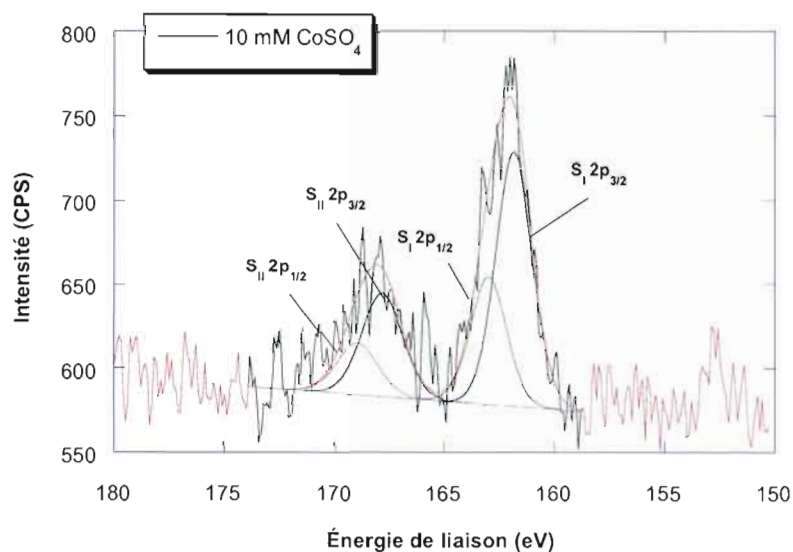


Figure 4.8 Spectre XPS déconvolué pour l'élément soufre (S 2p) de l'électrode préparée avec 10 mM CoSO_4 et 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Tableau 4.3 Paramètres des spectres XPS pour le cobalt (Co $2p_{3/2}$) et le soufre (S $2p_{3/2}$) des électrodes préparées avec 5, 10 et 25 mM CoSO_4

Électrode [CoSO_4] (mM)	E_L^* Co $2p_{3/2}$ (eV)	Aire sous le pic Co $2p_{3/2}$ (CPS·eV)	E_L^* S _I $2p_{3/2}$ (eV)	Aire sous le pic S _I $2p_{3/2}$ (CPS·eV)	E_L^* S _{II} $2p_{3/2}$ (eV)	Aire sous le pic S _{II} $2p_{3/2}$ (CPS·eV)
5	780,8	14 154	162,4	49	167,8	165
10	781,0	780,0 ^a	5 135	437 ^a	161,8	352
25	780,9	12 213	161,9	205	168,0	326

E_L^* Énergie de liaison ; ^a Paramètres pour le $\text{Co}_{\text{métal}}$

à l'ion S^{2-} ($E_L = 162,0$ eV pour la transition $S_{II} 2p_{3/2}$ du composé CoS^{67}) et une autre attribuée au soufre lié à l'oxygène ($E_L = 167,8$ à $168,0$ eV pour $S_{II} 2p_{3/2}$; Tableau 4.3). La présence de $Na_2S_2O_3$ (bain de déposition), avec une E_L attendue de $167,7$ eV, est compatible avec nos résultats; $E_L = 169,7$ eV pour $CoSO_4^{67}$). Il semble que la quantité de $Na_2S_2O_3$ soit plus faible pour l'électrode préparée avec 10 mM $CoSO_4$ et plus grande pour celle préparée avec 25 mM $CoSO_4$.

Le Tableau 4.4 donne les valeurs des paramètres tirés des spectres XPS déconvolués pour l'oxygène (O 1s), l'étain (Sn 3d_{5/2}) et le sodium (Na 1s) des trois électrodes caractérisées. L'observation d'un pic O 1s situé entre $531,0$ et $531,3$ eV, et d'un pic Na 1s à $1071,5$ eV, confirme la présence de $Na_2S_2O_3$ en surface des électrodes, notamment pour celles préparées avec 5 et 25 mM $CoSO_4$. En effet, les valeurs théoriques d'énergie de liaison de ce composé sont de $531,8$ eV (O 1s) et $1071,6$ eV (Na 1s). $CoSO_4$ peut également contribuer avec une E_L théorique de 531 - 532 eV pour O 1s⁶⁷.

Le Tableau 4.4 suggère que le film catalytique est beaucoup plus mince pour l'électrode préparée avec 10 mM $CoSO_4$, avec une aire du pic Sn 3d_{5/2} plus grande. Comme l'aire du pic O 1s ne suit pas la même tendance (aire plus faible),

Tableau 4.4 Paramètres des spectres XPS pour l'oxygène (O 1s), l'étain (Sn 3d_{5/2}) et le sodium (Na 1s) des électrodes préparées avec 5 , 10 et 25 mM $CoSO_4$

Électrode [CoSO ₄] (mM)	E _L * O 1s (eV)	Aire sous		Aire sous		
		le pic O 1s (CPS·eV)	E _L * Sn 3d _{5/2} (eV)	le pic Sn 3d _{5/2} (CPS·eV)	E _L * Na 1s (eV)	Aire sous le pic Na 1s (CPS·eV)
5	531,1	18 142	486,5	1 606	1 071,5	554
10	531,0	11 245	486,7	17 490	-	-
25	531,3	22 500	486,7	3 853	1 071,5	1 479

E_L* Énergie de liaison

cela indique que l'oxygène n'est pas uniquement attribué au constituant SnO_2 du substrat. La présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, plus importante pour l'électrode préparée avec 25 mM CoSO_4 , contribue très certainement à augmenter la quantité d'oxygène en surface.

Le Tableau 4.3 montre que la concentration d'espèces Co^{2+} de surface associées à CoS est la plus faible pour l'électrode préparée avec 10 mM CoSO_4 , mais que celle des espèces S^{2-} est la plus élevée. Considérant que pour les trois électrodes analysées la quantité d'espèces S^{2-} est de beaucoup inférieure à celle des espèces Co^{2+} , cela indiquerait un plus grand contenu de CoS catalytique en surface pour cette électrode. Rappelons que cette électrode démontre la meilleure activité catalytique pour la réduction des espèces disulfures, comparable à l'électrode préparée avec 5 mM CoSO_4 (voir Fig. 4.3). Le fait que cette dernière soit caractérisée par une quantité d'espèces S^{2-} de beaucoup inférieure, suggérant un moins grand contenu de CoS en surface, indiquerait que les dépôts en couche mince ne sont pas uniformes. La moins bonne activité catalytique de l'électrode préparée avec 25 mM CoSO_4 peut s'expliquer en partie par la quantité beaucoup plus importante de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ retrouvée en surface, tel que discuté précédemment.

Des analyses MEB et EDX ont été effectuées sur les trois électrodes pour apporter des informations supplémentaires. Les micrographies sont présentées à la Figure 4.9, pour un grossissement de 50 000 x, avec celle du substrat de verre conducteur au même grossissement. En comparant les micrographies, on note que les électrodes préparées avec 5 et 10 mM CoSO_4 (les images b et c) présentent des morphologies semblables, avec le substrat d' $\text{ITO}_{\text{verre}}$ non complètement recouvert. En effet, la morphologie du substrat (image a) se retrouve entre les particules déposées pour ces deux électrodes. Par contre, l'aspect de l'électrode préparée avec 25 mM de CoSO_4 est différent : le substrat est beaucoup mieux recouvert, donc l'épaisseur du dépôt augmente.

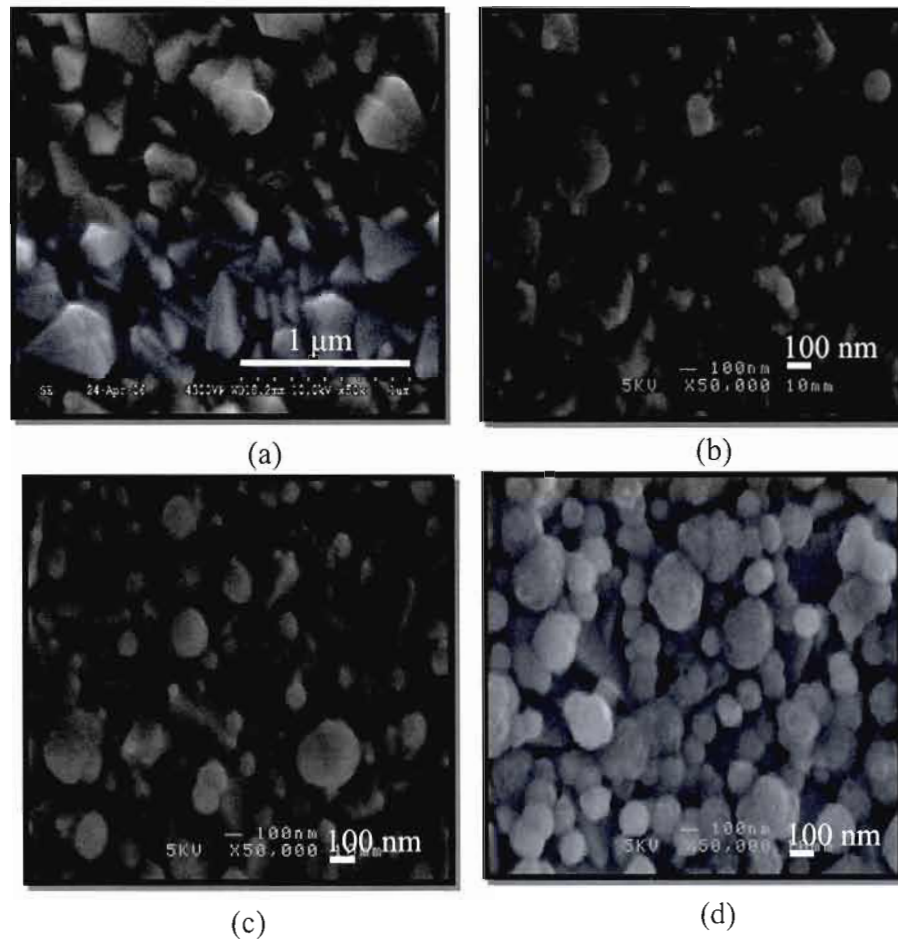


Figure 4.9 Micrographies de différents films: (a) $\text{ITO}_{\text{verre}}$ sans dépôt; (b) $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ préparé avec 5 mM CoSO_4 ; (c) $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ préparé avec 10 mM CoSO_4 ; (d) $\text{ITO}_{\text{verre}} - \text{CoS}$ préparé avec 25 mM CoSO_4 . Grossissement : 50 000 x. Les paramètres de deposition sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 4.3.

Avec les analyses MEB, des mesures EDX ont été prises pour chacun des films en deux endroits différents. Les pourcentages atomiques (en fonction de tous les autres éléments présents dans l'échantillon) des éléments Co, S et Sn sont présentés dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 Pourcentages atomiques (EDX) de Co, S et Sn des électrodes de la Figure 4.9

Électrode [CoSO ₄] (mM)		Co (%)	S (%)	Sn (%)
5	mesure 1 ^a	0,33	0,56	33,9
	mesure 2 ^b	0,15	0,01	33,1
10	mesure 1 ^a	0,02	0,07	34,4
	mesure 2 ^b	0,87	0,93	32,5
25	mesure 1 ^a	3,3	1,7	26,8
	mesure 2 ^b	2,2	1,4	29,7

a – première zone analysée
b – deuxième zone analysée

Une première conclusion à tirer de ce tableau est que les films ne sont pas homogènes, avec des pourcentages atomiques qui varient beaucoup entre les zones analysées d'une même électrode, sauf pour celle préparée avec 25 mM CoSO₄ qui semble plus uniforme. Cette conclusion est en accord avec l'interprétation des données XPS présentée plus haut. Ce film préparé avec 25 mM CoSO₄ présente des pourcentages en Co et S nettement supérieures aux autres, ainsi qu'un plus faible pourcentage en Sn. Cela indique, en accord avec les micrographies de la Figure 4.9, que ce film est plus épais.

4.3 Optimisation de la concentration en Na₂S₂O₃

Une fois la concentration en CoSO₄ optimisée, celle en Na₂S₂O₃ doit aussi être étudiée. Pour ce faire, la préparation de plusieurs électrodes a été réalisée avec différentes concentrations en Na₂S₂O₃, en maintenant les autres paramètres constants, soit un potentiel de déposition de -1,4 V vs Ag/AgCl et une concentration en CoSO₄

de 10 mM. Six électrodes ont été préparées avec des concentrations en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de 10, 50, 100, 150, 200 et 300 mM, avec un temps de déposition d'une minute. Les voltampérogrammes cycliques obtenus avec ces électrodes sont présentés à la Figure 4.10. On note que la concentration de 10 mM ne libère pas suffisamment de soufre colloïdal (Équation 2.3) pour la formation de CoS. Pour des concentrations supérieures ou égales à 50 mM, les différences sont beaucoup moins marquées. On observe cependant que $|J_{Pc}|$ diminue lorsque la concentration passe de 50 mM à 150 mM et que les électrodes préparées avec 200 et 300 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ possèdent un E_{Pc} plus négatif, donc moins intéressant.

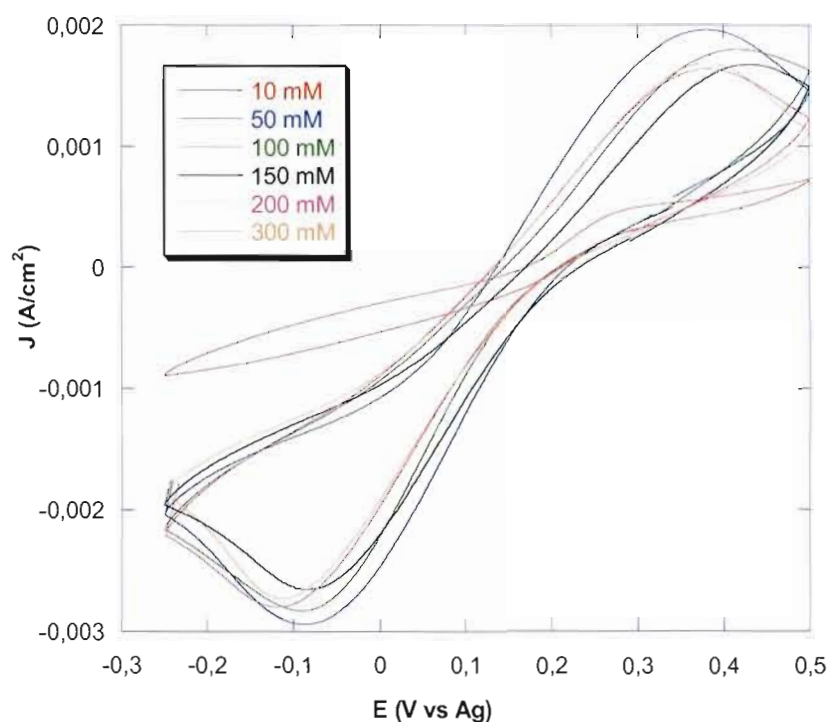


Figure 4.10 Voltampérogrammes cycliques de films préparés à différentes concentrations de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Solution d'électrodéposition: 10 – 300 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 10 mM CoSO_4 , pH = 1,5. Potentiel de déposition: -1,4 V vs Ag/AgCl. Temps de déposition: 1 minute. Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.

Le dépôt de soufre colloïdal en plus grande quantité à la surface d'électrodes préparées avec une plus grande concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pourrait affecter la catalyse des électrodes. Aucune analyse XPS n'a cependant été réalisée sur cette série d'électrodes pour confirmer cette hypothèse. De plus, nous avons remarqué une diminution de la stabilité électrochimique et mécanique pour les électrodes préparées avec les plus grandes concentrations de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Plusieurs séries d'électrodes ont été préparées avec ces concentrations afin de vérifier la reproductibilité des résultats et la série de 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ s'est relevée la plus reproductible. Cette concentration a donc été employée pour la suite de l'étude de cette méthode de déposition.

4.4 Optimisation du temps de déposition

La préparation du CoS par cette méthode doit être optimisée afin d'obtenir des films quasi-transparents et hautement catalytiques pour la réduction des espèces disulfures employées dans la cellule photovoltaïque en développement dans notre laboratoire. Un autre paramètre devant être optimisé est le temps de déposition. Pour ce faire, les paramètres optimisés précédemment ont été utilisés. Le temps de déposition a été varié de 1 à 2,5 minutes et un temps de déposition beaucoup plus long (10 minutes) a permis l'analyse DRX du film déposé. Les électrodes ainsi préparées ont été analysées par voltampérométrie cyclique comme à l'habitude (voir Fig. 4.11).

En augmentant le temps de déposition, il est clair que l'activité catalytique des électrodes diminue considérablement, même si l'épaisseur du film déposé est plus grande. Ce comportement est propre aux matériaux résistifs qui réduisent les transferts électroniques avec le milieu électrolytique. Pour confirmer les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique, une mesure de la résistivité de surface des

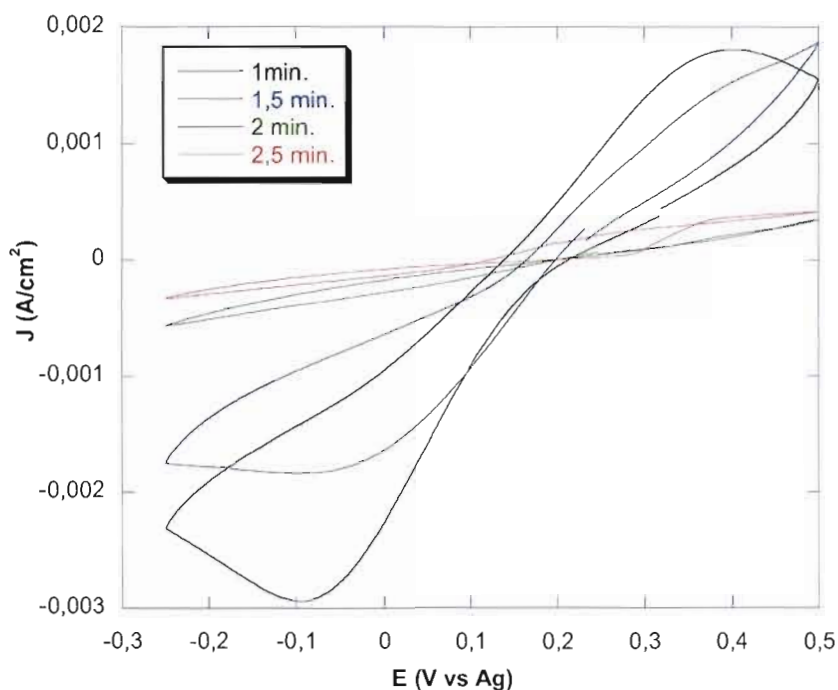


Figure 4.11 Voltampérogrammes cycliques de films préparés à différents temps de dépôt. Solution d'électrodéposition: 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 10 mM CoSO_4 , pH = 1,5. Potentiel de dépôt: -1,4 V vs Ag/AgCl. Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans un mélange DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.

électrodes a été tentée par la méthode de van der Pauw. Pour cela, il est nécessaire de connaître l'épaisseur des films déposés. L'estimation des épaisseurs par MEB n'a cependant pas été possible (films très minces).

Outre la catalyse, un critère important dans ce projet est la transparence des films. Cette dernière diminue considérablement avec le temps de dépôt. Le film obtenu pendant 2 minutes étant complètement opaque. Donc, la meilleure transparence correspond à la meilleure catalyse, pour un temps de dépôt de 1 minute. Des temps de dépôt inférieurs ont été essayés, mais la l'activité catalytique et la reproductibilité étaient inférieures à celles de 1 minute. En conséquence, le temps de dépôt est considéré optimal à 1 minute.

L'augmentation du temps de déposition à 10 minutes a permis de réaliser une analyse très importante pour la caractérisation du film déposé : la diffraction des rayons X (DRX). Un premier diffractogramme, enregistré pour le substrat d'ITO_{verre}, démontre que la couche de SnO₂ recouvrant le verre est bien cristalline (Fig. 4.12). Les principaux pics du diffractogramme ont été identifiés à l'aide de la fiche JCPDS 01-071-0652 pour SnO₂⁷³. Selon cette fiche, la géométrie de SnO₂ est tétragonale avec les paramètres de maille suivants: $a = 4,7380 \text{ \AA}$ et $c = 3,1865 \text{ \AA}$. Puisque l'évaluation des paramètres expérimentaux n'est pas importante dans cette étude, elle n'a pas été effectuée. Le diffractogramme de la Figure 4.12 n'a été réalisé que pour différencier les pics du substrat de ceux du film déposé.

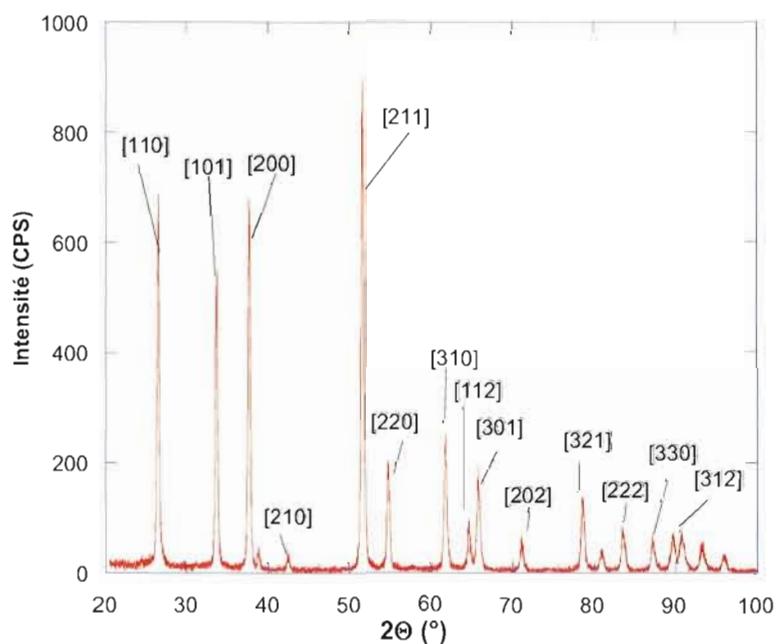


Figure 4.12 Diffractogramme du substrat d'ITO_{verre}.

Des films préparés pendant dix minutes puis parfois recuits (200°C et 350°C) ont été analysés par DRX en utilisant un angle d'incidence de 2°. La Figure 4.13 montre que le film non-recuit est complètement amorphe.

Il est connu que le recuit permet, en général, un arrangement géométrique à l'échelle moléculaire du matériau. Ainsi, le meilleur film a été recuit sous vide à 200°C pendant 2h. La Figure 4.13 montre que cette température ne permet pas d'accroître significativement la cristallinité du film. Lorsque la température est haussée à 350°C (2h), nous pouvons remarquer l'apparition de cinq pics correspondant au composé Co_9S_8 , selon la fiche JCPDS 01-086-2273⁷³.

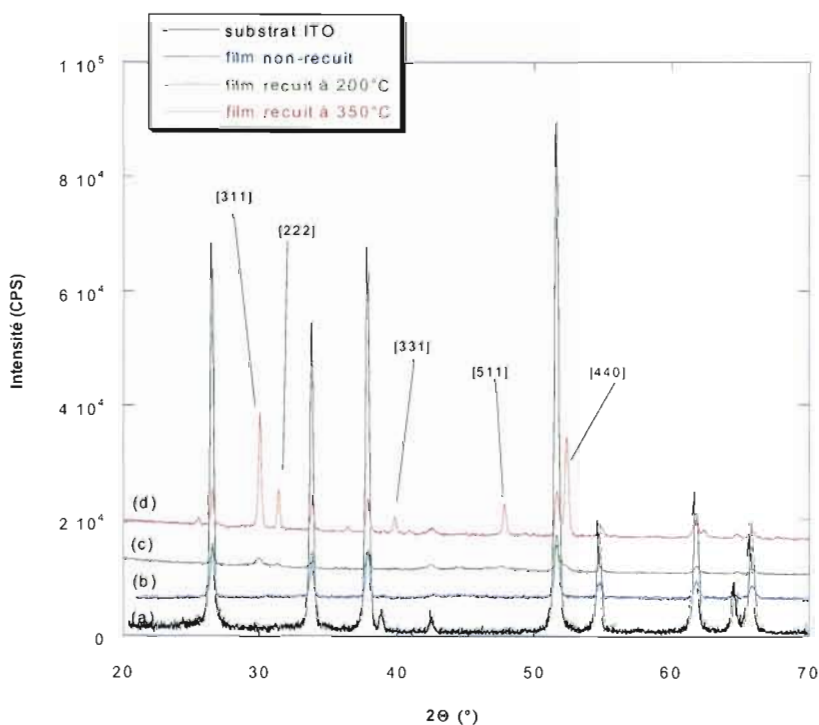


Figure 4.13 Diffractogrammes réalisés sur des films préparés avec 10 mM CoSO_4 , 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à pH 1,5. Potentiel de dépôt : -1,4 V vs Ag/AgCl; temps de dépôt : 10 minutes : (a) substrat d' $\text{ITO}_{\text{verre}}$; (b) film non-recuit; (c) film recuit à 200°C (2h); (d) film recuit à 350°C (2h).

Tableau 4.6 Distances interplanaires principales (d) avec les plans correspondants pour les composés CoS et Co₉S₈, et valeurs expérimentales

CoS ^a		Co ₉ S ₈ ^b		Électrode
d (Å)	Plan	d (Å)	Plan	d (Å)
2,924	100	2,978	311	2,976
2,575	002	2,845	222	2,847
2,643	101	2,270	331	2,273
1,932	102	1,906	511	1,905
1,688	110	1,740	440	1,747

a : structure hexagonale : JCPDS 75-0605

b : structure cubique à face centrée : JCPDS 01-086-2273

Les distances interplanaires expérimentales, d , sont en parfait accord avec les valeurs tirées de la littérature (Tableau 4.6). Ce composé est très proche de celui désiré, CoS. Le Co₉S₈ obtenu présente une structure cubique à face centrée, avec un paramètre de maille, a_0 , de 9,8862 Å, calculé à l'aide des 5 pics et de l'équation suivante :

$$a_0 = d_{hkl} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad [4.2]$$

où h , k et l représentent les indices de Miller. Cette valeur dévie quelque peu de la valeur attendue de 9,9230 Å⁷³. Cette différence peut être interprétée par de petites déformations des cristallites de Co₉S₈. Au Tableau 4.6, les distances interplanaires correspondant aux principaux plans de diffraction de Co₉S₈ sont comparées à celles des principaux pics de CoS (structure hexagonale). Les différences sont suffisamment notables pour conclure au dépôt de Co₉S₈ pour l'électrode préparée pendant 10 minutes.

4.5 Effet du recuit sur la catalyse

L'effet de la température de recuit des films déposés sur l'activité catalytique des électrodes a été évalué pour des films préparés pendant 1 minute afin de minimiser leur résistivité. Les autres paramètres de préparation employés sont les suivants : 10 mM CoSO_4 et 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à pH 1,5. À la Figure 4.14, les voltampérogrammes cycliques obtenus pour les électrodes recuites à 200°C et 350°C (2h) sont comparés à celui enregistré pour l'électrode non-recuite. On note que l'activité catalytique augmente beaucoup pour l'électrode recuite à 200°C, avec une densité de courant de réduction plus élevée ($|J_{\text{pc}}|$ augmente de 0,5 mA/cm²) et un E_{pc} plus positif (d'environ 100 mV). En augmentant la température de recuit à 350°C, l'activité catalytique du dépôt devient presque nulle.

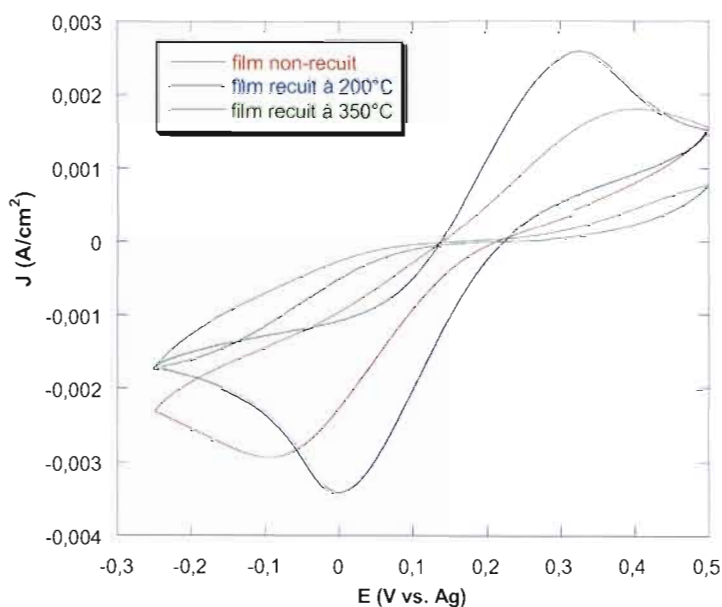


Figure 4.14 Voltampérogrammes cycliques de films préparés avec 10 mM CoSO_4 et 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à pH 1,5. Potentiel de dépôt: -1,4 V vs Ag/AgCl. Temps de dépôt: 1 min. Films : non-recuit et recuits à 200°C et 350°C (2h). Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.

La Figure 4.15 illustre les micrographies des trois électrodes, à un grossissement de 20 000 x, comparées à celle du substrat d'ITO_{verre}. On remarque que le recouvrement du substrat par le film non-recuit n'est pas complet (image b) et que les particules déposées sont assez larges, avec un diamètre de l'ordre de 1 à 1,5 μm . Il reste en effet de petites portions non recouvertes, ce qui diminue la surface active du film.

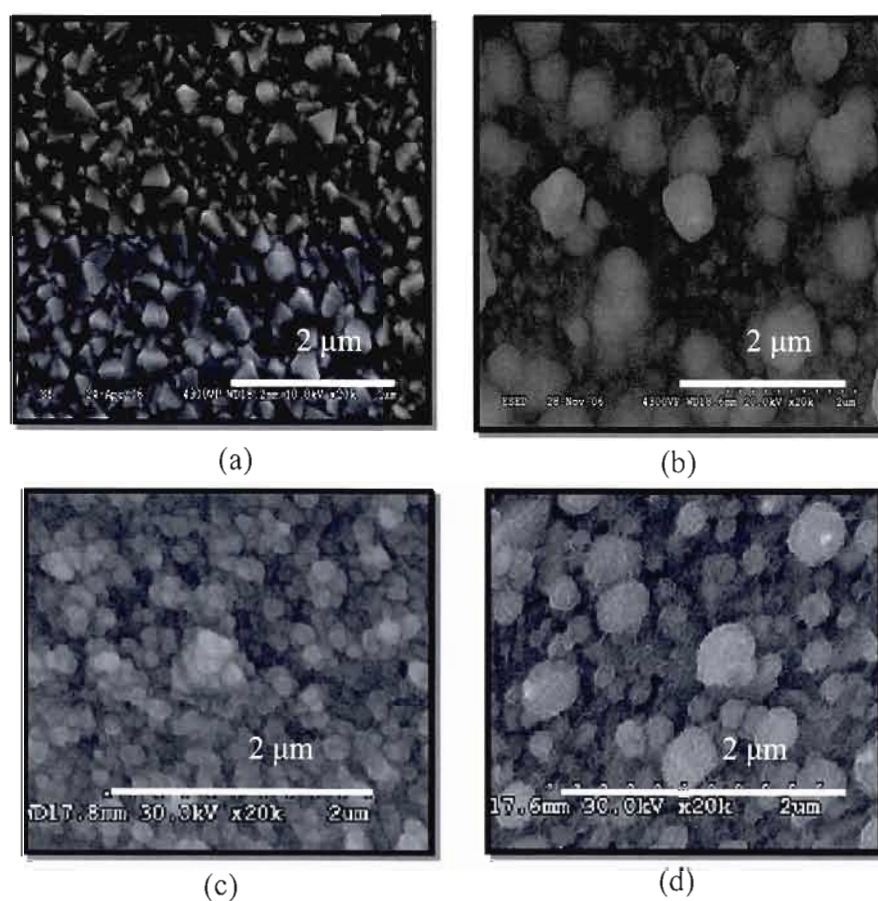


Figure 4.15 Micrographies de différents films: (a) substrat d'ITO_{verre}; (b) ITO_{verre} - CoS non-recuit; (c) ITO_{verre} - CoS recuit à 200°C (2h); (d) ITO_{verre} - CoS recuit à 350°C (2h). Les paramètres de dépôt sont les mêmes que ceux indiqués à la Figure 4.14. Grossissement : 20 000 x.

La Figure 4.15c présente la morphologie du film recuit à 200°C, qui est très différente de celle du film non-recuit. Cette fois, le substrat est complètement recouvert par de petites particules de diamètre variant entre 100 et 200 nm. La surface du film augmente considérablement, expliquant la meilleure catalyse de ce film (Fig. 4.14). Enfin, la Figure 4.15d montre que le film recuit à 350°C est caractérisé par des particules de taille beaucoup plus grande, surtout en surface. La température plus élevée a donc pour effet d'agglomérer les particules. Cette différente morphologie ne peut cependant pas expliquer à elle seule la pauvre activité catalytique de l'électrode recuite à 350°C.

Des analyses EDX ont été réalisées pour les trois films étudiés. Ces analyses ont été faites sur une grande surface, sans focaliser sur un point précis. Le rapport atomique Co : S a ainsi été déterminé pour les trois morphologies. Pour le film non-recuit, ce rapport est de 0,32 :1, ce qui révèle un excès de soufre. Il est intéressant de comparer cette valeur avec celles pouvant être calculées à partir du Tableau 4.5 pour la concentration 10 mM CoSO₄. Les deux zones analysées présentent des valeurs de 0,29 :1 et 0,94 :1, démontrant que le film n'est pas homogène. L'une de ces valeurs est en excellent accord avec celle de 0,32 : 1 trouvé pour le film non-recuit de la Figure 4.15b. Pour les films recuits à 200°C et 350°C, le rapport Co : S est de 0,64 : 1 et 0,33 :1 respectivement. L'excès de soufre est donc moins grand pour l'électrode recuite à 200°C dont le film est plus homogène.

Il serait pertinent de comparer les valeurs du rapport Co : S obtenues par EDX (caractérisation de volume) et par XPS (caractérisation de surface). Cette comparaison a été réalisée uniquement pour l'électrode non recuite en raison du coût élevé des analyses XPS. Les spectres XPS de cette électrode ont déjà été présentés aux Figures 4.6b (Co 2p) et 4.8 (S 2p). Le rapport atomique Co : S a été calculé à partir des aires sous les pics XPS correspondant au cobalt et au soufre. La somme des aires de tous les pics qui correspond à un élément, divisée par son facteur relatif de

sensibilité (R.S.F.), donne la proportion atomique de l'élément sur la surface. Le rapport obtenu pour l'électrode non-recuite est égal à 2,2 : 1, indiquant cette fois un excès de cobalt ce qui est en accord avec les données du Tableau 4.3. Les résultats très différents obtenus par EDX et par XPS démontrent, encore une fois, que le film non-recuit n'est pas homogène.

Les micrographies de la Figure 4.15 montrent que le recuit change la rugosité des films. Le facteur de rugosité a ainsi été calculé pour les films non-recuit et recuits, ainsi que pour le substrat d'ITO_{verre}, à l'aide de la voltampérométrie cyclique et de l'Équation 2.16. Le principe de la méthode a été expliqué à la section 2.3.2 et le système électrochimique utilisé a été décrit à la section 2.3.3. L'électrolyte employé généralement dans ce type de mesure est un acide ou une base⁷⁷, mais afin d'éviter la décomposition du film, une solution aqueuse contenant 3 M NaCl a été utilisée.

Les voltampérogrammes cycliques enregistrés dans la région capacitive à différentes vitesses de balayage (2 à 20 mV/s) pour l'électrode non-recuite sont présentés à la Figure 4.16. En portant en graphique la densité de courant observée lors du balayage vers les potentiels anodiques, mesurée à -0,05 V vs Ag, par rapport à la valeur correspondant au centre de la boucle capacitive, en fonction de la vitesse de balayage, une excellente droite est obtenue. La pente de cette droite donne la valeur de la capacité de la double couche de l'électrode ($400 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). En considérant une valeur de $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour une surface de CoS lisse, cela mène à un facteur de rugosité de 10,0. Bien que la surface d'ITO du substrat puisse contribuer à la capacité mesurée (substrat non entièrement recouvert, voir Fig. 4.15b), nous considérons que cela n'affecte pas trop la valeur de la capacité calculée. En effet, une valeur de $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ est également supposée pour une surface lisse d'ITO. Le film recuit à 200°C présente une morphologie plus lisse, les particules constituantes sont plus petites (Fig. 4.15c) et son facteur de rugosité a été calculé égal à 6,0. Une augmentation de la température de recuit à 350°C accroît la taille des particules (Fig. 4.15d) ainsi que le facteur de

rugosité qui devient égal à 10,0, identique à celui déterminé pour le film non-recuit. Quant au substrat d'ITO_{verre} son facteur de rugosité trouvé est de 2,0. Les facteurs de rugosité calculés sont donc en accord avec les micrographies présentées à la Figure 4.15.

Le recuit à 200°C augmente non seulement la catalyse du film, mais aussi sa stabilité électrochimique. Ainsi, contrairement au film non-recuit, plusieurs cycles d'oxydation-réduction ont pu être réalisés avec la même électrode recuite à 200°C. Ce test de stabilité est présenté à la Figure 4.17 où quelques voltampérogrammes cycliques sont illustrés pour une série de mille cycles.

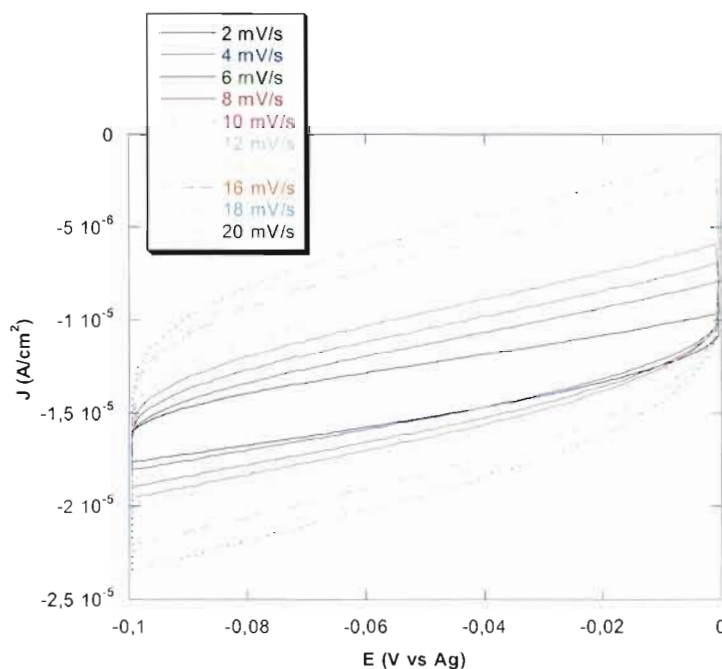


Figure 4.16 Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans la région capacitive à différentes vitesses de balayage pour l'électrode ITO_{verre} - CoS non-recuite (Fig. 4.15b). Électrolyte : NaCl 3 M dans l'eau.

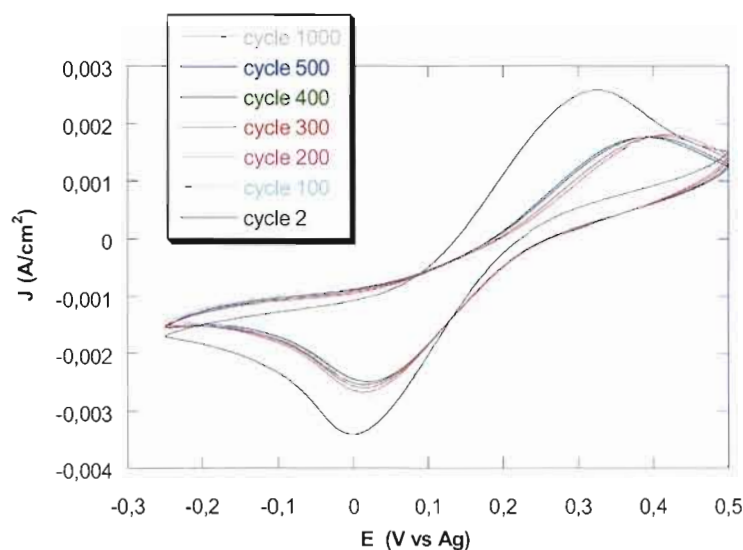


Figure 4.17 Voltampérommes cycliques obtenus avec la même électrode préparée avec 10 mM CoSO_4 et 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à pH 1,5. Potentiel de dépôt: -1,4 V vs Ag/AgCl. Temps de dépôt: 1 min. Température de recuit: 200°C. Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40%, v/v), et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.

On remarque une diminution de la densité de courant enregistrée pour les 100 premiers cycles, après quoi l'activité catalytique demeure à peu près constante jusqu'au 1000^e cycle. Un autre test de stabilité électrochimique de cette électrode a été réalisé en appliquant un potentiel constant de 0,04 V vs Ag situé dans le domaine de réduction. Une densité de courant approximativement constante dans le temps signifie une bonne stabilité électrochimique du film. Il est intéressant de constater que la densité de courant de l'électrode recuite à 200°C demeure à peu près constante pendant 24 heures (2% de diminution de la densité de courant). La bonne stabilité électrochimique du film représente un avantage important de cette méthode de synthèse de CoS (ou plutôt de Co_9S_8 , tel que démontré par les diffractogrammes DRX de la Fig. 4.13) à base de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

4.6 La stabilisation du soufre colloïdal

La majorité des références qui utilisent comme source de soufre le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pour déposer un composé contenant cet élément utilisent la même solution d'électrodéposition pendant quelques heures^{35,36}. Dans ce projet, nous avons observé que les électrodes préparées après environ dix minutes de la préparation de la solution catalysent très peu. Une première hypothèse que nous avons émise est que le soufre colloïdal libéré par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en milieu fortement acide s'agglomère et forme de gros agrégats très difficiles à réduire ($\text{S}^0 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$). Malgré l'agitation magnétique, ce phénomène se produit dans la solution d'électrodéposition pour des concentrations en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ plus grandes que 10 mM. Le dépôt de soufre qui se forme a été analysé par DRX afin de confirmer l'hypothèse et le soufre a été ainsi confirmé. Cette instabilité du soufre colloïdal qui doit se réduire est un désavantage, parce que la possibilité d'utiliser la même solution d'électrodéposition pour fabriquer plusieurs électrodes diminue graduellement.

Une seule publication faisant référence à l'instabilité du soufre colloïdal a été trouvée, et pour éviter ce phénomène de la gélatine est employée⁶¹. Dans le cadre de ce travail, l'utilisation de la gélatine a été évitée, parce qu'elle augmente beaucoup la viscosité de la solution. Cet effet diminue la diffusion des nanoparticules de soufre ainsi que la migration des espèces Co^{2+} vers la cathode. Par contre, l'utilisation d'un agent tensio-actif ne présente pas ce désavantage. L'action du tensio-actif est de former des micelles autour des nanoparticules de soufre et d'empêcher leur agglomération. Dans un premier temps, l'efficacité de deux agents tensio-actifs a été évaluée par des mesures de turbidité. Les mesures de turbidité ont été effectuées avec un simple turbidimètre (HF Scientific Inc., DRT 100B). La Figure 4.18 présente la turbidité de trois solutions mesurées à chaque 5 minutes pendant 85 minutes. Entre les mesures, la solution a été agitée avec un agitateur magnétique. La première solution est celle de l'électrodéposition optimale déterminée précédemment : 10 mM

CoSO_4 et 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à pH 1,5, sans agent tensio-actif. La deuxième solution contient les mêmes éléments mais avec 2 gouttes de poly(éthylène glycol) (PEG) par 50 mL, alors que la troisième solution contient la même quantité de Triton X-100 à la place du PEG. On remarque que le Triton X-100 est beaucoup plus efficace que le PEG, assurant ainsi une bien meilleure stabilité de la suspension de soufre colloïdal.

Une mesure plus longue a été faite pour la solution contenant du Triton X-100, en mesurant en même temps le pH. Ces résultats sont présentés à la Figure 4.19, obtenus pendant 400 minutes. On constate que le pH de la solution augmente lentement, ce qui signifie que la libération du soufre colloïdal à partir de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ continue progressivement en consommant les protons. Malgré ce phénomène, la turbidité de la solution diminue lentement pendant 300 minutes, donc une agglomération lente des colloïdes persiste.

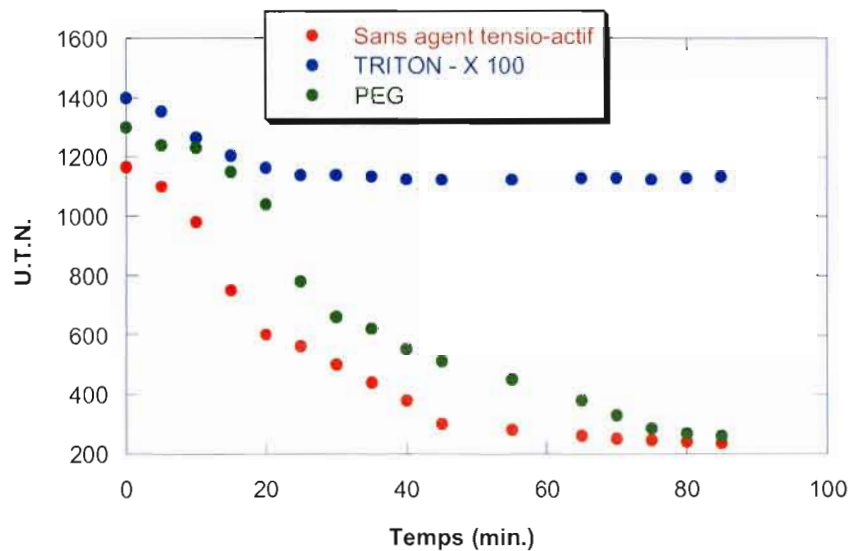


Figure 4.18 Mesures de turbidité en fonction du temps de la solution d'électrodéposition (10 mM CoSO_4 et 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à pH 1,5) contenant ou pas 2 gouttes d'un agent tensio-actif par 50 mL.

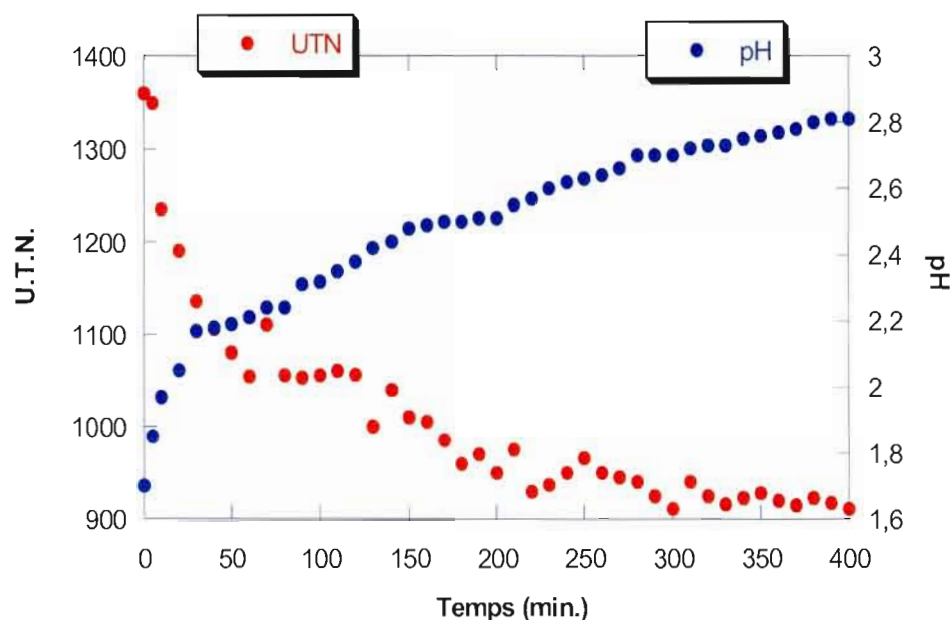


Figure 4.19 Mesures de turbidité et de pH en fonction du temps de la solution d'électrodéposition contenant 2 gouttes de Triton X-100 par 50 mL.

L'influence du Triton X-100 sur la déposition de CoS (Co_9S_8) a été étudiée en fonction du temps. Le potentiel et le temps de déposition sont demeurés les mêmes, soit $-1,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl et 1 minute, respectivement. La même solution d'électrodéposition a été utilisée pendant plusieurs heures, en préparant une électrode à chaque heure. Cinq électrodes ont été ainsi préparées et analysées électrochimiquement. Les voltampérogrammes cycliques enregistrés sont présentés à la Figure 4.20. La tendance claire qui ressort de cette figure est que le Triton X-100 nuit, dans un premier temps, à la déposition du revêtement catalytique. Les micelles de tensio-actif autour des nanoparticules de soufre empêchent probablement leur réduction qui est essentielle à la formation de Co_9S_8 .

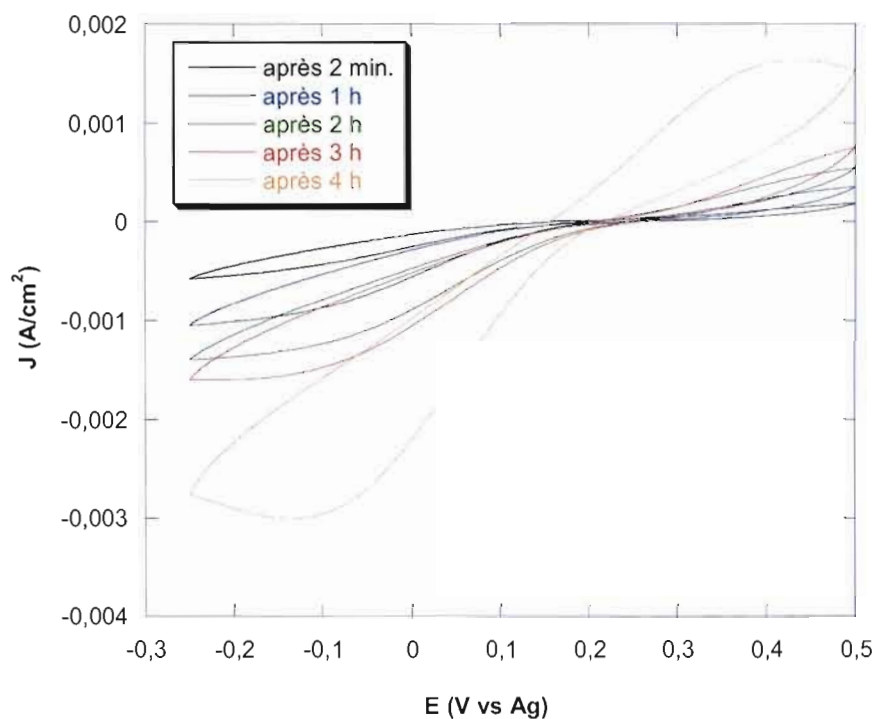


Figure 4.20 Voltampérogrammes cycliques d'électrodes préparées dans le temps avec la solution d'électrodéposition à pH 1,5 contenant 10 mM CoSO_4 , 100 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et du Triton-X 100 (2 gouttes/50 mL). Potentiel de déposition : -1,4 V vs Ag/AgCl. Temps de déposition : 1 min. $v = 50$ mV/s.

La catalyse augmente lentement avec le temps, et après quatre heures, l'électrode préparée présente une catalyse assez élevée, comparable à celle de l'électrode préparée sans agent tensio-actif (voir Fig. 4.20). Nous croyons qu'avec le temps, la libération continue de soufre colloïdal en augmente la concentration au-delà de celle correspondant à l'action de toutes les molécules de Triton X-100, facilitant la déposition du revêtement catalytique. Il faut noter que la turbidité de la solution demeure relativement élevée par rapport à la valeur mesurée en absence d'agent tensio-actif (voir Fig. 4.18).

L'activité catalytique de l'électrode préparée après 2 minutes, par rapport à celle de l'électrode préparée après 4h de la préparation de la solution, peut être

expliquée par les résultats d'analyses XPS. La Figure 4.21 présente les spectres XPS déconvolués pour l'élément soufre (S 2p) obtenus pour ces deux électrodes. Dans les deux cas, on note la présence d'espèces S^{2-} associées à Co_9S_8 et de soufre lié à l'oxygène ($Na_2S_2O_3$). En effet, le pic $2p_{3/2}$ situé à 162,8 eV correspond probablement à Co_9S_8 , la position théorique de ce pic étant de 162,0 eV pour CoS ⁶⁷. D'autres travaux rapportés dans la littérature présentent aussi des variations de la position de ce pic jusqu'à 162,8 eV^{75,76}. On remarque que pour les deux électrodes, la quantité des espèces S^{2-} est beaucoup plus faible que celle du soufre lié à l'oxygène. On note également que les quantités des deux espèces de soufre sont nettement supérieures à la surface de l'électrode préparée après quatre heures. Le rapport des aires sous les pics $2 p_{3/2}$ associés à Co_9S_8 est de 4,4, ce qui signifie que la quantité de Co_9S_8 à la surface de la meilleure électrode est 4,4 fois plus grande que celle à la surface de l'électrode préparée après 2 minutes. Cette analyse confirme l'hypothèse selon laquelle le Triton X-100 nuit à la formation du revêtement catalytique dans un premier temps (aire sous le pic $S_1 2p_{3/2}$ très faible), mais après 4 heures sa présence n'est plus défavorable. Un recuit à 200°C réalisé sur l'électrode la plus catalytique n'améliore pas beaucoup son activité, au contraire de l'électrode préparée avec la solution d'électrodéposition fraîchement préparée et ne contenant pas d'agent tensio-actif (voir Fig. 4.14).

En conclusion de cette méthode de déposition de Co_9S_8 , on peut rappeler que la meilleure catalyse a été obtenue avec l'électrode préparée avec 10 mM $CoSO_4$ et 100 mM $Na_2S_2O_3$ à pH 1,5 (solution fraîchement préparée) à un potentiel de -1,4 V vs Ag/AgCl et pendant 1 minute. Ce temps de déposition permet aussi d'avoir une électrode relativement transparente et homogène. Par toutes ses propriétés, cette électrode est supérieure aux autres préparées sur ITO_{verre} .

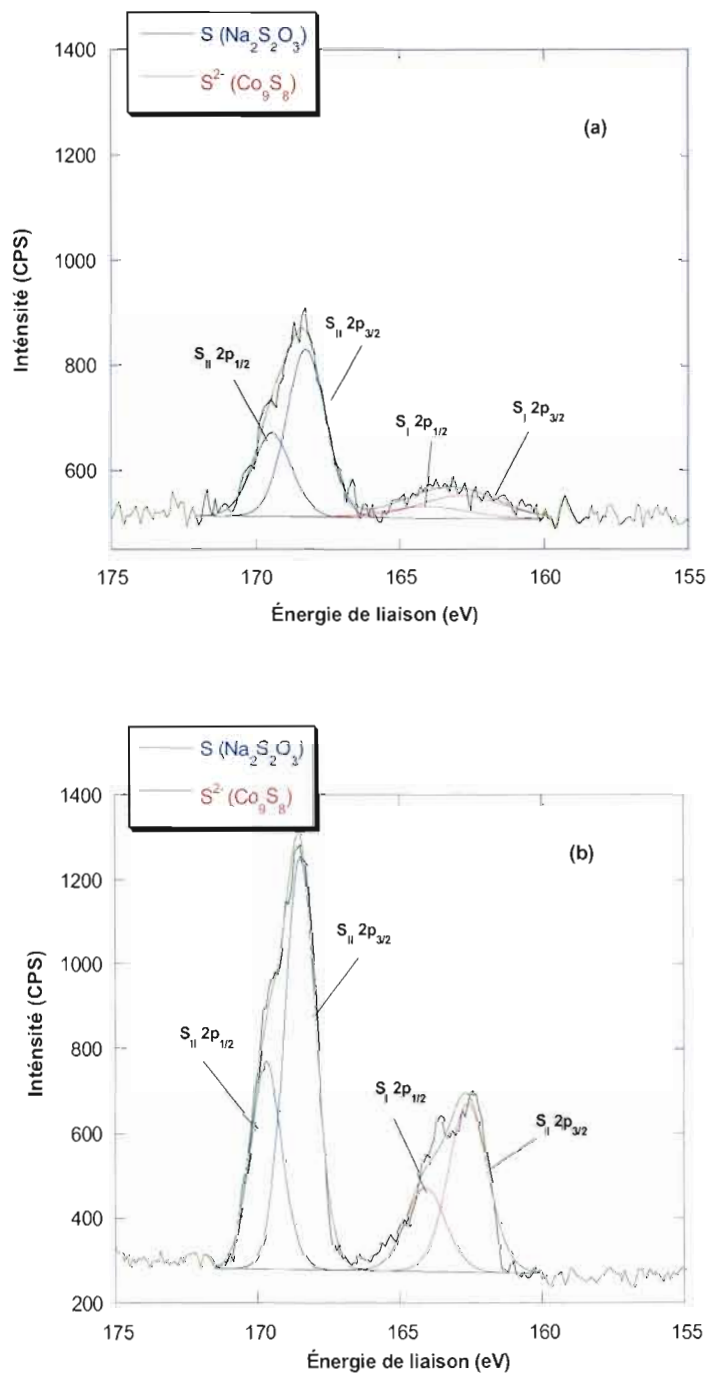


Figure 4.21 Spectres XPS déconvolués pour l'élément soufre (S 2p): (a) électrode préparée après 2 minutes ; (b) électrode préparée après quatre heures. Les conditions de dépôt sont données à la Fig. 4.20.

4.7 Comparaison des méthodes

Le principal désavantage de cette méthode est l'impossibilité de reproduire les bons résultats en utilisant un substrat d'ITO_{plastique}. Plusieurs types d'ITO_{plastique} ont été essayés, de différentes résistivités de surface et compositions, mais les activités catalytiques des électrodes n'étaient pas suffisamment intéressantes pour être présentées dans ce mémoire. Pour chaque substrat, différents potentiels de déposition et concentrations des réactifs ont pourtant été essayés afin d'optimiser la déposition.

Avec un substrat d'ITO_{verre}, d'autres optimisations de cette méthode sont envisageables, par exemple un autre type de lavage après l'électrodéposition afin d'éliminer les réactifs résiduels à la surface du film catalytique. Il ne faudrait cependant pas détruire l'adhérence du dépôt sur le substrat. Une autre optimisation qui s'impose est le temps de recuit du film. Dans ce travail, le seul temps de recuit utilisé a été de deux heures, mais des temps plus courts ou plus longs pourraient varier l'activité catalytique du film. Aussi, la variation de la température de recuit autour de 200°C pourrait permettre d'obtenir une meilleure catalyse.

La Figure 4.22 présente une comparaison des voltampérogrammes cycliques réalisées avec les meilleures électrodes de chaque méthode de déposition développée et optimisée dans le cadre de ce projet de recherche. Même si la méthode avec thiosulfate de sodium n'a pas été optimisée pour un substrat d'ITO_{plastique}, les résultats obtenus sur le verre avec les meilleures conditions sont très satisfaisants.

En comparant ces voltampérogrammes, le potentiel de réduction le plus positif est obtenu avec les électrodes préparées avec la méthode brevetée et la méthode avec thiosulfate de sodium, les deux sur ITO_{verre}. Entre ces deux électrodes, celle préparée avec thiosulfate est supérieure en termes de transparence, stabilité électrochimique et densité de courant.

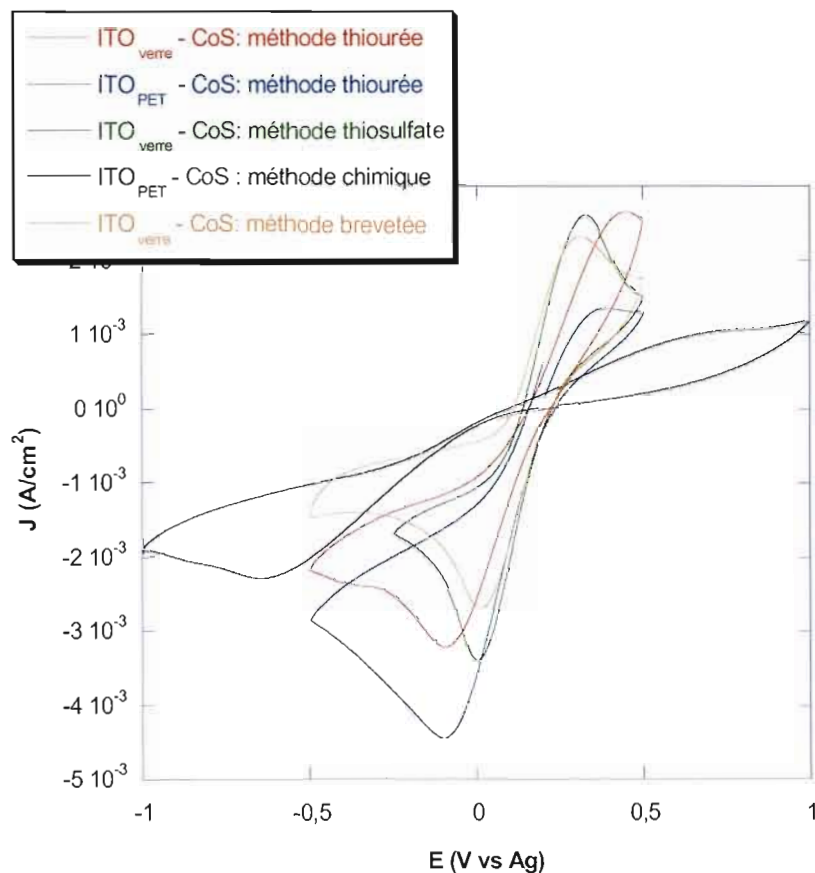


Figure 4.22 Voltampérogrammes cycliques réalisés avec des électrodes $\text{ITO}_{\text{verre}}$ ou plastique – CoS préparées par plusieurs méthodes de dépôt. Électrolyte: T_2 20 mM dissous dans DMF-DMSO (60% : 40% v/v) et contenant 200 mM de TBAP. $v = 50$ mV/s.

Même si en terme de courant, l'électrode préparée sur $\text{ITO}_{\text{plastique}}$ (ITO_{PET}) avec la méthode thiourée est supérieure, l'électrode préparée sur $\text{ITO}_{\text{verre}}$ avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ est considérée la plus prometteuse pour une application en pile solaire en raison du potentiel de réduction plus positif et surtout de sa stabilité électrochimique.

Il est très intéressant de constater les performances obtenues en employant l'électrode préparée par la méthode thiourée sur $\text{ITO}_{\text{plastique}}$ (considérée moins

intéressante en terme de stabilité) dans une pile solaire sensibilisée par un colorant. Ces évaluations ont été effectuées au Laboratoire de Photonique et Interfaces de l'Institut des Sciences et Ingénierie Chimique de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, en Suisse. Il s'agit du laboratoire du réputé professeur Michaël Grätzel qui a inventé ce type de pile solaire en 1990. Notre électrode a permis d'atteindre un rendement de conversion de l'énergie lumineuse de 7%, en comparaison à 5,7% en employant une électrode d'ITO_{plastique} recouverte d'un film mince de Pt (électrode toujours employée dans ce type de pile jusqu'à présent). Cette pile utilisait le couple redox conventionnel I^-/I_3^- dissous dans le solvant méthoxy-propionitrile (MPN) ainsi que le colorant $RuLL'(NCS)_2$, où L représente l'acide 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxilique et L' la 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine. Il ne s'agissait pas d'une pile de configuration optimale, le but étant de comparer les deux matériaux de cathode.

Il serait intéressant d'étudier l'activité catalytique de l'électrode préparée avec $Na_2S_2O_3$ en employant les couples redox de type thiolate/disulfure développés dans notre laboratoire. Rappelons que CoS (ou Co_9S_8) catalyse très bien la réduction des disulfures organiques. La catalyse devrait certainement être améliorée par rapport au platine ou à l'électrode préparée selon la méthode brevetée. Il serait pertinent également de changer le solvant employé dans ce travail (DMF-DMSO) par un liquide ionique moins corrosif et plus stable thermiquement et électrochimiquement, comme par exemple EMITFSI.

CHAPITRE V

Conclusion

Ce projet de recherche a consisté à mettre au point la cathode d'un nouveau type de pile solaire. Cette composante de la pile est constituée d'une couche mince quasi-transparente du catalyseur CoS déposé sur un substrat conducteur (ITO_{vrrc} ou ITO_{plastique}). Ce matériau catalytique a été choisi pour sa capacité à favoriser la réaction de réduction de différents disulfures aromatiques en thiolates, ces deux espèces représentant le couple redox employé dans la pile.

Ce travail est divisé en trois parties, qui correspondent à trois méthodes de préparation différentes. La première méthode de synthèse de CoS a été une déposition chimique, réalisée par l'immersion d'un substrat d'ITO_{vrrc} ou d'ITO_{plastique} dans une solution à base de CoCl₂ et de Na₂S pendant 2 heures. Il a été démontré que cette modification de la surface d'un substrat d'ITO_{plastique} permet d'améliorer la cinétique de réduction du disulfure T₂ en terme de la densité de courant cathodique et du potentiel de réduction. La capacité catalytique de cette électrode est comparable à celle du platine, mais ses avantages sont la meilleure transparence dans le domaine visible du spectre solaire et son prix moins élevé. La microscopie électronique à balayage a permis de caractériser les surfaces des substrats et des films déposés, et la spectroscopie par dispersion d'énergie X sur la poudre précurseur a donné un rapport atomique Co/S de 0,95. La caractérisation de cette poudre par diffraction des rayons X n'a identifié aucune phase cristalline, donc même un dépôt amorphe de CoS présente un effet catalytique pour la réduction de T₂. Une caractéristique essentielle

manque à cette électrode préparée par voie chimique sur ITO_{plastique} : la stabilité mécanique et électrochimique. Cette raison fait que nos travaux ont par la suite été orientés vers le développement d'autres méthodes de préparation de films de CoS.

Une autre méthode mise au point dans ce projet est l'électrodéposition du CoS à partir de CoCl₂ et de thiourée, jamais rapportée dans la littérature. Le premier paramètre optimisé a été le potentiel de déposition. Il a été observé que le dégagement d'H₂ devient plus important à partir de -1,4 V vs Ag/AgCl (et aux potentiels plus négatifs) sur le substrat d'ITO_{verre}. Le potentiel le plus favorable pour la déposition d'un film catalytique a été de -1,0 V vs Ag/AgCl. Les analyses XPS ont démontré que la quantité d'oxygène augmente à la surface des films avec la quantité de CoCl₂ employé. Cela a été attribué majoritairement à la présence de Co(OH)₂ formé probablement dans la solution d'électrodéposition lors de l'ajustement du pH avec NH₄OH. L'XPS a aussi démontré que l'électrode préparée à partir de 5 mM CoCl₂ contient plus de CoS que celle préparée à partir de 4 mM CoCl₂. Lorsque la concentration en CoCl₂ augmente davantage (10 mM), la très grande quantité de Co(OH)₂ à la surface diminue de façon importante son effet catalytique. L'épaisseur des dépôts augmente aussi de façon significative avec la concentration en CoCl₂, effet observé par MEB. Les analyses MEB et EDX montrent que les films obtenus par cette méthode ne sont pas uniformes; les micrographies montrent deux types de surfaces: des dépôts cristallisés (constitués probablement de Co(OH)₂) et une surface plus lisse (constituée d'un mélange de CoS et de Co(OH)₂). L'XPS et le MEB montrent que l'épaisseur des films augmente aussi avec la concentration en thiourée. La meilleure catalyse de l'électrode préparée avec 150 mM de thiourée a été expliquée par la plus grande quantité de CoS en surface déterminée par XPS; l'EDX confirme ce résultat. Pour des concentrations en thiourée plus grandes que 200 mM, l'effet catalytique diminue beaucoup, probablement parce que la quantité de Co(OH)₂ augmente à la surface des films (effet non vérifié cependant).

Les films obtenus par cette méthode sont trop minces pour être caractérisés par DRX. Les films déposés pendant 10, 30 et 60 minutes ont été comparés par MEB et EDX, et les résultats montrent que: (i) le film préparé pendant 10 minutes ne contient presque pas de CoS; (ii) pour le film de 30 minutes, le substrat est complètement recouvert et le film de 60 minutes est encore plus épais; (iii) le rapport Co/S augmente pour le film de 60 minutes, pour les deux zones analysées, donc la quantité de Co(OH)_2 augmente en surface et l'activité catalytique.

Cette méthode de déposition est devenue plus intéressante lorsque des tests furent réalisés sur $\text{ITO}_{\text{plastique}}$. Les résultats démontrent que la performance de l'électrode $\text{ITO}_{\text{PET}} - \text{CoS}$ dépend de la composition du substrat. Ainsi, le dopage de la couche conductrice à l'argent favorise la déposition de cobalt métallique. Le potentiel de déposition a été optimisé à $-0,9 \text{ V vs Ag/AgCl}$ pour un substrat d' ITO_{PET} dopé à l'au et le temps de déposition à 30 minutes. L'analyse EDX montre que les films ne sont pas homogènes, le rapport Co/S variant d'un endroit à l'autre. La meilleure catalyse a été obtenue avec le substrat d' ITO_{PET} sans autre dopage métallique, mais malheureusement ce substrat n'est plus disponible commercialement. Il est intéressant de constater que la cathode obtenue par cette méthode permet d'augmenter le rendement d'une pile solaire sensibilisée par un colorant: 7% sans optimisation, comparativement à 5,7% lorsqu'un film mince de platine est employé.

La dernière méthode mise au point dans le cadre de ce projet est une nouvelle méthode d'électrodéposition, à base de thiosulfate de sodium. La série d'électrodes préparées à différents potentiels de déposition montre que l'activité catalytique augmente entre $-1,0 \text{ V}$ et $-1,4 \text{ V vs Ag/AgCl}$, puis diminue aux potentiels de déposition plus négatifs. Cette diminution est causée probablement au fort dégagement d' H_2 qui diminue la qualité du dépôt. La quantité de CoSO_4 employé doit être beaucoup plus faible que celle de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ afin de favoriser la réduction du soufre colloïdal (libéré par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en milieu acide) à la place des ions Co^{2+} (Co^{2+}

$2e^- \rightarrow Co^0$) qui devront réagir avec les espèces S^{2-} produites à l'électrode pour former CoS. Les films les plus catalytiques sont ceux préparés avec 5 et 10 mM $CoSO_4$. L'XPS a montré que cette série de films présente 2 espèces de soufre en surface, une correspondant au CoS et l'autre étant lié à l'oxygène. Cette dernière espèce de S traduit la présence de $Na_2S_2O_3$ dont la quantité est plus grande pour 25 mM $CoSO_4$; cela explique la catalyse réduite de ce dernier film. L'espèce S^{2-} correspondant au CoS est en quantité plus élevée pour l'électrode préparée avec 10 mM $CoSO_4$, donc il y a plus de CoS à cette surface. Cette quantité étant très faible pour 5 mM, cela signifie que le dépôt en couche mince n'est pas uniforme, ce qui est confirmé par EDX. Par ailleurs, une concentration de 10 mM en $Na_2S_2O_3$ ne produit pas suffisamment de soufre colloïdal qui doit être réduit, tandis qu'entre 50 et 300 mM, les différences catalytiques sont moins marquées. L'électrode la plus reproductible est celle préparée avec 100 mM $Na_2S_2O_3$.

Des temps de déposition variés entre 1 minute et 2,5 minutes montrent que la catalyse des films diminue en augmentant le temps de déposition. Pour les temps de 2 et 2,5 minutes, la catalyse est presque nulle. Cette tendance pourrait être expliquée par le fait que les films plus épais sont plus résistif. Cependant, les films épais sont opaques et donc moins intéressants pour notre application. Pour des temps de déposition inférieurs à 1 minute, les films sont moins catalytiques et les résultats moins reproductibles, donc le temps optimal de déposition est de 1 minute. L'augmentation du temps de déposition à 10 minutes a permis d'analyser les dépôts par DRX. Les résultats montrent que le film non-recuit est complètement amorphe, tandis qu'un recuit sous vide à $200^\circ C$ augmente la cristallinité. Un recuit à $350^\circ C$ permet d'identifier le produit cristallin Co_9S_8 , qui est proche de CoS. Un recuit à $200^\circ C$ réalisé sur un film mince (1 minute) augmente beaucoup la catalyse, alors qu'un recuit à $350^\circ C$ la diminue passablement. L'analyse MEB de ce film montre une agglomération des particules, mais cette morphologie ne peut expliquer à elle seule la pauvre activité catalytique. La stabilité électrochimique du film recuit à $200^\circ C$ est

remarquable: pour 1000 cycles de réduction-oxydation, la diminution du courant est faible et lorsque le film est polarisé à 0,04 V vs Ag pendant 24 h, la diminution est d'environ 2%.

Le problème majeur de cette méthode est la stabilité du soufre colloïdal. Pour le stabiliser, le Triton X-100 a été utilisé avec succès. L'effet de ce dernier a été démontré par des mesures de turbidité. Le désavantage de ce tensio-actif est qu'il empêche, dans un premier temps, la déposition de Co_9S_8 , mais la catalyse des films augmente avec le temps. Une explication possible est que la libération continue de soufre colloïdal augmente au-delà de celle correspondant à l'action des molécules de Triton X-100, facilitant la déposition du revêtement catalytique. L'XPS confirme que la quantité de CoS est 4,4 fois plus grande pour l'électrode préparée après 4 heures par rapport à celle préparée après 2 minutes. Les meilleures conditions de déposition pour cette méthode permettent d'obtenir une catalyse comparable à celle d'une électrode obtenue d'après la méthode brevetée, mais avec une meilleure transparence et une plus grande stabilité électrochimique.

Les propriétés des électrodes préparées en utilisant les deux nouvelles méthodes d'électrodéposition (avec thiourée et avec thiosulfate de sodium) sont très intéressantes. Selon le type de cathode désiré, flexible ou pas, une des deux méthodes de fabrication développées dans ce projet peut être employée: la méthode avec thiourée pour un substrat d' $\text{ITO}_{\text{plastique}}$ et la méthode avec thiosulfate pour un substrat d' $\text{ITO}_{\text{verre}}$.

5.1 Travaux futurs

L'optimisation des deux méthodes d'électrodéposition est presque complète. Pour la méthode thiourée, il sera intéressant d'étudier le mécanisme de formation du film de CoS, ce qui permettra d'améliorer d'avantage la méthode. Pour la méthode thiosulfate, il sera pertinent de varier la température de recuit du film de Co_9S_8 déposé

sur un substrat d'ITO_{verre} autour de 200°C, qui a montré la meilleure catalyse. En effet, une optimisation plus poussée est nécessaire considérant que seulement deux températures ont été employées dans ce travail, 200°C et 350°C. Des caractérisations de surface et de volume permettraient de mieux comprendre l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de recuit. Par ailleurs, pour les deux méthodes d'électrodéposition, il sera avisé d'améliorer la qualité du lavage des films déposés. Cela permettra d'enlever les produits de départ emprisonnés en surface et identifiés par XPS: Co(OH)₂ (méthode thiourée) et Na₂S₂O₃ (méthode thiosulfate). De plus, l'homogénéité des films doit être accrue.

Il sera d'un grand intérêt de procéder à l'étude du comportement photoélectrochimique des CPE employant la cathode ITO-CoS fabriquée par les deux méthodes d'électrodéposition décrites dans ce mémoire. Cette caractérisation implique la détermination des paramètres photovoltaïques, tels la densité de photocourant en court-circuit, le photovoltage en circuit ouvert, le facteur de remplissage et le rendement de conversion de l'énergie lumineuse⁴⁷. Pour ce faire, des courbes de courant-tension seront réalisées en employant des CPE illuminées par un faisceau de lumière blanche provenant d'un simulateur solaire muni d'un filtre approprié. Les CPE seront constitués d'un film de CuInS₂ polycristallin (type n), préparé dans notre laboratoire^{38,39}, en contact avec un gel redox (couple thiolate/disulfure dissous dans du PVdF); une cathode ITO_{verre}-CoS ou ITO_{plastique}-CoS complétera les dispositifs. De plus, la stabilité des CPE sous illumination prolongée sera évaluée.

Enfin, il sera intéressant de comparer les cathodes mises au point dans ce travail (ITO_{plastique}-CoS: méthode thiourée vs ITO_{verre}-Co₉S₈: méthode thiosulfate) dans des piles solaires sensibilisées par un colorant. Nous savons déjà que la méthode thiourée permet de fabriquer des cathodes flexibles donnant un rendement de conversion de

7%. Pour ce faire, nous avons entrepris une collaboration avec le laboratoire du professeur Grätzel en Suisse.

Bibliographie

1. Grätzel, M., *Nature*, 414, 338 (2001).
2. Grätzel, M., *Nature*, 403, 363 (2000).
3. Becquerel, E., *C.R. Acad. Sci.*, 9, 561 (1839).
4. Smith, W., *Nature*, 7, 303 (1873).
5. Adams, W. G. et R. E. Day, *Proc. R. Soc. London*, 25, 113 (1876).
6. Pochettino, A., *Acad. Lincei Rend.*, 15, 355 (1906).
7. Chapin, D. M., C. S. Fueller, et G. L. Pearson, *J. Appl. Physics*, 25, 676 (1954).
8. Jäger-Waldaw, A., *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11, 1414 (2005).
9. Goetzberger, A., C. Hebling, et H.-W. Schock, *Mater. Sci. Eng.*, 40, 1 (2003).
10. Jagannathan, B., W. A. Anderson, et J. Coleman, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 46, 289 (1997).
11. Toyama, T., T. Yamamoto, et H. Okamoto, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 49, 213 (1997).
12. Ramanathan, K., M. Contreras, C. Perkins, S. Asher, F. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, et A. Duda, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 11, 225 (2003).
13. Kim, Y., S. Cook, S. Tuladhar, S. Choulis, J. Nelson, J. Durrant, D. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, et M. Ree, *Nature Materials*, 5, 197 (2006).
14. Sreemany, M. et S. Sen, *Mater. Chem. Phys.*, 83, 169 (2004).
15. Nazeeruddin, Md. K., R. Humphry-Baker, P. Liska, et M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 107, 8981 (2003).
16. Park, N. G., J. van de Lagemaat, et A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 104, 8989 (2000).
17. Grätzel, M., *Prog. Photovoltaics: Research and Application*, 8, 171 (2000).
18. Miyasaka, T., M. Ikegami, et Y. Kijitori, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A455 (2007).
19. Hauch, A. et A. Georg, *Electrochim. Acta*, 46, 3457 (2001).
20. Hagfeldt, A. et M. Gratzel, *Accounts Chem. Res.*, 33, 269 (2000).
21. Fujishima, A. et K. Honda, *Nature*, 238, 37 (1972).
22. Gerischer, H., *Electrochim. Acta*, 35, 1677 (1990).
23. Schougaard, S.B. et R. Izquierdo, *Cours CHI 7400 Sujets de pointe en chimie physique*. Université du Québec à Montréal (2007).
24. Heller, M. et B. Miller, *Electrochim. Acta*, 25, 29 (1980).
25. Gerischer, H., *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 58, 263 (1975).

26. Pleskov, Y.V., *Prog. Surf. Sci.*, 15, 401 (1984).
27. Tufs, B., I. Abrahams, L. Casagrande et N. Lewis., *J. Phys. Chem.*, 93, 3260 (1989).
28. Pandey, R.N., K. S. Chandra Babu, et O. N. Srivastava, *Prog. Surf. Sci.*, 52, 125 (1996).
29. Mahau, D., M. Peisach, W. Jaegermann, A. Wold et R. Tenne, *J. Phys. Chem.*, 94, 8012 (1990).
30. Prasad, D. et O. Srivastava, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21, 1028 (1988).
31. Noufi, R., D. Tench et L. F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2310 (1980).
32. Bard, A., *J. Phys. Chem.*, 86, 172 (1982).
33. Pathan, H. M. et C. D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.*, 239, 11 (2004).
34. Yukawa, T., K. Kuwabara et K. Koumoto, *Thin Solid Films*, 286, 151 (1996).
35. Payment, F., « Électrodéposition du semi-conducteur ternaire CuInS₂ pour utilisation dans une cellule photovoltaïque électrochimique », mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, Montréal (2003).
36. Morin, S., « Déposition galvanostatique du semi-conducteur CuInS₂ sur un substrat de titane », mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, Montréal (2006).
37. Liu, X. et L. Shao, *Surf. & Coat. Technol.*, 201, 5340 (2007).
38. Courtel, F. M., « Synthèses colloïdales de particules de CuInS₂ pour application en cellule photovoltaïque électrochimique », thèse de doctorat, Institut National de la Recherche Scientifique, Montréal (2007).
39. Hammami, A., B. Marsan, F. Courtel et M. Morin, « Processes for preparing chalcopyrite-type compounds and other inorganic compounds », Brevet: WO/2006/119621 et CA 2,604,495 (2006).
40. Licht, S. et D. Permann, *Nature*, 345, 330 (1990).
41. Licht, S., *Sol. Ener. Mat. Sol. C.*, 38, 305, (1995).
42. Janam, R., N. Rao et O. Srivastava, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22, 1153 (1989).
43. Gores, H.-J. et J. Barthel, *Naturwissenschaften*, 70, 495 (1983).
44. Liu, M., S. J. Visco et L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 2570 (1989).
45. Shi, J., M. Malservisi et B. Marsan, *Electrochim. Acta*, 40, 2425 (1995).
46. Philias, J.-M. et B. Marsan, *Electrochim. Acta*, 44, 2351 (1999).
47. Philias, J.-M. et B. Marsan, *Electrochim. Acta*, 44, 2915 (1999).
48. Renard, I., H. Li et B. Marsan, *Electrochim. Acta*, 48, 831 (2003).
49. Hersant, G., Thèse en préparation, Université Concordia, Montréal (2009).
50. Hammami, A., B. Marsan, M. Armand et G. Hersant, « Redox Couples, Compositions and Uses Thereof » Brevet: WO 2007/109907 et CA 2,541,232 (2007).

51. Essiembre, S. « Étude de systèmes électrolytiques à base de thiourées en milieu liquide ionique pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique », mémoire de maîtrise, Université de Québec à Montréal, Montréal (2005).
52. Correia Ledo, D., « Nouveaux milieux électrolytiques à base de thiourées cycliques ainsi que leurs disulfures pour application en cellule photovoltaïque électrochimique », mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, Montréal (2006).
53. Hodes, G., J. Manassen, et D. Cahen, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 544 (1980).
54. Marsan, B. et B. Bourguignon, « *Electrode having a CoS layer thereon, process or preparation and uses thereof* » Brevet: WO/2005/040458, CA 2,544,073 , US 2005/0089681 et EP 1680531 (2005).
55. Yu, Z., J. Du, S. Guo, J. Zhang, et Y. Matsumoto, *Thin Solid Films*, 415, 173 (2002).
56. Wang, J., S. H. Ng, G. X. Wang, J. Chen, L. Zhao, Y. Chen et H. K. Liu, *J. Power Sources*, 159, 287 (2006).
57. Tao, F., Y.-Q. Zhao, G.-Q. Zhang et H.-L. Li, *Electrochem. Commun.*, 9, 1282 (2007).
58. Eze, F. C. et C. E. Okeke, *Mater. Chem. Phys.*, 47, 31 (1997).
59. Lokhande, C. D., S. K. Min, K.-D. Jung et O.-S. Joo, *J. Mater. Sci.*, 40, 5771 (2005).
60. Mane, R. S. et C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, 65, 1 (2000).
61. Lade, S. J., M. D. Uplane et C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, 53, 239 (1998).
62. Li, J., Q. Zhang, H. Li et M. B. Chan-Park, *Nanotechnology*, 17, 668 (2006).
63. Institut NÉEL CNRS/UJF, site internet : <http://neel.cnrs.fr/spip.php?rubrique316#ancree1010>, accédé le 20 janvier 2008.
64. Science & Patrimoine culturel, site internet : http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb_01.htm, accédé le 20 janvier 2008.
65. Skoog, D. A., F. J. Holler et T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Fifth Edition, Saunders College Publishing (1998).
66. La Surface, site internet: <http://www.lasurface.com/xps/article2.php>, accédé le 21 janvier 2008.
67. Moulder, J. F., W. F. Stickle, P. E. Sobol et K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation (1992).
68. Kissinger, P.T. et W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, 60, 702 (1983).
69. Evans, D. H., K. M. O'Connell, R. A. Petersen et M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.*, 60, 290 (1983).

70. Bard, A. J. et L. R. Faulkner, *Électrochimie: principes, méthodes et applications*, Masson, Paris (1983).
71. Trémillon, B., *Électrochimie analytique et réactions en solution*, Vol. 2, Masson, Paris (1993).
72. Bourguignon, B., « Cellule photovoltaïque électrochimique: modification de la cathode et étude des propriétés de transport dans l'électrolyte gel », mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, Montréal (2000).
73. McClune, W. F., *Power Diffraction File of Inorganic Phases*, Swarthmore, PA, (1984).
74. De Koninck, M., S.-C. Poirier et B. Marsan, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A2103 (2006).
75. Valiulienė, G., A. Ziemelevičienė et J. Vinkevicius, *J. Solid State Electr.*, 6, 396 (2002).
76. Valiulienė, G., A. Ziemelevičienė, V. Jasulaitienė et I. Mozginskienė, *Russ. J. Appl. Chem.*, 76, 71 (2003).
77. Da Silva, L. M., L. A. De Faria et J. F. C. Boodst, *Electrochim. Acta*, 47, 395, (2001).