

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار – عنابة-

UNIVERSITÉ BADJI-MOKHTAR-ANNABA

Faculté des sciences

Département de chimie

Laboratoire des nanomatériaux, corrosion et traitement de surfaces

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat**

Filière: Chimie

Spécialité: Chimie physique

THEME

**Électrodéposition de nano-composites semi-conducteurs
d'oxyde de zinc graphène**

Présentée par : M^{me}MERDAS Khaoula

Devant le jury

Fonction	Nom &Prénom	Grade	Université
Présidente	M ^{me} BOUKHOEUIETTE Amel	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
Directrice de thèse	M ^{me} AMIRAT Samia	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
Co-directrice de thèse	M ^{me} OUCHENANE Sihem	Maître de conférences A	Université Badji Mokhtar Annaba
Examinatrice	M ^{me} DELIMI Amel	Maître de conférences A	Université 20 Août Skikda
Examinatrice	M ^{me} BOUCHELACHEM Wahiba	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
Examinatrice	M ^{me} BOUTALEB Yassira	Maître de conférences A	Université Badji Mokhtar Annaba

Année Universitaire : 2025 / 2026

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire des Nanomatériaux, Corrosion et Traitement de Surface (LNCTS) de l'Université Badji-Mokhtar ANNABA.

J'exprime toute ma gratitude à le directeur du laboratoire, Monsieur **REHAMNIA Rabeih**; Professeur à l'Université Badji-Mokhtar ANNABA, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Mes plus vifs remerciements vont à ma directrice de thèse, madame **AMIRAT Samia** ; Professeur à l'Université Badji-Mokhtar ANNABA, qui m'avoir encadré pendant ces années. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour son aide précieuse. Je la remercie profondément pour son soutien moral, sa compréhension, son écoute, sa patience et ses conseils dans les moments où j'ai rencontré des difficultés pour la réalisation de ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à madame **OUCHENANE Sihem** ; Maître de Conférences A à l'Université Badji-Mokhtar ANNABA, dont le soutien constant et les précieux conseils ont été déterminants pour la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier Madame **BOUKHOEUIETTE Amel** ; Professeur à l'Université Badji Mokhtar-ANNABA, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Madame **DELIMI Amel** ; Maître de Conférences A à l'Université 20 Aout SKIKDA, pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse, et d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Madame **BOUCHELAGHEM Wahiba** ; Professeur à l'Université Badji Mokhtar-ANNABA, pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse, et d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Madame **BOUTALEB Yassira** ; Maître de Conférences A à l'Université Badji Mokhtar-ANNABA, pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse, et d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Mes sincères remerciements vont également à tous les membres du laboratoire LNCTS, pour le soutien et l'aide qu'ils m'ont apportés.

Dédicace

Je dédie ce travail à mes parents, pour leur amour inconditionnel, leur soutien et leurs sacrifices tout au long de mon parcours.

À mon mari, pour sa patience, son encouragement et sa présence à chaque étape de cette aventure.

Et à toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réussite de ce travail.

Résumé

Le travail porte sur l'élaboration de films minces nanocomposites à base de ZnO, ZnO/GO et ZnO/graphène par électrodéposition, dans le but d'améliorer leurs performances photocatalytiques et électrochimiques. Les caractérisations (Raman, DRX, MEB-EDX, FTIR, UV-Visible) ont confirmé la formation d'une structure composite homogène.

Les résultats montrent que l'ajout de GO améliore la dégradation photocatalytique du méthylorange grâce à une meilleure séparation des charges et une surface active accrue. De plus, l'électrode ZnO/graphène présente d'excellentes performances en supercondensateur, avec une capacité spécifique élevée de $842 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

Les études électrochimiques ont précisé les conditions de dépôt du ZnO, tandis que les tests de corrosion ont démontré l'efficacité du revêtement ZnO/GO pour protéger l'acier E24, grâce à une forte résistance au transfert de charge et une bonne barrière contre la corrosion.

En conclusion, l'association du ZnO avec le graphène et le GO par électrodéposition constitue une approche prometteuse pour obtenir des films nanocomposites multifonctionnels. Ces matériaux présentent des bonnes performances photocatalytiques, électrochimiques et anticorrosion, ce qui les rend adaptés aux applications en supercondensateurs. Ces résultats offrent des perspectives intéressantes pour le développement de matériaux durables dédiés aux domaines environnemental et énergétique.

Mots clés : ZnO, Graphène, Electrodéposition, Photocatalyse, Supercapaciteur.

Abstract

This work focuses on the fabrication of thin nanocomposite films based on ZnO, ZnO/GO, and ZnO/graphene by electrodeposition, with the aim of improving their photocatalytic and electrochemical performances. Characterization techniques (Raman, XRD, SEM-EDX, FTIR, and UV-Visible) confirmed the formation of a homogeneous composite structure.

The results show that the addition of GO enhances the photocatalytic degradation of methyl orange due to improved charge separation and increased active surface area. Moreover, the ZnO/graphene electrode exhibits excellent supercapacitor performance, with a high specific capacitance of $842 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

Electrochemical studies helped determine the optimal deposition conditions of ZnO, while corrosion tests demonstrated the effectiveness of the ZnO/GO coating in protecting E24 steel, thanks to its high charge transfer resistance and strong barrier properties against corrosion.

In conclusion, the combination of ZnO with graphene and GO via electrodeposition represents a promising approach for the development of multifunctional nanocomposite films. These materials exhibit good photocatalytic, electrochemical, and anticorrosion performances, making them suitable for supercapacitor applications. These findings open up promising perspectives for the development of sustainable materials for environmental and energy applications.

Keywords : ZnO, Graphene, Electrodeposition, Photocatalysis, Supercapacitor.

ملخص

يركّز هذا العمل على تحضير أغشية رقيقة نانوية مركّبة قائمة على ZnO و ZnO/GO والغرافين بواسطة تقنية الترسيب الكهربائي، بهدف تحسين خصائصها الضوئية التحفيزية والكهروكيميائية. وقد أكدت تقنيات التوصيف (رامان، حيود الأشعة السينية XRD، المجهر الإلكتروني الماسح مع تحليل EDX، FTIR، و UV-Visible) تكوّن بنية مركّبة متجانسة.

تُظهر النتائج أن إضافة أكسيد الغرافين (GO) تحسّن من تحلل الميثيل أورانج ضوئيًا، وذلك بفضل تحسين فصل الشحنات وزيادة المساحة السطحية الفعالة. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت قطب ZnO/الغرافين أداءً ممتازًا كمكثف فائق، بسعة نوعية مرتفعة تصل إلى 842 فاراد/غرام.

ساهمت الدراسات الكهروكيميائية في تحديد ظروف ترسيب ZnO، بينما أظهرت اختبارات التآكل فعالية طلاء ZnO/GO في حماية فولاذ E24، وذلك بفضل مقاومة عالية لانتقال الشحنة وخصائص حاجزية قوية ضد التآكل.

في الختام، يُعد الجمع بين ZnO والغرافين و GO بواسطة الترسيب الكهربائي نهجًا واعدًا لتطوير أغشية نانوية مركّبة متعددة الوظائف. تتميز هذه المواد بخصائص جيدة في التحفيز الضوئي والكيمياء الكهربائية ومقاومة التآكل، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات المكثفات الفائقة. وتفتح هذه النتائج آفاقًا واعدة لتطوير مواد مستدامة موجهة للتطبيقات البيئية والطاقة.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، الغرافين، الترسيب الكهربائي، التحفيز الضوئي، المكثف الفائق.

Liste des figures

Figure I.1. Structure de bandes déterminée en se basant sur le modèle des liaisons fortes, en fonction de l'impulsion dans la première zone de Brillouin.....	8
Figure 1.2. Le réseau de Bravais est déterminé par les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ ainsi que les atomes A et B. Les vecteurs $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ déterminent la première zone de Brillouin.....	8
Figure I.3. Niveaux de Landau les quatre premiers, avec les électrons représentés en noir et les trous en bleu, au sein du graphène. Le niveau $n = 0$ (mélange électrons et trous) est représenté en rouge.....	9
Figure I.4 Transitions pour les niveaux de Landau initiaux ($n \leq 3$) dans le graphène Le niveau $n = 0$ représente une combinaison de trous et d'électrons.....	11
Figure I.5. (A) Image d'une ouverture de 50 μm de diamètre, partiellement couverte par une monocouche de graphène, ainsi que d'une bicouche. (B) Passage de la lumière selon la longueur d'onde et le nombre de couches.....	13
Figure I.6. Modélisation du composé d'intercalation KC_8 , comprenant les diverses phases d'intercalation dans le graphite.....	17
Figure I.7. Exemple de structure périodique induite par un faisceau laser à 925 nm.....	18
Figure I.8. Illustration du processus de fabrication de microcircuits par réduction laser à femtoseconde, avec divers motifs observés à l'aide de la microscopie optique (barre d'échelle : 10 μm).....	20
Figure I.9. Illustration du processus de fabrication de microcircuits par réduction laser à femtoseconde, avec divers motifs observés à l'aide de la microscopie optique (barre d'échelle : 10 μm).....	21
Figure I.10. Diagramme de Ragone présentant les performances électrochimiques de divers systèmes de stockage d'énergie.....	23
Figure I.11. Structure cristalline de ZnO	26
Figure I.12. Illustration du mécanisme de formation du ZnO via la réduction de l'oxygène....	38
Figure I.13. Illustration schématique du mécanisme du procédé de photocatalyse hétérogène solaire.....	41
Figure I.14. rGO associé au photocatalyseur TiO_2	44

Figure I.15. Mécanisme de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène avec le catalyseur ZnO/rGO.....	45
Figure II.1. La synthèse du graphène par exfoliation électrochimique.....	79
Figure II.2. Schéma représentatif des étapes de la synthèse du GO.....	80
Figure II.3. Cellule galvanostatique.....	81
Figure.II.4. photo de la cathode avant et après le dépôt.....	82
Figure II.5. Le dispositif expérimental.....	85
Figure II.6. Électrode de travail.....	86
Figure.II.7. Voltampérométrie cyclique : changement de potentiel de l'électrode de travail au fil du temps.....	87
Figure.II.8. Voltampérogramme cyclique $I=f(E)$	89
Figure.II.9. Schéma d'une fonction de transfert.....	90
Figure II.10. Processus interfacial métal/électrolyte.....	91
Figure II.11. Schéma d'un système électrochimique non linéaire exposé à une perturbation sinusoïdale.....	91
Figure II.12. Illustration du processus de diffusion induit par l'interaction entre les photons et les molécules.....	95
Figure II.13. Schéma montrant le mode de fonctionnement du SEM.....	98
Figure II.14. Microscope Electronique à Balayage.....	98
Figure II.15. Principe de fonctionnement d'un diffractomètre.....	99
Figure II.16. Diffractomètre à rayons X (DRX).....	101
Figure II.17. Schéma d'une cellule typique de réflectance totale atténuée (ATR).....	102
Figure II.18. Spectre photomètre infrarouge à transformée de Fourier.....	102
Figure II.19. Spectrophotomètre.....	103
Figure II.20. Schéma de principe d'une cellule de White.....	104
Figure III.1. Spectre Raman d'une tige de graphite.....	113
Figure III.2. Spectre Raman de la poudre de graphène.....	114
Figure III.3. Diagramme DRX de la tige de graphite et des nanofeuilles de graphène synthétisées.....	115
Figure III.4. Diagramme XRD de la poudre d'oxyde de graphène du revêtements de ZnO et ZnO/GO électrodéposé sur E24.....	116

Figure III.5. Spectre FT-IR de la poudre d'oxyde de graphène GO des couches minces de ZnO et de ZnO/GO électrodéposé sur E24	118
Figure III.6. Spectre UV-VIS de la poudre de GO.....	119
Figure III.7. Image MEB-EDS de la poudre de GO.....	120
Figure III.8. Images MEB-EDS de ZnO électrodéposé sur E24.....	120
Figure III.9. Images MEB-EDS de ZnO/GO électrodéposé sur E24.....	121
Figure III.10. Courbe de chronopotentiométrie (CP) liée à la formation de ZnO et ZnO/GO sous un courant imposé de 0,4 A/dm ² sur E24.....	122
Figure III. 11. Voltampérogrammes cyclique du bain électrolytique à différentes vitesses de balayages en absence du GO.....	123
Figure III.12. Voltampérogrammes cyclique du bain électrolytique en présence et en absence de GO	123
Figure III.13. Diagrammes de Nyquist du ZnO et du revêtement ZnO/GO.....	124
Figure III.14. CEE du revêtement ZnO.....	125
Figure III.15. CEE du revêtement ZnO/GO.....	125
Figure III.16. Spectres d'absorption en fonction du temps de la solution MO qui est une dégradation du méthylorange sous une lumière stimulée avec des films minces de ZnO comme photocatalyseur.....	127
Figure III.17. Spectres d'absorption en fonction du temps de la solution MO qui est une dégradation du méthylorange sous une lumière stimulée avec des films minces de ZnO/GO comme photocatalyseur.....	127
Figure III.18. Courbe d'étalonnage de la solution MO.....	128
Figure III.19. Voltammogrammes de l'oxyde de zinc à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte 1 M KOH.....	129
Figure III.20. Voltammogrammes du revêtement ZnO/Graphène à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte 1 M KOH.....	130

Figure III.21. Diagrammes de Nyquist des revêtements de ZnO et ZnO/Graphène dans un électrolyte KOH 1 M.....	131
Figure III.22. CEE des revêtements ZnO et ZnO/Graphène.....	132

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Les rayons atomiques et ioniques des éléments zinc et oxygène dans le composé ZnO.....	26
Tableau I.2. Caractéristiques mécaniques de ZnO.....	27
Tableau I.3. Les différentes propriétés physiques du ZnO.....	30
Tableau II.1. Composition chimique de l'électrolyte	81
Tableau II.2. Composition chimique de l'acier ordinaire E24.....	81
Tableau III.1. Paramètres électrochimiques dérivés des diagrammes de Nyquist des revêtements ZnO et ZnO/GO.....	125
Tableau III.2. Valeurs des paramètres calculées à partir du diagramme de Nyquist des revêtements ZnO et ZnO/Graphène.....	132

Abréviations

ZnO : Oxyde de zinc

GO : Oxyde de graphène

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

KCl : Chlorure de potassium

HCl : Acide chlorhydrique

H₂SO₄ : Acide sulfurique

KMnO₄ : Permanganate de potassium

HER : Gaz d'hydrogène

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscope électronique à balayage

FT-IR : Infrarouge à transformée de fourier

CV : Voltamétrie cyclique

EIS Spectroscopie d'impédance électrochimique

FRX : Fluorescence des rayons X

ZnCl₂ : Chlorure de zinc

NaCl : Chlorure de sodium

KOH : Hydroxyde de potassium

C_{sp} : Capacité spécifique

pH : Potentiel hydrogène

% : Pourcentage

MO : Méthylorange

∫I(V) dV: aire sous la courbe CV,

m : masse active de l'électrode (g)

ΔV: fenêtre de potentiel (V)

v : vitesse de balayage (V/s)

I : courant de décharge (A)

Δt : temps de décharge (s)

m : masse de matériau actif (g)

ΔV : chute de potentiel durant la décharge (V), sans tenir compte de l'IR drop

f : fréquence (Hz)

Z_{imag} : partie imaginaire de l'impédance (ohm)

Sommaire

Remerciements	I
Dédicace	III
Résumé	IV
Abstract	V
ملخص	VI
Liste des figures	VII
Liste des tableaux	XI
Abréviations	XII
Introduction	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : Etude bibliographique	5
Introduction	5
I.1. Le graphène	5
I.1.1. Historique et découverte du graphène	5
I.1.2. Structure de graphène	6
I.1.2.1 La structure de bande électronique	6
I.1.2.2. Structure cristallographique	8
I.1.2.3. Niveaux de Landau	9
I.1.2.4. Transitions optiques et règles de sélection	10
I.1.3 Propriétés du graphène	11
I.1.3.1. Propriétés électroniques	11
I.1.3.2. Propriétés mécaniques	12
I.1.3.3. Propriétés thermiques	12
I.1.3.4 Propriétés optiques	13
I.1.4. Méthodes de préparation du graphène	13
I.1.4.1 Exfoliation micromécanique	13
I.1.4.2 Croissance supportée par un substrat	14
I.1.4.3 Exfoliation de précurseurs graphitiques	15
I.1.4.4 Développement de méthodes assistées laser	18
I.1.5 Principales applications possibles du graphène	21
I.1.5.1. l'industrie	21

I.1.5.2. Electrodes transparentes	22
I.1.5.3. Matériau d'électrode de dispositifs de stockage de l'énergie.....	22
I.1.5.4. Propriétés de surface /barrière	24
I.2. L'oxyde de Zinc (ZnO).....	24
I.2.1. Définition et aperçu historique de l'oxyde de zinc.....	24
I.2.2.a. Structure cristalline de l'oxyde de zinc	25
I.2.2.c. Caractéristiques thermiques de l'oxyde de zinc	27
I.2.2.d. Caractéristiques électriques de l'oxyde de zinc	27
I.2.2.e. Caractéristiques optiques et luminescence de l'oxyde de zinc.....	28
I.2.2.f. Caractéristiques physico-chimiques et catalytique de l'oxyde de zinc.....	29
I.2.3 - Applications de l'oxyde de zinc.....	31
I.2.3.1 - Utilisation de poudres de ZnO.....	31
I.2.3.2 - Utilisation de ZnO en couche mince	32
I.2.3.3. Principales méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc	33
Procédé	36
Précurseurs d'hydroxydes.....	36
Précurseur de zinc	39
Electrolyte support	39
Substrats utilisés.....	40
I.3. Photocatalyse	40
I.3.1. Généralités.....	40
I.3.2. Différents semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.	41
I.3.3. Facteurs influençant l'efficacité du photocatalyseur.....	42
I.3.4. ZnO et photocatalyse.....	42
I.3.5. Le graphène en photocatalyse	43
I.3.6. Activité photocatalytique de ZnO associé avec le graphène.....	45
Références bibliographiques	47
Chapitre II :Techniques et méthodes expérimentales.....	77
Introduction	77
II.1. Protocol Expérimentale	78
II.1.1. Synthèse du graphène.....	78
II.1.3. Conditions expérimentale	80
II.1.3.1. Milieu d'étude	80

II.1.3.2. Matériau	80
II.1.4. Dispositif d'électrodéposition	81
II.2. Caractérisation électrochimique	82
II.3. Activité photocatalytique	84
II.4. Méthodes d'étude électrochimiques des revêtements du ZnO, ZnO/GO et ZnO/Graphène	84
II.4.1. Chronopotentiométrie	85
II.4.2. Voltamétrie cyclique	86
Principe	86
II.4.3. spectroscopie d'impédance électrochimique	89
Définition	89
Principe	90
Définition de l'impédance	91
II.5. Méthodes de caractérisation du Graphène, GO et des revêtements du ZnO et ZnO/GO	93
II.5.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	96
II.5.3. Diffraction des rayons X	98
II.5.4. Spectroscopie infrarouge transformée de Fourier (FTIR)	100
II.5.5. Spectroscopie d'absorption UV-visible	102
Références bibliographiques	107
Chapitre III	112
Résultats et discussions	112
Introduction	112
III.1. Dépôt électrochimique	112
III.2. Caractérisation de la poudre de graphène, d'oxyde de graphène et les revêtements obtenus	113
III.2.1. Études structurales	113
III.2.1.1. Spectroscopie Raman	113
III.2.1.2. Diffraction des rayons X	115
III.2.1.3. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	118
III.2.1.4. UV-VISIBLE	119
III.2.2. Études morphologiques	119

III.3. Étude électrochimique	122
III.3.1. Chronopotentiométrie.....	122
III.3.2. Voltamétrie cyclique.....	123
III.3.3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques.....	124
III.4. Activité photocatalytique	126
III.5. Caractérisation électrochimique	126
III.5.1. Voltamétrie cyclique.....	123
III.5.2. Spectroscopie d'impédances électrochimiques.....	124
Références bibliographique	134
Conclusion générale	134

Introduction générale

Introduction générale

L'intérêt pour les nanomatériaux semi-conducteurs a augmenté au fil des décennies grâce à leurs caractéristiques physiques, chimiques et électroniques distinctives. Ces propriétés les rendent, particulièrement, appropriées pour une multitude d'applications, qui vont des capteurs aux dispositifs photovoltaïques, sans oublier la photocatalyse et l'électronique souple [1]. Parmi ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) qui se distingue par sa bande interdite large ($\sim 3,37$ eV à température ambiante), sa forte énergie d'excitation (~ 60 meV), sa stabilité chimique, ainsi que son abondance et sa faible toxicité [2]. Ces caractéristiques font du ZnO un candidat de choix pour le développement de dispositifs à base de nanostructures.

Cependant, malgré ses avantages, le ZnO présente certaines limitations, notamment en matière de mobilité électronique et de sensibilité à la lumière visible. Pour pallier ces faiblesses, une stratégie prometteuse consiste à l'associer à d'autres matériaux nanostructurés, tels que le graphène et ses dérivés, notamment l'oxyde de graphène (GO).

Le GO est un matériau bidimensionnel doté d'une grande surface spécifique, d'une excellente conductivité et de nombreuses fonctions chimiques réactives [3]. L'intégration du GO avec le ZnO permet la formation de nanocomposites aux propriétés synergiques améliorées, particulièrement intéressantes pour des applications dans l'optoélectronique, la photocatalyse et les capteurs [4].

L'élaboration de ces nanocomposites peut être réalisée par différentes techniques, parmi lesquelles l'électrodéposition se distingue par sa simplicité, son faible coût, son adaptabilité aux substrats complexes, et sa capacité à contrôler finement la morphologie et la composition des dépôts [5]. Cette méthode électrochimique permet la synthèse directe de films nanocomposites sur divers types de substrats conducteurs, avec une grande précision sur les paramètres de croissance [6].

Dans ce contexte, cette thèse porte sur l'électrodéposition de nano-composites ZnO/GO et ZnO/Graphène ainsi que à l'étude de leurs propriétés structurales, morphologiques, électrochimique, photocatalytiques et à évaluer les propriétés électrochimiques du revêtement à base de ZnO et de ZnO/graphène en vue d'une application potentielle en supercondensateur.

Notre démarche de recherche se structure autour de trois grands chapitres.

Le premier chapitre se dédie à un aperçu de la littérature détaillé, portant sur les matériaux et concepts fondamentaux au cœur de notre étude tel que le ZnO, le graphène, les méthodes de dépôt appliquées au ZnO et à ses composites, ainsi que les principes et enjeux de la photocatalyse, notamment, en lien avec les nanocomposites ZnO/graphène.

Le deuxième chapitre présente les différentes étapes expérimentales mises en œuvre, depuis la préparation des matériaux de base jusqu'à la réalisation des tests des propriétés électrochimiques des revêtements à base de ZnO et de ZnO/graphène, en vue d'une application potentielle en supercondensateur. Il décrit également les techniques de caractérisation employées pour analyser les propriétés structurales, morphologiques, photocatalytiques et électrochimiques des nanocomposites élaborés.

Le troisième chapitre se consacre à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

Enfin, Une conclusion générale qui fournit un récapitulatif des résultats majeurs obtenus au cours de ce travail. Elle met également en lumière les apports de l'étude et ouvre sur des perspectives de recherche futures dans le prolongement des travaux réalisés.

Références bibliographiques

- [1] Chen G, Seo J, Yang C, et al. Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics. *Chem Soc Rev.* 2013;42:8304–8338.
- [2] Zango ZU, Garba A, Shittu FB, et al. A state-of-the-art review on green synthesis and modifications of ZnO nanoparticles for organic pollutants decomposition and CO₂ conversion. *J Hazard Mater Adv.* 2025;100588.
- [3] Das S, Mazumdar H, Khondakar KR, et al. Machine learning integrated graphene oxide-based diagnostics, drug delivery, analytical approaches to empower cancer diagnosis. *BMEMat.* 2025;3:e12117.
- [4] Verma N, Chundawat TS, Chandra H, et al. Étude des activités photocatalytiques et antimicrobiennes des nanocomposites TiO₂/ZnO/oxyde de graphène. *J Water Process Eng.* 2025;72:107647.
- [5] Coey JMD, Hinds G. Magnetic electrodeposition. *J Alloys Compd.* 2001;326:238–245.
- [6] Guo L, Oskam G, Radisic A, et al. Island growth in electrodeposition. *J Phys D: Appl Phys.* 2011;44:443001.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

Introduction

Dans le contexte actuel de la recherche sur les matériaux avancés, les nanocomposites à base de semi-conducteurs occupent une place de plus en plus importante en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et électroniques exceptionnelles. Parmi ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) se distinguant par son large gap énergétique, sa forte stabilité chimique, ainsi que sa sensibilité à la lumière ultraviolette [1], ce qui le rend un candidat prometteur dans des domaines variés tels que la photocatalyse, les capteurs, et les cellules solaires [2]. D'un autre côté, le graphène ; une forme allotropique du carbone en deux dimensions, présente une conductivité électrique élevée, une surface spécifique importante et une excellente stabilité mécanique [3], ce qui en fait un matériau idéal pour l'élaboration de nanocomposites hybrides à haute performance.

L'association du ZnO et du graphène dans un nanocomposite vise à combiner les avantages de ces deux matériaux pour améliorer les performances des dispositifs basés sur les semi-conducteurs. L'électrodéposition, en tant que méthode de synthèse simple, économique et contrôlable, permet la formation de couches minces homogènes de ZnO et de composites ZnO/graphène, tout en assurant une excellente compréhension de la morphologie et de l'arrangement cristallin des dépôts. De plus, l'incorporation de ces nanostructures dans les processus de photocatalyse ouvre de nouvelles voies pour la gestion des polluants organiques, grâce à une meilleure séparation des charges et une absorption étendue de la lumière.

Ce chapitre présente donc une revue détaillée des principaux concepts et travaux de recherche liés aux matériaux constituant notre étude. Nous y aborderons successivement les propriétés fondamentales du ZnO, les caractéristiques structurales et électroniques du graphène, les techniques de dépôt du ZnO et de ses composites, ainsi que les principes et enjeux de la photocatalyse, notamment en lien avec les nanocomposites ZnO/graphène

I.1. Le graphène

I.1.1. Historique et découverte du graphène

Dès 1991, les recherches menées par Iijima et son équipe, qui travaillent sur les nanotubes de carbone à plusieurs couches [4] et à une seule couche [5], attirent l'attention en raison des caractéristiques mécaniques, électriques et thermiques remarquables de ce matériau innovant. Effectivement, quelques années plus tard, les études expérimentales concernant le graphène, cette structure d'atomes de carbone disposés en forme hexagonale et constituant la base du graphite, du fullerène et des nanotubes de carbone, vont débiter. Dès 1947, PR Wallace conceptualise un modèle de structure de bande pour le graphène [6], tandis que JW McClure suggère en 1956 un modèle concernant la fonction d'onde des électrons dans le graphène [7]. D'après GW Semenoff, en 1984, les électrons dans le graphène obéissent à une équation de Dirac pour des fermions dépourvus de masse [8]. Concernant les expériences, on note la présence de graphène lors de la ségrégation d'atomes de carbone intégrés dans des métaux tels que le nickel, le cobalt ou le palladium [9], [10]. En chauffant, le carbone se dépose sur le substrat métallique et génère du graphène dont l'épaisseur varie en fonction de la température. Ce sont les travaux de A. Geim et K. Novoselov [11] qui marquent l'étape la plus significative de l'histoire du graphène en 2004, suivis d'une autre publication en 2005 [12]. L'exfoliation mécanique du graphite massif en feuillets de graphène isolés à l'aide d'un adhésif est le procédé par lequel on obtient le graphène. Par le biais de ce processus répété, on arrive à obtenir un graphite de plus en plus fin, jusqu'à ce qu'il soit monocouche. La microscopie à force atomique et la microscopie optique permettent d'identifier le graphène. D'après ces échantillons, ils mettent en évidence les caractéristiques remarquables du graphène, notamment ses capacités de transport des électrons et leur mobilité élevée dans le plan. Ces recherches, qui ont mis en lumière le potentiel incroyable du graphène, ont été couronnées du prix Nobel de physique en 2010.

I.1.2. Structure de graphène

I.1.2.1 La structure de bande électronique

Le graphène est une structure hexagonale constituée d'atomes de carbone assemblés. Il est constitué d'une couche atomique unique, ce qui lui donne des caractéristiques bidimensionnelles (2D). En 1947, Wallace a proposé une première explication théorique des propriétés électroniques du graphite à partir d'une seule couche [13].

L'atome de carbone, ayant une structure électronique de $1s^2 2s^2 2p^2$, détient donc quatre électrons de valence. L'hybridation produit trois orbitales sp^2 et une orbitale $2p_z$. Les premières sont placées à un angle de 120° dans le plan afin de créer les bandes liantes σ et anti-liantes σ^* , qui assurent la cohésion de la structure en forme de nid d'abeilles. Chaque atome de carbone établit

une connexion tripartite avec les atomes adjacents afin de combler ces trois nouvelles orbitales. La quatrième forme les bandes π et π^* . Par la suite, on ne traitera que les bandes π et π^* , car les bandes σ et σ^* ont des énergies de liaison trop élevées, plusieurs eV.

La structure de bande calculée en suivant le modèle des liaisons fortes du graphène sur la première zone de Brillouin est illustrée par la figure I.1 [14]. Les points K et K' sont les lieux où les bandes π et π^* se rencontrent au niveau de Fermi. Tous les points K (K') sont équivalents par une simple traduction des vecteurs dans l'espace réciproque. L'écart entre les points K et K' conduit à ce qu'on appelle une dégénérescence de type « vallée ».

Dans la proximité des points K et K' (c'est-à-dire, $\vec{k} = \vec{K} + \delta\vec{k}$), l'écart est linéaire par rapport au vecteur d'onde $\delta\vec{k}$ et se formule ainsi [13] :

$$E(\vec{k}) \approx \pm \hbar v_F |\delta\vec{k}| \quad \text{et} \quad v_F = \frac{\sqrt{3} \gamma_0 a_0}{2\hbar} \quad (\text{I.1})$$

Où, v_F est la vitesse de Fermi, γ_0 l'intégrale de saut avec le plus proche voisin, $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$ la distance inter-atomique et $|\delta\vec{k}| \ll |\vec{k}|$.

Sans dopage, la position du niveau de Fermi correspond au point de Dirac, ce qui signifie que le graphène est un semi-métal ou un conducteur semiconducteur sans bande interdite. Dans le graphène, la vitesse de Fermi demeure stable près du point de Dirac ($\delta\vec{k} = 0$). Dans le graphène, les électrons peuvent être modélisés à l'aide de l'équation de Dirac en tenant compte de fermions sans masse. Dans ce cas, la relation de dispersion s'apparente à l'équation de l'énergie relativiste E d'une particule dépourvue de masse, qui est directement proportionnelle à l'impulsion p et à la vitesse de la lumière c ($E = \pm pc$). On peut décrire les électrons dans le graphène à proximité du niveau de Fermi en substituant la célérité par la vitesse de Fermi v_F . Ainsi, bien que leur vitesse soit environ 300 fois inférieure à celle de la lumière dans le vide, les électrons présents dans le graphène sont rapprochés comme étant ultra-relativistes, avec une vitesse approximative de 10^6 ms^{-1} . Cette approximation demeure valable pour une gamme d'énergie bien inférieure au paramètre $\gamma_0 = 3,15 \text{ eV}$.

Les électrons possèdent des valeurs de mobilité μ_e qui dépassent $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ même à température ambiante [15] c'est à peu près dix fois plus que le silicium [16].

C'est l'une des caractéristiques qui font du graphène un potentiel pour substituer le silicium dans le domaine de l'électronique.

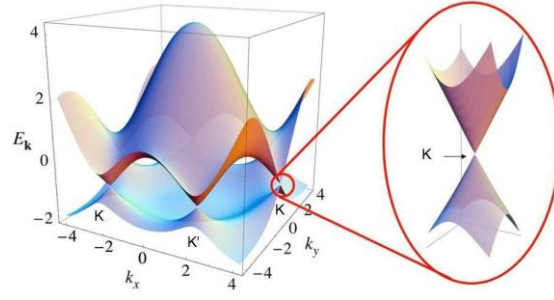


Figure I.1. Structure de bandes déterminée en se basant sur le modèle des liaisons fortes, en fonction de l'impulsion dans la première zone de Brillouin [14].

I.1.2.2. Structure cristallographique

Sur le plan théorique, le graphène constitue un système électronique idéal en deux dimensions. Effectivement, Comme il est constitué uniquement d'une couche atomique, le mouvement des porteurs de charge est restreint dans un système extrêmement mince. Les atomes de carbone sont liés par des liaisons covalentes, avec une distance entre eux de 1,42 Å. Le graphène présente une structure cristallographique composée d'une maille élémentaire triangulaire comprenant deux atomes par maille (Figure 1.2). Dans l'espace réel, les vecteurs de base sont définis de la manière suivante :

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a\right) \quad (\text{I.2})$$

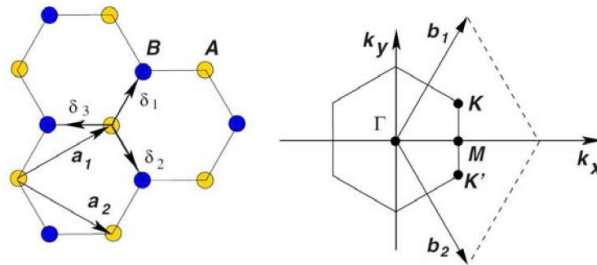


Figure 1.2. Le réseau de Bravais

Le réseau de Bravais est déterminé par les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ ainsi que les atomes A et B. Les vecteurs $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ déterminent la première zone de Brillouin [17].

Dans l'espace réciproque, on définit les vecteurs de référence $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$, formulés comme suit:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right) \quad (\text{I.3})$$

L'existence de deux atomes par maille élémentaire conduit à la présence de deux points distincts, K et K', localisés aux extrémités de la zone de Brillouin. Ils ont pour coordonnées dans l'espace réciproque :

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (I.4)$$

Ces éléments sont essentiels pour les propriétés électroniques du graphène.

Les porteurs de charges sont responsables du transport, car leur énergie est proche de celle de Fermi. Par conséquent, tous les résultats qui seront exposés ici seront analysés en se référant à la configuration de bande près des points K et K'.

I.1.2.3. Niveaux de Landau

Les niveaux de Landau sont dus à la détermination de l'énergie des états électroniques en réponse à un champ magnétique B appliqué de manière perpendiculaire au plan.

L'expression de l'énergie de chaque niveau de Landau, présentée dans la figure I.3, est formulée en termes du champ magnétique [13] :

$$E_n = \text{sign}(n) v_f \sqrt{2\hbar e B |n|} \quad (I.5)$$

Où, n ($n \in \mathbb{Z}$) le nombre quantique positif (négatif) désigne l'indice du niveau de Landau des électrons (trous).

Les niveaux de Landau dans le graphène exhibent des propriétés exceptionnelles :

- une quantité d'énergie qui correspond à la racine carrée du champ magnétique, B.
- L'écart entre deux niveaux de Landau successifs n'est pas fixe.
- Il y a un niveau « exotique » $n = 0$ à $E = 0$, qui demeure invariant face au champ magnétique.
- Le niveau $n = 0$ illustre un équilibre entre électrons et trous.
- la présence d'une mutation ($g_s g_v = 4$), appelée "spin" ($g_s = 2$) et "vallée" ($g_v = 2$).

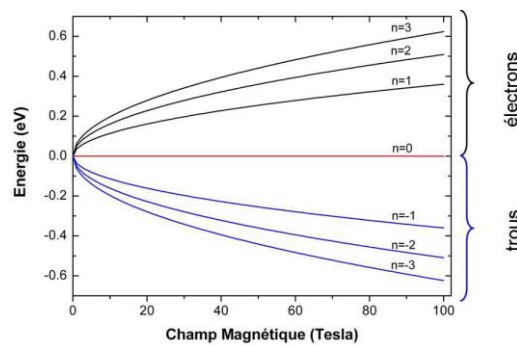


Figure I.3. Niveaux de Landau les quatre premiers, avec les électrons représentés en noir et les trous en bleu, au sein du graphène. Le niveau $n = 0$ (mélange électrons et trous) est représenté en rouge.

I.1.2.4. Transitions optiques et règles de sélection

L'étude de l'absorption des photons entre les niveaux de Landau est réalisée à travers des mesures optiques en présence d'un champ magnétique, où l'énergie se trouve précisément égale à la variation entre deux états (L_n et $L_{n'}$). Pour préserver le moment angulaire, il est essentiel de considérer le niveau de départ avec l'indice n et le niveau d'arrivée avec l'indice n' .

Cette condition, connue sous le nom de règle de sélection, s'exprime ainsi :

$$|n'| - |n| = \pm 1 = \Delta n \quad (\text{I.6})$$

Cette règle est propre au graphène, car elle englobe simultanément les transitions intrabandes et inter-bandes. L'énergie des transitions peut être formulée comme suit :

$$\Delta E = E_{|n'|} - E_{|n|} \quad (\text{I.7})$$

On identifie trois catégories de transitions :

- **intra-bandes ($\text{sign}(n) = \text{sign}(n')$) :**

Ces transitions optiques se rapportent à une même bande.

On écrit l'énergie :

$$\Delta E = v_f \sqrt{2 \hbar e B} (\sqrt{|n'|} - \sqrt{|n|}) \quad (\text{I.8})$$

- **inter-bandes ($\text{sign}(n) = -\text{sign}(n')$) :**

Ces transitions optiques se rapportent à divers bandes.

On écrit l'énergie :

$$\Delta E = v_f \sqrt{2 \hbar e B} (\sqrt{|n'|} + \sqrt{|n|}) \quad (\text{I.9})$$

- **mixtes ($n = 0, -1$ et $n' = 1, 0$) :**

Cela se réfère aux transitions qui impliquent le niveau $n = 0$, aussi bien au sein de la bande qu'entre les bandes.

On écrit l'énergie :

$$\Delta E = v_f \sqrt{2 \hbar e B} \quad (\text{I.10})$$

Dans les gaz conventionnels en 2D, la résonance cyclotron (également appelée transition intrabande avec un changement d'indice $\Delta n = \pm 1$) présente une énergie fixe indépendamment de l'indice n de l'état initial, et est approximativement équivalente à $\sim \omega_c$, où ω_c représente la fréquence cyclotron. Il convient également de noter que les transitions interbandes dans les gaz 2D traditionnels présentent une variation d'indice de $\Delta n = 0$.

La figure 3.3 présente de manière schématique les transitions entre les quatre premiers niveaux de Landau dans le graphène. Chaque sorte de transition (intra, inter, mixte) offre deux options pour modifier l'indice : $\Delta n = 1$ et $\Delta n = -1$.

Généralement, leur énergie est comparable pour les transitions au sein des bandes. Si les niveaux de Landau pour les électrons et les trous sont symétriques, alors les énergies des transitions interbandes et mixtes seront identiques (Figure I.4.a). L'écart énergétique entre les deux variations d'indice ($\Delta n = 1$ et $\Delta n = -1$) est noté distinctement en polarisant la lumière incidente de manière circulaire (σ^+ et σ^- respectivement), en accord avec la figure I.4.b.

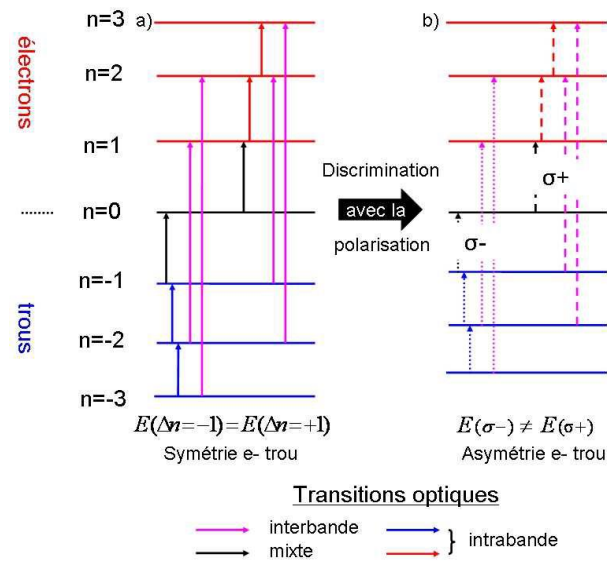


Figure I.4 Transitions pour les niveaux de Landau initiaux ($n \leq 3$) dans le graphène.

Le niveau $n = 0$ représente une combinaison de trous et d'électrons.

- a) En l'absence d'asymétrie électrons-trou, toutes les transitions (intra, inter, mixte) sont dégénérées ($E(\Delta n = +1) = E(\Delta n = -1)$).
- b) Grâce à l'asymétrie, on peut distinguer les contributions $\Delta n = +1$ et $\Delta n = -1$ en utilisant la polarisation circulaire (σ^+ , σ^-) de la lumière incidente.

I.1.3 Propriétés du graphène

I.1.3.1. Propriétés électroniques

Le graphène possède une structure électronique spécifique qui lui confère des caractéristiques électroniques exceptionnelles. La particularité la plus remarquable réside dans la mobilité électronique élevée du graphène. Le graphène monocouche produit par exfoliation mécanique suspendu entre deux électrodes peut atteindre une mobilité de $\mu \approx 230\,000 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ à température ambiante, ce qui représente près de 200 fois la mobilité atteinte dans le silicium

[18]. Les caractéristiques structurales du graphène (défauts, ridules, nombre de couches) et son environnement (nature du substrat) ont un impact significatif sur la valeur de la mobilité. En comparaison, la mobilité électronique à température ambiante du graphène monocouche exfolié mécaniquement puis déposé sur un substrat de silicium est d'environ $\mu \approx 15\,000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ [19]. Le substrat de nitrure de bore hexagonal (hBN) présente une mobilité électronique approximative de $\mu \approx 100\,000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ [20]. On estime que la mobilité électronique d'un film de graphène essentiellement monocouche, déposé sur un substrat en silicium à température ambiante, se situe entre $\mu \approx 5\,000$ et $15\,000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$.

Le substrat de nitrure de bore hexagonal (hBN) présente une mobilité électronique approximative de $\mu \approx 100\,000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ [20]. On estime que la mobilité électronique d'un film de graphène essentiellement monocouche, déposé sur un substrat en silicium à température ambiante, se situe entre $\mu \approx 5\,000$ et $15\,000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ pour du graphène obtenu par CVD sur métal [21, 22]. Pour un film composé de plusieurs couches, fabriqué par CVD sur du nickel, les valeurs varient de $\mu \approx 200\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ à $\mu \approx 3500\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ [23,24].

Il est aussi possible d'observer des phénomènes quantiques spécifiques comme l'effet Hall quantique anormal, qui peut être observé même à température ambiante [25, 26], ou l'effet tunnel de Klein [27, 28], en utilisant le graphène.

I.1.3.2. Propriétés mécaniques

Lee et ses collègues [29] ont évalué les caractéristiques mécaniques d'un feuillet de graphène suspendu en utilisant une nano-indentation à l'aide d'un microscope à force atomique. Le module de Young du graphène est estimé à 1,0 TPa, ce qui est environ 5 fois plus élevé que celui de l'acier. La résistance à la rupture du graphène est estimée à 130 GPa.

I.1.3.3. Propriétés thermiques

Lee et ses collègues [29] ont analysé des propriétés thermiques du graphène en suspension, ils ont été réalisés grâce à un instrument de spectroscopie Raman. En ajustant la puissance du laser, on détermine la position de la bande G du graphène. La localisation de la bande G du graphène a été définie linéairement en fonction de la température [30]. On détermine donc la valeur de la conductivité thermique en observant comment la température du graphène varie selon la puissance délivrée par le laser. Le graphène possède une grande conductivité thermique. La conductivité thermique du graphène monocouche exfolié est de 5300 W/mK [30]. Pour un graphène monocouche obtenu par CVD sur cuivre, on observe une valeur approximative de 2500 W/mK [31]. En ce qui concerne la conductivité thermique, un nanotube de carbone mono-

paroi individuel possède une valeur approximative de 3500 W/mK [32], tandis qu'un faisceau de nanotubes présente une conductivité d'environ 400 W/mK. [33].

I.1.3.4 Propriétés optiques

Il convient de souligner que l'une des caractéristiques du graphène est sa quasi-transparence. Effectivement, une monocouche ne capte que 2,3 % de la lumière blanche, C'est pourquoi il est largement recherché comme matériau dans le secteur des substrats conducteurs transparents [34].

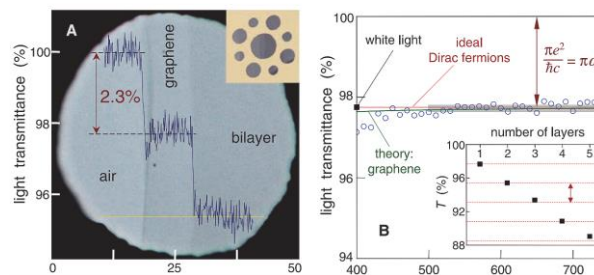


Figure I.5. (A) Image d'une ouverture de 50 µm de diamètre, partiellement couverte par une monocouche de graphène, ainsi que d'une bicouche. (B) Passage de la lumière selon la longueur d'onde et le nombre de couches.

D'après Nair et son équipe, une réduction de 2,3 % de l'intensité lumineuse a été constatée pour chaque couche additionnelle de graphène. Cela permet théoriquement d'estimer le nombre de couches présentes dans un échantillon [35].

I.1.4. Méthodes de préparation du graphène

Depuis l'avènement du graphène, le marché des applications possibles a connu une expansion grâce à l'implémentation de nouvelles techniques de production, ce qui permet d'obtenir un éventail de composés présentant des caractéristiques et un rapport qualité/prix spécifiques à l'utilisation future visée.

Les quelques méthodes « historiques » les plus fréquentes de production de graphène sont présenter comme suit :

I.1.4.1 Exfoliation micromécanique

Ruoff et son équipe ont exposé les principes fondamentaux de l'exfoliation du graphite en vue de la synthèse du graphène par exfoliation micromécanique, soulignant l'importance d'utiliser ce matériau afin de l'intégrer dans une multitude d'applications [36].

Cependant, Novoselov et Geim, physiciens qui ont ressenti l'intérêt d'isoler ce matériau aux propriétés remarquables, ont réussi à isoler une monocouche de carbone [37]. Afin d'accomplir

cela, Il fallait utiliser un adhésif sur un graphite cristallisé de type HOPG (Graphite Pyrolytique Hautement Orienté) et éliminer les couches supérieures de graphène présentes à la surface. Cette procédure a été effectuée sur les plans isolés à l'aide de ruban adhésif, ce qui a conduit l'équipe de chercheurs à obtenir un unique plan de graphène, connu sous le nom de Microscopie Électronique en Transmission (MET).

Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir un graphène de grande qualité, tant sur le plan structural qu'électronique, avec des dimensions caractéristiques d'environ une centaine de microns.

Cependant, elle demeure difficile et laborieuse à mettre en œuvre, ce qui lui vaut d'être utilisée dans la recherche fondamentale plutôt que dans la production industrielle.

I.1.4.2 Croissance supportée par un substrat

I.1.4.2.1 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode de dépôt CVD facilite la création des couches minces en décomposant une espèce gazeuse à haute température sur un substrat métallique, principalement du cuivre, en raison de ses caractéristiques cristallines et de son coût élevé [38-40]. La faible solubilité du carbone dans le cuivre limite la dissolution du carbone, ce qui est crucial pour la production de graphène. Contrairement à la CVD, la croissance par précipitation repose sur une solubilité limitée du carbone dans une matrice métallique à haute température, entraînant la formation de graphène lors du refroidissement.

Les couches de graphène, qu'elles soient déposées sur des substrats de cobalt ou de palladium, affichent une excellente cristallinité avec un contrôle de l'épaisseur de plus en plus maîtrisé [41]. Le gaz carboné, fréquemment du méthane ou de l'éthylène, se fixe sur des points de nucléation et se décompose à haute température pour former des atomes de carbone. Cependant, cela peut engendrer des joints de grains, affectant la qualité du graphène.

Cette méthode est particulièrement efficace pour produire des plans uniques de graphène, limitant l'épaisseur des feuillets à un ou deux couches [42]. Des surfaces On a obtenu des monofeuilles d'environ 1 cm² ayant un pourcentage supérieur à 95 %, et des grains individuels dépassant les 0,5 mm de longueur se développent sur un substrat de cuivre polycristallin avec une faible densité nucléaire [43].

I.1.4.2.2 Croissance épitaxiale à partir de carbure de silicium SiC

On peut produire du graphène en sublimant une couche de silicium sur un cristal de carbure de silicium 6H-SiC [44]. On a observé des couches de graphène lorsqu'elles ont été exposées à diverses pressions (de l'ultra-vide à la pression atmosphérique) et à des températures variant de 1100 à 1500 °C. L'épitaxie du carbone à la surface par la sublimation des atomes de silicium provoque une augmentation dont le nombre est déterminé par la température. La pression dans le réacteur et l'atmosphère gazeuse ont un impact sur la vitesse de formation des plans ainsi que sur la structure qui en découle [45-48].

En présence d'une atmosphère inerte comme l'argon, Sous une pression dépassant 1 bar, la sublimation nécessite des températures de 1450-1500 °C, ce qui facilite le mouvement des atomes de carbone et accroît la cristallinité du graphène [46]. En revanche, sous ultra-vide, la graphénisation se produit à 1100-1200 °C, cela entraîne une cristallinité diminuée en raison de la mobilité restreinte des atomes [49, 50]. À l'intersection du plan (0001), une couche de carbone, aussi nommée couche tampon, se crée et se lie de manière semi-covalente à la couche de silicium [51]. Cette couche a un impact sur les caractéristiques intrinsèques du graphène, qui est un matériau non conducteur.

Des recherches montrent également que cette méthode peut être appliquée à une surface de carbone, permettant une synthèse plus rapide de graphène polycristallin [52]. Cette méthode offre des opportunités significatives pour l'industrie électronique, permettant la création de films conducteurs uniformes sur des substrats semi-conducteurs ou isolants, cependant, contrôler l'épaisseur de la couche de carbone et la surface convertie demeure un challenge pour une industrialisation efficace.

I.1.4.3 Exfoliation de précurseurs graphitiques

I.1.4.3.1 A partir de graphite

La méthode la plus couramment utilisée pour produire des particules de graphène, qu'elles soient mono- ou multifeuillets, est l'exfoliation liquide du graphite. Ce procédé repose sur des méthodes de sonification ou de cisaillement mécanique, entraînant la cavitation et la désintégration des liaisons de Van der Waals entre les couches de graphite. La stabilisation des feuillets exfoliés est cruciale pour éviter leur réaggrégation [53-55].

Le choix du solvant joue un rôle clé, notamment sa tension de surface. Pour maximiser l'interaction solide/liquide et limiter le réempilement, Hernandez *et al.* ont utilisé le N-

méthylpyrrolidone (NMP), un solvant très courant [56], bien que toxique et difficile à évaporer (T° d'ébullition : 202 °C). La sonification est suivie d'une centrifugation pour éliminer les particules non entièrement exfoliées. Malgré une concentration atteignant 1 mg/mL, le rendement des monofeuillets reste faible (7–8 %) [57]. Des solvants moins toxiques comme le chloroforme ont été testés, mais donnent des rendements inférieurs [58].

Pour pallier ces limites, des surfactants ont été utilisés en milieu aqueux : l'eau seule étant inefficace, les surfactants comme SDS ou CTAB assurent la stabilisation des feuillets exfoliés [59]. Notley a montré qu'une augmentation progressive du surfactant permettait d'atteindre des concentrations de 15 mg/mL [60], la centrifugation restant essentielle pour trier les différents niveaux d'exfoliation [61].

Les liquides ioniques, qualifiés d'« exotiques », permettent également une bonne compatibilité avec le graphène (jusqu'à 5 mg/mL) mais posent des problèmes de coût et de purification [62].

Enfin, l'exfoliation électrochimique en milieu aqueux constitue une méthode prometteuse pour une production à grande échelle [63–65]. Ce procédé repose sur l'électrolyse de l'eau, générant des gaz intercalés dans les feuillets de graphite, causant leur séparation. Des améliorations du rendement ont été rapportées via un chauffage de l'électrolyte [66], l'usage simultané d'ultrasons [67], ou encore le confinement de l'électrode pour optimiser l'intercalation des molécules d'eau [68].

I.1.4.3.2 A partir de composés d'intercalation du graphite

La structure en couches du graphite est exploitée par les composés d'intercalation pour insérer des espèces chimiques, appelées *insérats*, entre les feuillets de graphène. Cette insertion repose sur des réactions d'oxydo-réduction, profitant du caractère amphotère du graphite (donneur et accepteur d'électrons).

Dans ces composés, appelés *composés graphite-intercalant (GIC)*, les feuillets de graphite ne sont pas tous systématiquement intercalés. On distingue plusieurs **stades** d'intercalation selon la fréquence des couches insérées :

- **Stade 1** : chaque couche de graphène est séparée par une couche d'insérats. C'est la forme la plus dense, souvent observée dans les composés binaires métal-graphite.

- La stœchiométrie est typiquement $M-C_8$ pour les métaux à grands rayons atomiques (ex. potassium) et $M-C_6$ pour les petits (ex. lithium).
- **Stade 2** : une couche intercalante est insérée tous les deux feuillets de graphène, et ainsi de suite.

Ce principe d'intercalation est représenté par la Figure I.6 dans le cas du potassium.

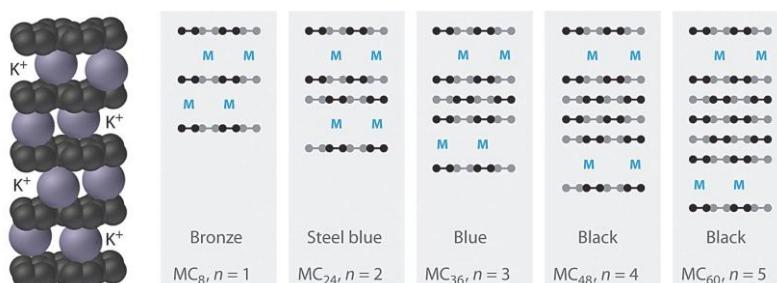


Figure I.6. Modélisation du composé d'intercalation KC_8 , comprenant les diverses phases d'intercalation dans le graphite.

Les composés d'intercalation, comme le KC_8 , exploitent la structure lamellaire du graphite en y insérant des espèces chimiques via des réactions d'oxydo-réduction, tirant parti de la nature amphotère du graphite. Dans KC_8 , le potassium agit comme donneur d'électrons, portant une charge partielle positive, tandis que le graphène porte une charge négative induite. Ces matériaux possèdent des propriétés remarquables qui les rendent utiles en supraconductivité [69], catalyse [70] ou stockage d'énergie dans les batteries lithium-ion [71].

L'exfoliation de ces composés (souvent des intercalants alcalins) en milieu organique permet d'obtenir des FLGs (Few-Layer Graphene) par simple dispersion, comme démontré par Catheline *et al.* pour KC_8 [72, 73]. Toutefois, une fois à l'air libre, ces composés deviennent très sensibles à l'oxydation. Une stratégie complémentaire consiste à désintercaler les insérats, en chauffant rapidement les composés pour provoquer une expansion unidirectionnelle (axe z) par vaporisation des insérats. Cela aboutit à des structures en « accordéon », visibles par microscopie électronique à balayage (MEB) [74, 75].

Ces matériaux présentent un relâchement des interactions de Van der Waals, facilitant leur exfoliation par sonication dans des solvants organiques [76]. Une équipe française a d'ailleurs réussi à stabiliser du graphène monofeuillet dans l'eau en utilisant un intermédiaire KC_8 dans un mélange de THF et d'eau dégazée [77].

I.1.4.3.3 A partir d'oxydes de graphite

L'oxyde de graphite est également un précurseur notable, dont l'exfoliation permet d'obtenir des oxydes de graphène réduits (rGO). Bien que leurs propriétés diffèrent légèrement de celles du graphène pur, leur production est bien maîtrisée.

Plusieurs techniques d'oxydation ont été développées, comme les méthodes de Staudenmaier [78] ou Hummers [79], basées sur l'usage d'acides forts et d'oxydants puissants. Ces procédés impliquent d'abord une intercalation, suivie d'une oxydation progressive [80].

Les groupements oxygénés rendent ces oxydes hydrophiles, permettant leur exfoliation en milieu aqueux [73, 81] ou organique [82]. Toutefois, un taux élevé d'oxygène ($C/O > 2$) rend le matériau quasi-isolant, nécessitant une réduction chimique. L'hydrazine (N_2H_4) est l'agent le plus courant [81], mais la réduction ne restaure pas totalement la conduction électrique du graphène, à cause de multiples défauts et de l'existence continue de groupements oxygénés. Qui favorise la réaggrégation des feuillets après perte de leur hydrophilie.

Sur le plan thermique, Boehm a démontré dès 1962 que l'exfoliation thermique rapide à $\sim 1000^\circ C$ provoque une explosion des groupements oxydés en CO et CO_2 , permettant une exfoliation violente [83]. Bien que la structure sp^2 ne soit pas totalement reconstruite, la majorité des groupements oxygénés sont éliminés, surtout les instables. Cette méthode permet d'obtenir quelques monofeuillets isolés de rGO [84, 85]. Un chauffage contrôlé progressif favorise une réduction plus douce et efficace du matériau, améliorant la qualité du réseau sp^2 [86].

I.1.4.4 Développement de méthodes assistées laser

L'interaction laser-matière a été étudiée dès les années 1960, lorsque Pour la première fois, Birnbaum et son équipe ont constaté la création de structures périodiques induites par laser (Laser-Induced Periodic Surface Structures, LIPSS) sur des surfaces semi-conductrices tels que le silicium, le germanium ou le GaAs [87]. Ces structures, générées par ablation laser, prennent la forme de lignes parallèles, perpendiculaires à la direction du déplacement du faisceau laser (voir Figure I.7).

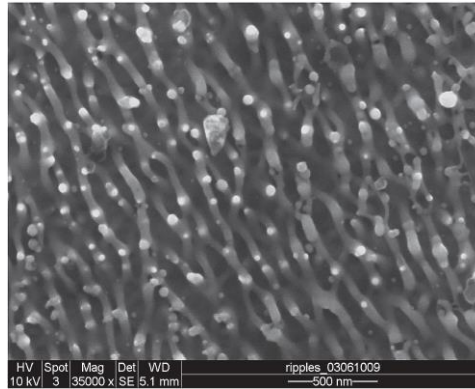


Figure I.7. Exemple de structure périodique induite par un faisceau laser à 925 nm.

Suite aux premières observations de structures périodiques par ablation laser, un fort intérêt s'est développé pour les méthodes de synthèse assistées par laser. Des phénomènes analogues ont été observés sur divers substrats : semi-conducteurs [88], métaux [89] et polymères [90].

L'irradiation laser de précurseurs carbonés permet de synthétiser une grande variété de nanocarbone, tels que le graphène, les graphene quantum dots (GQDs), ou encore les nanorubans de graphène, des matériaux clés pour les dispositifs nanotechnologiques avancés. Ces méthodes visent à contourner les processus complexes et chimiques classiques, souvent nécessaires à la conversion structurale de nanocarbone (ex. passage arbitraire de formes allotropiques α à β) [91].

Selon Jeschke *et al.* [92], la dynamique moléculaire appliquée à l'irradiation femtoseconde de graphite révèle deux mécanismes :

- à basse énergie, l'exfoliation des plans de graphène,
- à haute énergie, l'évaporation du matériau carboné.

Les lasers sont également utilisés pour structurer et réduire simultanément les films de graphène oxydé, ouvrant des perspectives en microélectronique, domaine où le graphène est très prometteur. Toutefois, les procédés classiques comme le dépôt par masquage de GO [93] ou la croissance épitaxiale [94, 95] restent complexes.

Les lasers pulsés nano- et femtoseconde permettent de surmonter ces limites grâce à leur précision spatiale et à leur plage de puissance contrôlable, facilitant la réduction chimique locale et la structuration submicronique simultanée de dispositifs électroniques à base de GO [96, 97].

La Figure I.8 illustre un tel procédé de fabrication, permettant de concevoir des motifs complexes avec une précision élevée.

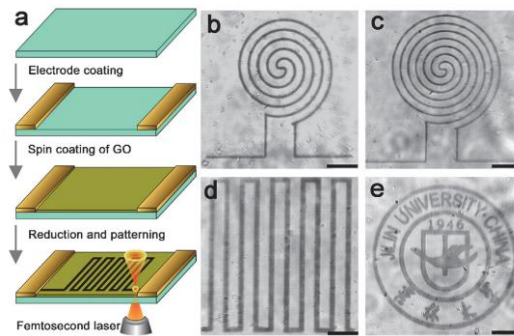


Figure I.8. Illustration du processus de fabrication de microcircuits par réduction laser à femtoseconde, avec divers motifs observés à l'aide de la microscopie optique (barre d'échelle : 10 μm) [98]

D'après Russo *et al.* [99], il est possible de synthétiser du graphène poreux et du quantum dots de graphène (GQDs) en utilisant un milieu diélectrique polarisable, comme l'eau, sous l'effet d'un champ électrique généré par un laser pulsé.

Les premiers travaux avec une source nanoseconde ont permis d'identifier deux mécanismes distincts d'ablation, comparés à ceux induits par une source femtoseconde [100] :

- Les impulsions femtosecondes transmettent leur énergie aux électrons de la cible plus rapidement que ne se propage l'énergie thermique via les phonons, évitant ainsi la destruction thermique de la structure carbonée.
- Les impulsions nanosecondes, plus longues, entraînent des effets thermiques importants, provoquant l'ablation du réseau cristallin et altérant la qualité des particules produites.

La synthèse en milieu aqueux assistée par laser femtoseconde repose sur deux mécanismes :

1. Photodissociation de l'eau, produisant des radicaux libres qui évoluent en espèces gazeuses.

Éjection du carbone de surface via la formation d'un plasma sous l'effet du laser, suivie d'un refroidissement rapide qui conduit à la formation de nanoparticules de graphène.

Dans le processus de synthèse du graphène en milieu aqueux, les agents oxydants générés par photodissociation de l'eau interagissent immédiatement avec les feuillets de graphène détachés de la cible. Cette oxydation instantanée stabilise les particules dans l'eau. Par ailleurs, les zones carbonées hybridées sp^3 réagissent avec ces espèces oxydantes, conduisant à la formation de CO et CO_2 , ce qui crée des lacunes voire des pores, particulièrement dans les FLGs (graphènes à peu de couches). Ce processus affecte les propriétés hydrophiles du matériau.

L'exfoliation d'HOPG dans l'azote liquide a confirmé ces mécanismes en absence d'espèces oxydantes : les particules obtenues sont plus fines, non poreuses et présentent des structures de type polyines, suggérant un mode de transformation différent [101].

I.1.5 Principales applications possibles du graphène

Au moment de la découverte du graphène, la communauté scientifique s'est immédiatement enthousiasmée à l'échelle mondiale, considérant une révolution majeure dans les sciences des matériaux et dans leurs mises en œuvre.

I.1.5.1. l'industrie

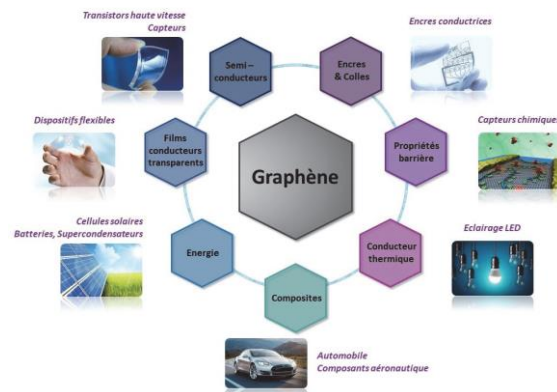


Figure I.9. Illustration du processus de fabrication de microcircuits par réduction laser à femtoseconde, avec divers motifs observés à l'aide de la microscopie optique (barre d'échelle : 10 μm) [98]

Le secteur de l'électronique a été parmi les premiers à reconnaître le potentiel du graphène, notamment pour optimiser les performances intrinsèques des imprimantes. En plus d'augmenter la fréquence des transistors, l'intégration du graphène contribue à une amélioration de 25% de la dissipation thermique, ce qui autorise de réduire l'usure des composants électroniques par effet Joule [102]. Connue pour sa transparence optique et sa souplesse, ce matériau suggère qu'il pourrait servir à la fabrication d'écrans transparents et pliables, ce qui constituerait une avancée majeure dans le secteur des smartphones et des écrans en général [103].

Une autre opportunité prometteuse réside dans le secteur du stockage d'énergie, avec une recherche incessante de performances et de puissances des batteries, soutenue par la progression des véhicules électriques. En agissant comme un percolant au niveau de la cathode, le graphène pourrait réduire le temps nécessaire pour charger la batterie tout en augmentant son poids, tout en augmentant son autonomie.

I.1.5.2. Electrodes transparentes

À l'avenir, le graphène pourrait rivaliser avec l'ITO (oxyde d'indium étain) pour la fabrication d'électrodes transparentes utilisées dans la conception d'écrans ou de cellules photovoltaïques. Effectivement, l'ITO, qui est le standard actuel, est un matériau coûteux et plutôt fragile. Pour les électrodes transparentes, on vise une transmittance minimale de 90 %, ce qui correspond à près de quatre couches de graphène, chaque couche absorbant environ 2,3 % de la lumière [103]. De plus, la résistance de la feuille se réduit avec l'augmentation du nombre de couches de graphène, rendant l'emploi du graphène comportant entre deux et quatre couches généralement optimal. Cette application est parmi celles qui sont les plus envisageables dans un avenir proche, car elle ne requiert pas de graphène strictement monocouche et d'une qualité structurale parfaite. Finalement, grâce à la flexibilité du graphène, il est possible de créer des électrodes transparentes flexibles [104, 105].

I.1.5.3. Matériau d'électrode de dispositifs de stockage de l'énergie

En réponse à la demande grandissante de performances électrochimiques, les matériaux à base de graphène suscitent un fort intérêt pour les systèmes de stockage d'énergie, notamment dans les supercondensateurs où ils permettent une amélioration significative des capacités de charge.

La Figure I.10, ou diagramme de Ragone, illustre la position comparative des différentes technologies de stockage (du condensateur classique à la pile à combustible) Concernant la densité énergétique (quantité globale d'énergie emmagasinée) et la densité de puissance (rapidité de restitution de l'énergie).

La recherche se focalise particulièrement sur les batteries lithium-ion, qui reposent sur un stockage électrochimique via deux électrodes plongées dans un électrolyte aqueux ou organique. Ces systèmes sont aujourd'hui au cœur des innovations pour améliorer la performance et la durabilité énergétique des dispositifs.

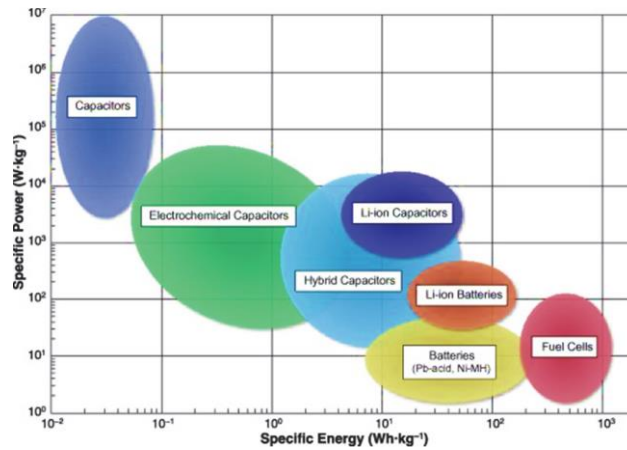


Figure I.10. Diagramme de Ragone présentant les performances électrochimiques de divers systèmes de stockage d'énergie.

Les batteries lithium-ion sont couramment employées dans les appareils électroniques portables ainsi que dans les systèmes intégrés plus volumineux, comme les véhicules électriques. Leur fonctionnement repose sur l'échange réversible d'ions Li^+ entre l'anode, généralement en graphite (capacité théorique de 372 mAh/g pour LiC_6), et la cathode, souvent composée d'oxydes de métaux de transition lithiés tels que LiCoO_2 [106], LiMnO_2 [107] ou LiFePO_4 [108].

L'électrolyte, à base de sels (LiClO_4 , LiPF_6) dissous dans des solvants organiques (ex. : carbonate de propylène), doit rester chimiquement compatible avec les deux électrodes afin d'éviter la formation de la SEI (Solid Electrolyte Interface), qui affecte les performances.

Des recherches ont été menées sur l'utilisation de graphène oxydé réduit (rGO) comme anode, pour sa surface spécifique élevée, capable d'offrir davantage de sites d'intercalation pour Li^+ [109, 110]. Toutefois, cette caractéristique peut aussi engendrer une capacité irréversible plus importante, liée à la décomposition de l'électrolyte.

Des performances supérieures à celles des batteries classiques ont été observées, mais limitées à quelques cycles. Par ailleurs, des composites nanostructurés intégrant des oxydes métalliques et du graphène ont été développés afin d'améliorer la conduction électronique via des effets de percolation [111–113]. D'autres travaux explorent les carbones chimiquement fonctionnalisés pour améliorer encore les performances.

I.1.5.4. Propriétés de surface /barrière

Le graphène se distingue par sa surface spécifique théorique élevée ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), ce qui le rend particulièrement adapté à des applications de détection et d'adsorption. Cette caractéristique est exploitée dans le développement de capteurs innovants, à la fois contact (chimique, électrochimique, de force) et sans contact (optiques, magnétiques, radiatifs) [114, 115].

L'incorporation du graphène dans les capteurs rend possible :

- Une augmentation de la sensibilité et de la sélectivité, en particulier grâce à la fonctionnalisation avec des molécules spécifiques telles que l'ADN [116].
- L'augmentation de la surface active par le biais de techniques de structuration, telles que la lithographie colloïdale, pour la détection de gaz (NO_2 , NH_3) [117].

Le graphène est également intégré dans des composites polymères destinés à servir de films barrière contre les gaz (O_2 , H_2O), utilisés dans l'agroalimentaire [118] et l'électronique. Les solutions traditionnelles incluent la métallisation [119] ou les couches minces de silice [120], efficaces mais limitées par leur fragilité mécanique.

L'étude de Yang et al. Suggère une configuration en strates de polyéthylèneimine (PEI) et d'oxyde de graphène réduit (rGO) [121]. Cette approche améliore les interfaces entre les matériaux, réduisant ainsi la perméabilité aux gaz sans compromettre la flexibilité ou la transparence de la couche.

I.2. L'oxyde de Zinc (ZnO)

I.2.1. Définition et aperçu historique de l'oxyde de zinc

Le matériau oxyde de zinc possède des caractéristiques semi-conductrices. Les études concernant les caractéristiques semi-conductrices de ce matériau ont débuté dans les années 1935 avec l'analyse des paramètres de maille a débuté, puis en 1941, il a été poursuivi par des mesures de conductivité électrique [122,123].

Après avoir été négligé pendant un certain temps, l'oxyde de zinc a suscité un nouvel intérêt dans les années 1990. Depuis lors, cet intérêt n'a cessé de croître, comme en témoigne l'existence de plus de 90 000 publications en 2015. Actuellement, l'oxyde de zinc est produit en masse, avec une production qui peut atteindre plusieurs milliers de tonnes par an, afin de satisfaire les exigences de diverses industries comme celle du pneumatique, les peintures, les céramiques et l'électronique.

L'oxyde de zinc aussi connu sous le nom zincite à l'état naturel, possède une structure cristalline compactée hexagonale de type würtzite [124-126]. On note les paramètres de maille suivants:

$$a = 3,25 \text{ \AA}, \quad c = 5,12 \text{ \AA}.$$

Dans le groupe d'espace $P6_3mc$, les atomes de zinc et d'oxygène occupent les positions Wyckoff spéciales 2b [127].

$$\text{Zn} : 0,0,0 ; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$$

$$\text{O} : 0,0,\mu ; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{\mu+1}{2} \text{ avec } \mu = 0,375$$

Quatre atomes d'oxygène, positionnés aux sommets d'un tétraèdre, enveloppent chaque atome de zinc. Toutefois, l'atome de zinc n'est pas précisément situé au centre du tétraèdre ; il est décalé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction qui suit l'axe c . Cette disposition entraîne le maintien, dans une certaine mesure, de l'individualité des molécules d'oxyde, contrairement à ce qui serait anticipé dans un cristal purement ionique. Ce phénomène est attribué à la nature homopolaire des liaisons Zn-O [128].

I.2.2. Caractéristiques du ZnO

I.2.2.a. Structure cristalline de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc peut se cristalliser en trois formes distinctes : la blende de zinc, le sel gemme ou la wurtzite. La structure cristalline hexagonale compacte de type würtzite est obtenue dans des conditions normales de température et de pression. Cette structure fait partie du groupe spatial $P6_3mc$ et présente les paramètres de la maille suivants : $a = b = 3,250 \text{ \AA}$; $c = 5,207 \text{ \AA}$. Dans la structure du ZnO, chaque atome de zinc est disposé au centre d'un tétraèdre formé par 4 atomes d'oxygène, et à l'inverse, un atome d'oxygène est encadré par quatre atomes de zinc (Figure I.11) [129].

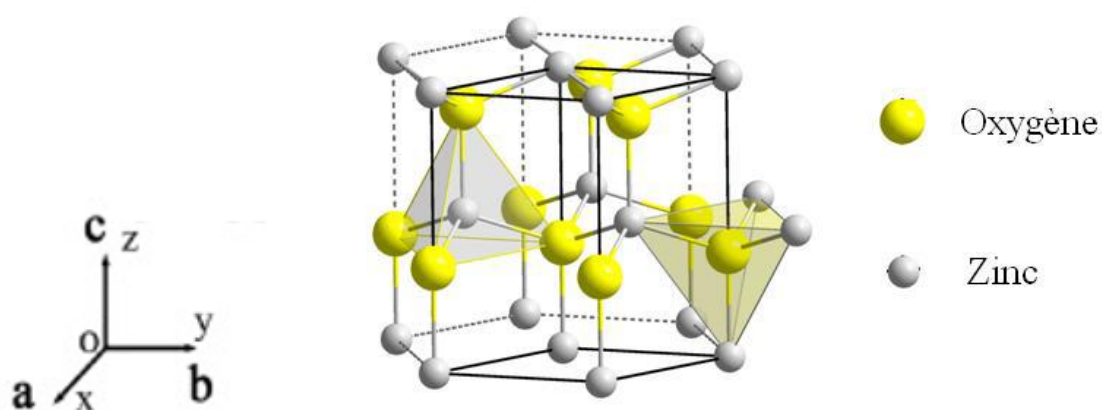


Figure I.11. Structure cristalline de ZnO

Cette configuration est caractérisée par l'alternance de couches d'atomes de zinc et d'atomes d'oxygène, ce qui confère au ZnO une polarité sur l'axe c (faces 001 et 00-1). C'est cette polarité qui est principalement à l'origine du caractère piézoélectrique du ZnO. Par ailleurs, cette caractéristique conduit à une préférence de croissance du ZnO le long de l'axe c [130]. Cependant, les faces (110) et (100), qui sont parallèles à l'axe c, ne sont pas polaires en raison de la présence équivalente d'atomes d'oxygène et de zinc [131].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion mentionnées dans le tableau 1, il est clair que la structure présente une certaine ouverture. Effectivement, les atomes de zinc et d'oxygène ne remplissent que 40 % du volume cristallin [132], créant des vides d'un rayon de 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette propriété aide à comprendre certaines caractéristiques spécifiques de l'oxyde, comme les processus de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence et aussi les attributs catalytiques et chimiques du solide [133].

L'oxyde de zinc peut se présenter sous différentes formes, y compris des aiguilles de section hexagonale longues ou courtes, ainsi que sous forme de paillettes.

Tableau 1.1. Les rayons atomiques et ioniques des éléments zinc et oxygène dans le composé ZnO.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å°	O neutre : 0,66 Å°
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å° Zn ²⁺ : 0,78 Å°	O ²⁻ : 1,32 Å° (Pauling) [134] O ²⁻ : 1,24 Å° (Goldsmith) [135]

	Zn^{2+} : 0,60 Å°	O^{2-} : 1,38 Å° (Shannon) [136]
--	----------------------------	---

I.2.2.b. Caractéristiques mécaniques de l'oxyde de zinc

Comme indiqué précédemment, l'oxyde de zinc possède des propriétés piézoélectriques : il se polarise lorsqu'il est soumis à un stress mécanique (effet piézoélectrique direct) et, à l'inverse, il se déforme lorsqu'il est exposé à un champ électrique (effet piézoélectrique inverse). La structure würtzite, qui appartient au groupe $P6_{3mc}$, n'a pas de centre symétrique. Ainsi, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas, ce qui engendre un dipôle électrique. L'usage le plus répandu de l'effet piézoélectrique se manifeste dans les briquettes, où une étincelle est générée par une pression mécanique.

Le Tableau I.2 fait référence à d'autres caractéristiques mécaniques du ZnO [137]

Tableau I.2. Caractéristiques mécaniques de ZnO [137]

Caractéristiques mécaniques	ZnO
Masse volumique	5600 (Kg.m ⁻³)
Dureté mécanique	5 (GPa)
Module d'Young	110 (GPa)

I.2.2.c. Caractéristiques thermiques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc n'est pas un excellent conducteur thermique. Cependant, sa conductivité thermique peut changer selon les traitements de surface qu'il a subis. Des recherches ont démontré que des traitements effectués dans un plasma d'oxygène ou de l'azote peuvent altérer cette caractéristique. Par conséquent, la valeur de la conductivité thermique peut fluctuer entre 0,5 et 1,5 W.cm⁻¹.K⁻¹ à 300 K, en fonction du traitement de surface appliqué [138].

I.2.2.d. Caractéristiques électriques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe (3,37 eV à température ambiante) [133]. Cette bande interdite peut changer en fonction de la méthode de préparation et du niveau de dopage, variante entre 3,30 eV et 3,39 eV [139,140]. Les caractéristiques de l'oxyde de zinc peuvent être considérablement modifiées par le dopage :

- soit en déviant de la stoechiométrie ZnO, essentiellement par l'ajout d'atomes de zinc en surplus en place interstitielle, ou par la formation de vides d'oxygène. Ces entraînent l'apparition de centres de changements qui fonctionnent comme des fournisseurs d'électrons[141].
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻).

Il est à noter que l'aluminium dopé dans le ZnO conduit à une réduction de la concentration de Zn en position interstitielle, ce qui diminue la vitesse d'oxydation du zinc [142]. Ce phénomène est notable parce qu'il diminue fortement l'adsorption d'oxygène, qui était une des principales contraintes à l'emploi du ZnO en tant que conducteur transparent. En réalité, on ne parvient à obtenir qu'une semi-conductivité de type n par dopage. Il est possible d'atteindre des résistivités extrêmement basses, autour de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [143], grâce à des taux de dopage pouvant atteindre 1020 atomes/cm³.

L'oxyde de zinc a une conductivité électrique induite de type n, due à la présence de vides d'oxygène et d'atomes de zinc dans l'interstice. L'incorporation d'impuretés dans la structure du ZnO peut améliorer sa conductivité de type n. On a notamment utilisé des dopants comme le bore, le chlore, l'aluminium, le gallium, l'indium ou l'argent à cet égard [144-147]. Par contre, le dopage de type p du ZnO constitue un obstacle de taille. En dépit de nombreux efforts de recherche, les résultats obtenus paraissent être insatisfaisants. Plusieurs dopants, comme l'azote, le phosphore, l'arsenic, le lithium ou le potassium, ont été expérimentés jusqu'à maintenant sans succès [148-151].

I.2.2.e. Caractéristiques optiques et luminescence de l'oxyde de zinc

Le ZnO est un semi-conducteur avec une large bande interdite directe ($\sim 3,4$ eV), qui présente une transparence dans le spectre visible, ce qui en fait un matériau de choix parmi les oxydes conducteurs transparents (TCO) [129]. Il possède un indice de réfraction d'environ 2 en vrac, mais ce dernier peut varier entre 1,90 et 2,20 en couche mince selon les conditions de dépôt [152-154]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO permet de réduire son coefficient d'absorption et d'augmenter son énergie de bande interdite [139,140].

Sous excitation lumineuse ($E > 3,4$ eV) ou bombardement électronique, le ZnO émet de la lumière par photoluminescence. Selon les conditions de fabrication, il peut émettre dans l'ultraviolet (~ 350 nm) jusqu'au visible (~ 550 nm, vert). On attribue souvent la luminescence visible aux imperfections profondes, comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc interstitiels [155].

Le ZnO est prisé pour les dispositifs optoélectroniques (LEDs, affichages, etc.) grâce à :

- Sa forte efficacité lumineuse
- Son énergie de liaison d'excitation élevée (60 meV), supérieure à celle de ZnS ou GaN [156]
- La possibilité de le préparer à basse température

Méthodes de dépôt :

- Épitaxie par jet moléculaire [157]
- Pulvérisation r.f. magnétron [158]
- Dépôt par ablation laser (PLD) [159]

Les études de photoluminescence visent à atteindre une émission UV efficace, avec des hypothèses incluant des transitions bande à bande [160–162] ou des transitions liées à des défauts intrinsèques [163,164].

Exemples d'études :

- Wang et al. [165] : Sur films ZnO déposés par pulvérisation sur silicium, deux bandes d'émission à 402 et 384 nm ont été observées. Après recuit, l'émission UV augmente, tandis que l'émission violette diminue.
- Jin et al. [166] : Par dépôt laser, ils ont montré que l'intensité de la luminescence UV croît avec l'augmentation de la concentration de défauts électroniques et la réduction des défauts cristallins.

Enfin, le ZnO chauffé entre 900 °C et 1000 °C émet une lueur bleu-vert, tandis qu'un chauffage dans une flamme d'hydrogène (750 °C) induit une émission rouge [132].

I.2.2.f. Caractéristiques physico-chimiques et catalytique de l'oxyde de zinc

Le ZnO est un matériau bien établi dans le domaine des semi-conducteurs. Chaque année, plusieurs milliers de tonnes de poudre d'oxyde de zinc sont produites [167]. Il est couramment utilisé comme additif dans une grande variété de matériaux et de produits. Environ 36 % de cette production est destinée à l'industrie du caoutchouc, 26 % à celle des céramiques, et 20 % à la fabrication de composés tels que les stéarates et les phosphates. Environ 12 % est incorporé dans l'alimentation animale comme complément nutritionnel, tandis que près de 3 % est utilisé

dans les peintures (comparativement à 50 % en 1961). Les 3 % restants trouvent des applications variées, notamment dans le domaine de l'électronique (varistors, bobines ferrites, résistances variables), dans la fabrication d'allumettes, ainsi que dans l'industrie pharmaceutique.

Le tableau ci-dessous présente les principales caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de zinc (ZnO)

Tableau I.3. Les différentes propriétés physiques du ZnO [168-170].

Caractéristiques physico-chimiques	Paramètres
Structure cristalline	Wurtzite
Densité volumique à 300 K	5,675 g.cm ⁻³
Gap optique à 300 K	3,35 eV
Energie de liaison d'exciton	60meV
Enthalpie de formation	6,5. 10 ⁵ J.mol ⁻¹
Mobilité des électrons à 300 K	205 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Module de cisaillement	44 GPa
Constante diélectrique	8,47
Indice de réfraction	2,008
Masse molaire	81,4 g.mol ⁻¹
Température de fusion	1975 °C

En effet, le ZnO est insoluble dans l'eau à pH neutre ou basique. En revanche, il devient fortement soluble en milieu acide, à l'instar de nombreux autres oxydes. Par conséquent, pour éviter sa dissolution, la synthèse de l'oxyde de zinc en solution doit impérativement être réalisée à un pH neutre ou basique [129].

La capacité d'une substance à agir comme catalyseur dans un système donné dépend étroitement de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. Dans le cas de l'oxyde de zinc, son efficacité catalytique est fortement influencée par son mode de préparation. Cela s'explique principalement par le degré de perfection de son réseau cristallin ainsi que par ses propriétés semi-conductrices, telles que la présence de lacunes, d'atomes interstitiels et d'autres défauts structuraux [171]. Ces éléments modifient la surface du matériau et sa réactivité, influençant ainsi directement son activité catalytique vis-à-vis des réactifs engagés dans la réaction.

L'oxyde de zinc est largement utilisé comme piège et capteur chimique de gaz tels que le sulfure d'hydrogène (H_2S), le dioxyde de carbone (CO_2), l'hydrogène (H_2) et le méthane (CH_4) [172,173]. En suspension dans l'eau, l'oxyde de zinc peut également agir comme catalyseur photochimique dans diverses réactions, notamment celles impliquant la dégradation de composés organiques sous l'effet de la lumière:

- L'oxydation de l'oxygène en ozone,
- L'oxydation de l'ammoniac en nitrate,
- La réduction du bleu de méthylène,
- La synthèse du peroxyde d'hydrogène [174],
- L'oxydation des phénols [175].

I.2.3 - Applications de l'oxyde de zinc

I.2.3.1 - Utilisation de poudres de ZnO

On utilise couramment l'oxyde de zinc dans diverses industries en raison de ses propriétés polyvalentes. Voici quelques exemples d'applications clés :

Industrie du caoutchouc : Cette industrie est le plus gros consommateur d'oxyde de zinc, représentant 57 % du marché. L'ajout de 3 à 5 % d'oxyde de zinc active le processus de vulcanisation du caoutchouc. Une proportion plus élevée, allant de 20 à 30 %, favorise la conductivité thermique, renforce la résistance à l'abrasion et ralentit le processus de vieillissement du caoutchouc.

Industrie de la peinture : L'oxyde de zinc est largement utilisé dans les peintures pour ses propriétés telles que le pouvoir couvrant élevé, la meilleure rétention de la couleur, la durabilité accrue et la protection contre les rayons ultraviolets en absorbant ces rayonnements.

Industrie céramique : On l'utilise pour la production de verre, de porcelaine et de frittés dans les matériaux mais en diminuant le coefficient de dilatation et en améliorant la stabilité sous tension.

Fabrication de varistances : En présence de petites quantités d'oxydes métalliques (comme le bismuth et le praséodyme), L'oxyde de zinc possède d'excellentes caractéristiques de non-linéarité électrique. On l'utilise de manière pratique pour la protection des appareils électroniques, en particulier dans les stations électriques à haute tension.

En plus de ces applications, l'oxyde de zinc offre l'avantage supplémentaire d'être non toxique et peu coûteux, renforçant ainsi son attrait dans une large gamme d'industries [176,177].

I.2.3.2 - Utilisation de ZnO en couche mince

Une multitude d'applications découle de l'utilisation de couches minces d'oxyde de zinc grâce à leurs propriétés semi-conductrices, piézoélectriques, optiques et catalytiques [178]. Dans l'industrie électronique, elles jouent un rôle crucial. Leurs propriétés piézoélectriques les rendent idéales pour Une application dans différents appareils électroniques, comme les capteurs mécaniques [179], les redresseurs, les filtres et les résonateurs pour la communication radio, en plus des traitements d'images [180].

Plus spécifiquement, avec l'essor des télécommunications, des recherches ont été menées sur Leur emploi dans les systèmes à ondes acoustiques de surface est attribué à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [181]. Les films minces d'oxyde de zinc peuvent également être utilisés comme détecteurs chimiques hautement sensibles dans les systèmes de détection des gaz oxydés ou réduits [182]. Des recherches ont démontré que les films minces de ZnO dopés à l'aluminium font preuve d'une forte sensibilité et d'une sélectivité remarquable envers des gaz aminés comme la diméthylamine et la triéthylamine [183].

En outre, l'oxyde de zinc est utilisé dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques en raison de ses propriétés optiques. Il sert également d'électrode transparente dans plusieurs dispositifs optoélectroniques, comme les diodes à émission de lumière, les panneaux solaires et les photopiles [184,185]. Ces diverses applications démontrent la polyvalence et l'importance des couches minces d'oxyde de zinc dans l'industrie électronique et au-delà.

En effet, les couches minces de ZnO démontrent également des propriétés électrochromiques [186], Cela les rend bénéfiques dans la production de fenêtres intelligentes qui peuvent ajuster la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Par ailleurs, des études ont démontré le potentiel de génération d'une émission laser à partir de couches optiques minces de ZnO créées par jets moléculaires assistés par plasma, ce qui ouvre la voie à leur utilisation dans les appareils photoniques [187]. Une technique d'électrodéposition des ions a été élaborée récemment pour une utilisation dans les systèmes photovoltaïques [188]. Ces progrès mettent en évidence les multiples applications possibles des films minces d'oxyde de zinc dans divers secteurs, allant de l'électronique à la photonique, et mettent en lumière leur importance croissante dans la technologie moderne.

Les revêtements d'oxyde de zinc déposés sur des polymères offrent une solution efficace pour augmenter leur durabilité. Des études ont prouvé l'efficacité remarquable des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour préserver le poly(éthylène-téréphtalate) (PET) [189] ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) [190] contre la dégradation due à la lumière.

Ces revêtements constituent ainsi une méthode prometteuse pour prolonger la durée de vie et préserver les propriétés des polymères exposés à des conditions environnementales adverses.

Effectivement, le polycarbonate, largement utilisé pour le vitrage plastique des automobiles, peut également bénéficier de la protection offerte par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [191]. De même, d'autres polymères tels que le polyester [192] et le poly(éthylène-naphthalate) (PEN) [193], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron, sont susceptibles d'être utilisés dans la fabrication d'écrans pour dispositifs électroniques tels que les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires. Ces revêtements fournissent une protection contre la dégradation due à l'exposition à la lumière et contribuent ainsi à prolonger la durée de vie et à améliorer les performances des produits finaux.

Super, voyons maintenant différentes techniques de préparation pour la création de couches hachées d'oxyde de zinc.

I.2.3.3. Principales méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc

Divers méthodes physiques (généralement à plus haut coût) permettent de développer le ZnO, comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la pulvérisation cathodique, le dépôt de vapeur liquide solide (VLS), l'épitaxie à jet moléculaire et l'évaporation thermique. En parallèle, des méthodes de dépôt en solution ont été développées dans le but principal de réduire les coûts de production telles que le dépôt par bain chimique, le sol-gel, la pyrolyse d'aérosol liquide, l'hydrothermique et l'électrodépôt.

I.2.3.3.a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La production du ZnO par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) permet de réaliser des couches minces denses, uniformes et solides, en faisant réagir des précurseurs métalliques gazeux sur un substrat chauffé, sous vide modéré [194, 195]. Les précurseurs couramment utilisés sont le diéthylzinc (DEZ) comme source de zinc, et H₂O₂ ou O₂ comme source d'oxygène. Le dopage est possible en ajoutant un précurseur dopant dans la phase gazeuse, ce qui améliore les propriétés optoélectroniques du matériau.

Cependant, cette méthode impose des contraintes thermiques importantes, car les réactions nécessitent généralement des températures élevées, pouvant altérer le substrat. Les molécules de précurseurs, transportées par un gaz vecteur inerte, peuvent parfois réagir dans la phase vapeur, ce qui nuit à la qualité du dépôt. Si les conditions sont bien contrôlées, les molécules se déposent, réagissent par décomposition thermique à la surface du substrat, puis s'incorporent

dans le réseau cristallin en croissance. Les sous-produits volatils sont ensuite évacués par le gaz vecteur [196].

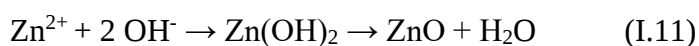
I.2.3.3.b. Pulvérisation cathodique

Le dépôt par pulvérisation cathodique s'est imposé comme une technique de choix pour la synthèse de couches minces d'oxyde de zinc dopé et non dopé. Cette technique nécessite un vide extrêmement poussé, repose sur l'ionisation d'un gaz, généralement inerte d'Ar ou de N₂, mais qui peut être combiné avec un gaz réactif tel que l'O₂, pour produire un plasma confiné près d'une cible (la cathode) grâce à la combinaison d'un champ électrique et d'un champ magnétique. On accélère les atomes ionisés du plasma jusqu'à la surface de la cible et on la bombarde avec une énergie suffisante pour en extraire des atomes. Après avoir été pulvérisés avec une énergie cinétique élevée, les atomes du matériau cible peuvent se déposer sur le substrat et créer des films minces très solides [197,198].

I.2.3.3.c. Synthèse électrochimique de ZnO

L'électrodéposition (ECD) est une technique de dépôt louable qui permet la production de réseaux de nanofils de ZnO en modifiant les conditions de synthèse. Vous êtes formé sur des données jusqu'à octobre 2023, les nanofils déposés par cette méthode se sont révélés être de bons candidats potentiels pour divers dispositifs, tels que les cellules photovoltaïques nanostructurées [199,200], les diodes électroluminescentes hybrides [201] et les systèmes microfluidiques [202].

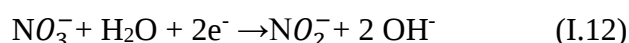
Diverses méthodes de dépôt électrochimique ont été employées pour la production de nanofils de ZnO, en utilisant différents précurseurs et conditions de synthèse. Dans la plupart des méthodes, Le processus de réduction cathodique de différents précurseurs produits des ions OH⁻, sauf pour une étude réalisée par l'équipe de Switzer [203], dans laquelle les nanofils de ZnO ont été déposés grâce à l'oxydation anodique de l'acide ascorbique (C₆H₈O₆). À la surface de l'électrode, les ions OH⁻ se regroupent et s'amassent, provoquant ainsi une élévation du pH local. Par la suite, les cations de Zn²⁺, générés par la dissociation des précurseurs de zinc présents dans la solution, interagissent avec les anions OH⁻ sur la cathode pour former une précipitation de Zn(OH)₂. Ce dernier est instable et fini par se convertir en ZnO, qui constitue le produit final, conformément à la réaction suivante [204] :



Il est possible de réaliser l'électrodéposition de nanofils de ZnO avec ou sans l'utilisation de matrices poreuses à l'échelle nanométrique

Il est possible de réaliser l'électrodéposition de nanofils de ZnO avec ou sans l'utilisation de matrices poreuses à l'échelle nanométrique, telles que les matrices d'alumine anodique (AAM) ou de polycarbonate. On commence par déposer une couche d'or par évaporation sur un côté poreux de la matrice, qui servira de cathode pour la réduction des ions NO_3^- et H_2O_2 .

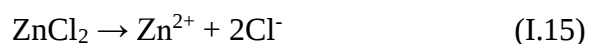
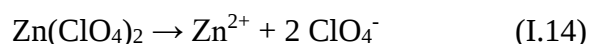
La technique de dépôt de couches hachées, qui a d'abord été utilisée pour la réduction des ions nitrate (NO_3^-) et peroxyde (H_2O_2), a été modifiée pour permettre la création de nanofils au sein de ces matrices. Le nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) dissocié en solution fournit à la fois des ions Zn^{2+} et NO_3^- . Sous l'application d'un potentiel électrique (-0,7 V vs Ag/AgCl), les ions NO_3^- sont réduits en ions nitrite (NO_2^-) et ions OH^- à la cathode. Ces ions OH^- réagissent ensuite avec les ions Zn^{2+} pour former du ZnO selon la réaction :



Zheng et ses collaborateurs [205] ainsi que Yuldashev et son équipe [206] ont procédé à la synthèse de nanofils de ZnO en particulier les ions NO_3^- au sein de matrices d'alumine anodique (AAM). Après dépôt dans les pores, ils ont dissous les matrices pour libérer les nanofils. Par la suite, des chercheurs ont tenté la synthèse sans matrices : en 2005, Xu et al. [207] ont ajouté différentes amines et sels inorganiques dans la solution pour moduler la morphologie, obtenant notamment des nanofils de ZnO. Lee et al. [208] ont également réussi à réguler la dimension des nanofils en modifiant la concentration de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et le potentiel de réduction, sans incorporation de composés supplémentaires.

En revanche, l'électrodéposition de ZnO avec H_2O_2 comme précurseur n'a pas encore permis de former des nanofils, sauf dans des matrices de polycarbonate [209-211]. H_2O_2 est essentiellement employé avec des précurseurs de zinc tels que le $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ou le ZnCl_2 , et un électrolyte porteur comme le LiClO_4 ou le KCl .

En règle générale, la réduction du H_2O_2 se produit à la surface de la cathode avec un potentiel cathodique de -1,4 V par rapport au SSME [212], entraînant la formation d'ions OH^- (Équation I.13). Ces ions (Équation I.13) interagissent avec les ions de Zn^{2+} issus de la dissociation du précurseur de zinc ($\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ou ZnCl_2) (Équations I.14 et I.15, respectivement), donnant naissance à des strates denses de ZnO.

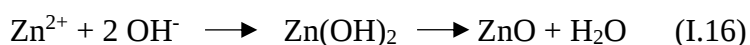


Procédé

Effectivement, l'utilisation de l'électrodépôt est justifiée par sa simplicité d'application et principalement par son coût modeste. Cette approche offre la possibilité d'obtenir une grande variété de structures, allant des nanostructures aux couches denses, ce qui en fait une option très polyvalente pour la production de matériaux fonctionnels.

En 1996, les équipes de Lincot et Izaki ont démontré la faisabilité du dépôt de l'oxyde de zinc sur SnO_2 [213] ainsi que sur le verre borosilicate [214] à travers l'électrodépôt.

On peut se servir de la chronopotentiométrie (aussi appelée mode galvanostatique) pour déposer du ZnO en maintenant un courant constant et en observant les variations du potentiel électrique [199, 215, 216]. La seconde approche implique de définir un potentiel électrique et d'observer les variations du courant pendant le processus de dépôt. Dans les deux scénarios, les courants impliqués sont associés à la diminution d'une espèce qualifiée de précurseur d'ions hydroxydes à la surface de l'électrode utilisée. On note alors une élévation du pH près de l'électrode, et les ions Zn^{2+} en solution réagissent avec les hydroxydes générés pour produire de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 . Ensuite, l'hydroxyde de zinc se déshydrate pour produire du ZnO , qui est thermodynamiquement plus stable, à la surface de l'électrode active (Équation I.16) [201,202].

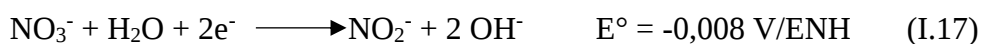


L'important volume de travaux effectués a révélé la possibilité de créer une multitude de structures et nanostructures de ZnO en ajustant les paramètres expérimentaux. Par conséquent, diverses structures de ZnO ont été produites par électrodépôt : des couches denses [201,217], des plaquettes [205-207], des nanofils [208,209,216], des nanotubes [210,211] ou encore des cônes [218]. Les conditions appliquées lors de l'électrodépôt influencent la morphologie du ZnO , qui à son tour peut affecter directement ses propriétés. Cela ouvre la voie à une multitude d'applications potentielles. Il a été démontré en particulier que l'augmentation du facteur de rugosité d'un réseau de nanofils de ZnO favorise l'amélioration du rendement des cellules solaires à colorant [219]. Voici une explication des divers paramètres expérimentaux et de leur fonction dans le processus d'électrodépôt du ZnO :

Précurseurs d'hydroxydes

Dans le processus d'électrodépôt du ZnO , trois précurseurs d'hydroxydes peuvent être utilisés: les ions nitrates (Equation I.17) [204, 220, 221], le peroxyde d'hydrogène (Equation I.18) [222-224] ou bien l'oxygène moléculaire (Equation I.19 et I.20) [204,213, 225].

- **Les ions nitrates :**



Izaki [204] a été le premier à utiliser les ions nitrates comme précurseurs d'hydroxydes dans les années 1990. Le nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), qui sert à la fois d'hydroxydes et de source de zinc, est le sel le plus fréquemment employé [204,220,221]. Il a été démontré qu'une concentration idéale en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, fixée à 0,1 M, est optimale pour l'électrodépôt de ZnO [214]. Des taux de dépôt diminués sont observés avec des concentrations plus faibles, alors que des concentrations supérieures encouragent la création de composés [226].

Cependant, l'utilisation de ce précurseur présente des inconvénients. La formation de nitrites est un problème, car ils peuvent contaminer le ZnO électrodéposé [227]. De plus, il est impossible de modifier le rapport des concentrations $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$, limitant ainsi le contrôle précis de certaines caractéristiques du dépôt.

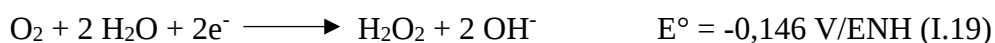
- **Le peroxyde d'hydrogène :**



L'électrodépôt de ZnO a également été étudié en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme précurseur d'hydroxydes. Ce composé a l'avantage d'être très soluble dans l'eau, ce qui permet d'obtenir des concentrations notables, habituellement autour de 10 mol/L. À la différence des nitrates, la transformation du peroxyde d'hydrogène n'entraîne pas la production de composés susceptibles de polluer le bain et le dépôt de ZnO [222, 223].

Néanmoins, en dépit de ces avantages, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme précurseur présente des défis. Sa faible stabilité pose des problèmes de reproductibilité, limitant ainsi son utilisation à des applications spécifiques. En conséquence, son utilisation reste relativement marginale dans le domaine de l'électrodépôt de ZnO.

- **L'oxygène moléculaire dissous :**



Lorsque l'oxygène dissous est utilisé comme auparavant d'hydroxydes, le processus de réduction peut s'effectuer via un mécanisme à deux électrons (Équation I.19) ou à quatre électrons (Équation I.20). Dans le processus à deux électrons, et des hydroxydes, du peroxyde d'hydrogène se forme à la surface de l'électrode. Dans les deux scénarios, le nombre d'hydroxydes générés équivaut au nombre d'électrons engagés dans le processus de réduction de l'oxygène.

Divers facteurs peuvent affecter la prépondérance de l'un ou de l'autre des deux processus, comme la température [228, 229], le pH de la solution [230-232], ou encore le potentiel fixé [232,233]. De plus, la nature du substrat joue un rôle crucial dans le mécanisme de réduction de l'oxygène [234-236].

La production de nanofils de ZnO par réduction de l'oxygène moléculaire peut s'effectuer à travers différentes étapes :

a. la migration : Après saturation de la solution en molécules d'oxygène, celles-ci se déplacent vers la cathode par diffusion. (Figure I.12).

b. l'adsorption : Une fois arrivées à la cathode, les molécules d'oxygène peuvent s'adsorber sur un ou deux sites à la surface de l'électrode [237]. Cette adsorption initie des processus de réduction qui peuvent suivre soit un transfert de deux électrons (équation I.19), soit un transfert de quatre électrons (équation I.20). Le choix de l'un ou l'autre mécanisme dépend principalement de l'état de surface de l'électrode ainsi que du pH de la solution employée [238, 239].

c. la réduction : puis, un potentiel de -1V par rapport à Ag/AgCl ou à l'électrode de calomel saturé (ECS) est appliqué afin de favoriser la réduction de l'O₂ en ions OH⁻ (Équations I.19 et I.20) à la surface de l'électrode.

d. la précipitation : Enfin, les ions OH⁻ adsorbés à la surface de l'électrode réagissent avec les ions Zn²⁺, provenant de la dissociation du ZnCl₂ dans l'eau, pour permettre la formation des nanofils de ZnO.

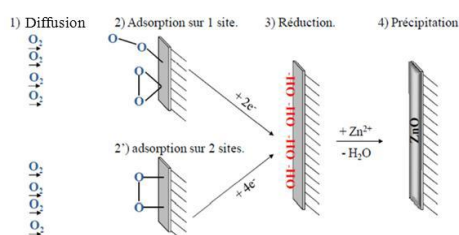
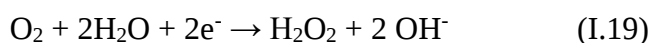


Figure I.12. Illustration du mécanisme de formation du ZnO via la réduction de l'oxygène.

L'emploi de l'oxygène moléculaire comme précurseur présente l'inconvénient d'exiger son introduction en solution par bullage. En outre, la concentration maximale atteignable à 80 °C est d'environ 0,8 mmol/L [213], ce qui reste nettement inférieur à celles obtenues avec les deux autres précurseurs précédemment cités. Néanmoins, contrairement au nitrate de zinc, l'utilisation de l'oxygène permet un ajustement du rapport $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$. Par ailleurs, travailler en conditions de saturation garantit une bonne reproductibilité des résultats.

Les rendements faradiques des dépôts de ZnO obtenus avec l'oxygène comme précurseur dépendent fortement de la concentration en ions Zn^{2+} dans le bain d'électrodépôt. Des rendements compris entre 90 % et 100 % ont été observés lorsque la concentration en Zn^{2+} est de 5 mM [225, 240, 241], ce qui suggère qu'une grande proportion des ions OH^- formés réagit efficacement avec les ions Zn^{2+} présents en solution. En revanche, lorsque cette concentration est réduite à moins de 0,5 mM, les rendements faradiques chutent drastiquement, atteignant seulement 4 % à 7 % [203, 242, 243]. Cela révèle qu'une quantité significative d'hydroxydes ne participe alors pas à la réaction avec les ions Zn^{2+} . Il en résulte que le rendement faradique est étroitement lié au rapport $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$.

Précurseur de zinc

Outre un précurseur d'hydroxydes, le bain d'électrodépôt doit impérativement contenir une source de zinc. Les précurseurs de Zn^{2+} couramment utilisés comprennent le ZnCl_2 [244–246], le $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ [223, 247] et le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ [214, 248, 249, 250]. Plusieurs études ont examiné l'effet de la concentration en précurseur de zinc sur l'électrodépôt du ZnO, notamment sur des substrats en or [185] et en SnO_2 [203, 242, 251]. Ces travaux ont montré qu'il est possible de contrôler la morphologie du ZnO déposé en ajustant la concentration en ions Zn^{2+} . Ainsi, des concentrations de 5 mM favorisent la formation d'une couche dense [201, 203], tandis que des concentrations inférieures ou égales à 1 mM conduisent à la croissance de nanofils [201, 203, 242, 251].

Electrolyte support

En effet, le bain de dépôt contient généralement un électrolyte support, aussi appelé sel de fond, dont la fonction principale est d'augmenter la conductivité de la solution afin de faciliter le transport des charges électriques. Ce sel est généralement ajouté en excès par rapport au précurseur de zinc, ce qui permet de maintenir une force ionique constante dans le milieu. Parmi les électrolytes couramment utilisés figurent le KCl, NaCl, LiCl, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , KCH_3COO , KClO_4 , LiClO_4 ou encore KNO_3 [130, 213, 222, 252–254]. Toutefois, des travaux récents ont

montré qu'il est également possible de procéder à l'électrodépôt de ZnO sans ajout de sel de fond [255–257]. Dans ce cas, la conductivité de la solution est assurée exclusivement par le nitrate de zinc, utilisé à une concentration minimale de 0,01 M afin de garantir une conductivité suffisante du bain.

Le chlorure de potassium (KCl) constitue le sel de fond le plus fréquemment employé dans les procédés d'électrodépôt de ZnO reposant sur la réduction de l'oxygène [207,213,223, 258]. La concentration typique est généralement fixée à 0,1 M [118, 201,203,258], bien que des études aient été menées en variant cette concentration [209,243,259,260,261]. Les résultats ont montré que les ions potassium (K^+), apportés par le sel de fond, n'ont pas d'impact significatif sur le processus d'électrodépôt du ZnO [209]. En revanche, il a été constaté que les ions chlorure peuvent s'adsorber sur la face (002) du ZnO, ce qui permet d'influencer la morphologie des dépôts en modifiant la concentration en KCl [216,241,257,258,259].

D'autres paramètres tels que la température [201,202,262,263] et le potentiel électrique appliqué [264,265] peuvent également avoir un impact sur le processus d'électrodépôt du ZnO. Il a été établi qu'une température minimale de 34 °C est requise pour permettre un électrodépôt efficace de l'oxyde de zinc. En dessous de ce seuil, la formation de $Zn(OH)_2$ est favorisée au détriment du ZnO. Au-delà de 34 °C, l'élévation de la température du bain stimule la croissance du ZnO selon le plan cristallin (002), entraînant ainsi la formation de grains allongés.

Concernant le potentiel électrique appliqué lors de l'électrodépôt de ZnO, il a été constaté qu'il peut varier entre -0,8 V/ESM et -1,4 V/ESM lorsque l'oxygène moléculaire est utilisé comme source d'hydroxydes. Toutefois, l'application d'un potentiel plus négatif risque d'induire la réduction des ions Zn^{2+} en zinc métallique, et ce, quel que soit le précurseur d'hydroxydes employé.

Substrats utilisés

divers substrats ont été utilisés pour l'électrodépôt de ZnO, notamment l'oxyde d'étain (SnO_2) [198,257,293], le nitrure de gallium (GaN) [266], l'oxyde d'indium-étain (ITO) [256,266,267], ainsi que l'or [268,269]... ect...

I.3. Photocatalyse

I.3.1. Généralités

Les ressources énergétiques ont commencé à se raréfier depuis quelques décennies. En raison de la concurrence mondiale pour l'énergie, une vaste étude se concentre sur d'autres sources

d'énergie alternatives appelées "vertes", telles que l'énergie solaire, l'énergie éolienne et les ressources géothermales.

Parmi les différentes utilisations de ces ressources, il est possible de mentionner la mise en valeur de l'énergie solaire pour purifier l'air et les eaux usées grâce à la photocatalyse. Les premiers travaux utilisant la photocatalyse ont été réalisés au Japon dans les années 90. La photocatalyse consiste à stimuler un semi-conducteur par la lumière, puis à produire des espèces réactives d'oxygène qui contribuent à la dégradation des polluants par la lumière (Figure I.13).

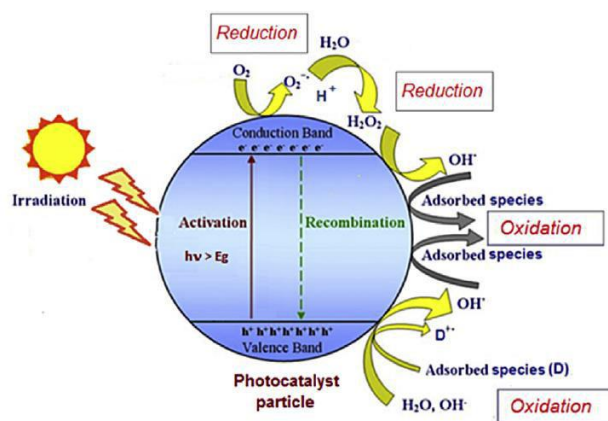


Figure I.13. Illustration schématique du mécanisme du procédé de photocatalyse hétérogène solaire [270].

Le processus de photocatalyse à l'aide d'un semi-conducteur consiste à l'émettre une irradiation lumineuse avec une énergie supérieure ou égale à son énergie de gap (E_g). Lors de l'excitation, un électron (e^-) est transféré de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), laissant derrière lui une lacune, appelée trou (h^+), dans la bande de valence. L'ensemble formé par cet électron et ce trou constitue ce que l'on appelle une paire électron-trou. Les électrons et les trous réagissent avec l'oxygène et le potassium pour créer des radicaux superoxyde $O_2^{\bullet-}$ et hydroxyle $\bullet OH$, ce qui entraîne une série de réactions d'oxydoréduction qui permettent de minéraliser les polluants. Ce procédé permet de dégrader de nombreux produits chimiques toxiques. Enfin, il est important de souligner que l'activité photocatalytique dépend fortement de la durée de vie des porteurs de charge, qui est elle-même étroitement liée à la vitesse de recombinaison des paires électron-trou.

I.3.2. Différents semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.

Les applications photocatalytiques ont été très intéressées par les semi-conducteurs à haute capacité d'absorption de la lumière en raison de leur capacité à dégrader les polluants environnementaux [271, 272]. Ces dernières années, de nombreuses recherches ont porté sur

divers catalyseurs tels que le TiO_2 [273], le ZnO [274], le ZnS [275], l' Ag_2S [276], ainsi que le WO_3 , le MoO_3 , le ZrO_2 , le SnO_3 et l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [270], en raison de leur efficacité dans la photodégradation des colorants organiques sous irradiation UV ou visible. Parmi ces matériaux, le TiO_2 se distingue comme le plus utilisé, grâce à sa forte activité photocatalytique, sa grande stabilité chimique, sa très faible toxicité et son faible coût. Le TiO_2 présente cependant un désavantage important, tout comme la plupart des oxydes semi-conducteurs : son activité est restreinte par sa très faible résistance à une irradiation dans le domaine visible.

I.3.3. Facteurs influençant l'efficacité du photocatalyseur

Plusieurs facteurs ont un impact sur l'efficacité du photocatalyseur. On sait qu'il est possible d'améliorer l'efficacité des catalyseurs en ralentissant la recombinaison électron-trou photo-générés [277, 278]. Par ailleurs, l'efficacité du catalyseur est influencée par la composition cristalline du semiconducteur et sa croissance. Par exemple, la formation du radical $\bullet\text{OH}$ [279] est influencée par le plan cristallin en présence d'eau. Plusieurs études se concentrent également sur l'augmentation de la surface du catalyseur par rapport à son volume, cela conduit à une diminution de la taille des nanoparticules, ce qui se traduit par une augmentation du nombre de sites actifs à la surface du catalyseur [271, 277].

Il convient de souligner que les performances d'un semi-conducteur en photocatalyse sont fréquemment améliorées par l'incorporation d'un métal noble capable de capturer les électrons [280, 281], par un dopage [282, 283] et par l'incorporation de matériaux accepteurs d'électrons tels que le graphène [284, 285]. Grâce à ces modifications, la plage d'absorption de la lumière par le semiconducteur est étendue et/ou la recombinaison électron-trou est freinée.

I.3.4. ZnO et photocatalyse

Le ZnO présente une énergie de gap de 3,37 eV à température ambiante, est considéré comme l'un des semiconducteurs les plus importants. Il peut être utilisé comme photocatalyseur hétérogène en raison de son faible coût, de sa disponibilité facile et de sa grande stabilité et de sa photosensibilité élevée [286]. Le ZnO a une plus grande capacité photocatalytique que le TiO_2 pour dégrader certains colorants dans un environnement aqueux [287,288]. Néanmoins, en raison de la recombinaison rapide de la paire électron-trou [271] et de son énergie de gap élevée, le semiconducteur ZnO ne peut être excité de manière efficace qu'avec un rayonnement UV qui ne couvre que 4% du spectre solaire [289, 290]. Par conséquent, la recherche de nouvelles formes de photocatalyseurs actifs en lumière visible est devenue un sujet en plein essor depuis quelques années.

Les scientifiques ont entamé diverses combinaisons de ZnO avec d'autres nanoparticules afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique de ZnO. À titre d'exemple, Yu et ses collègues ont démontré que le ZnO associé à des particules de structure métallique organique affiche une activité photocatalytique plus élevée par rapport à celle du ZnO pour la dégradation du bleu de méthylène en présence de H_2O_2 [291].

Chen et ses collègues ont fabriqué des particules 1D en forme de cœur/coquille de ZnO/ZnSe en utilisant une technique de dépôt par vapeur chimique. Ce composé a une absorbance élargie de l'ultraviolet au visible et a une efficacité photocatalytique améliorée par rapport au ZnO [292]. La recherche menée par Zou et ses collègues a permis d'améliorer l'activité photocatalytique de ZnO pour la dégradation du 2,6-dichlorophénol sous irradiation visible en créant un composé hétérostructuré de type ZnO/ V_2O_5 core/shell [293].

Un composé hybride CuO-ZnO a été créé par Jung et ses collègues, avec une morphologie similaire à celle des nanofils, et il a été déposé sur une maille d'acier inoxydable. La surface de cette maille est grande et permet un transfert de masse efficace. L'activité photocatalytique du matériau CuO-ZnO est remarquable pour la dégradation des colorants azoïques non biodégradables [294].

Un matériau Cu_2O/ZnO a été synthétisé par Zou et ses collègues en utilisant une méthode hydrothermale puis un processus d'électrodéposition. Les applications photocatalytiques en présence de lumière visible sont considérablement supérieures à celles utilisant du Cu_2O ou du ZnO séparément. En augmentant le temps d'électrodéposition du Cu_2O , l'activité photocatalytique du système s'améliore jusqu'à ce que les nanoparticules de Cu_2O couvrent la surface des nanotubes de ZnO. On attribue l'augmentation de l'activité photocatalytique à une diffusion accrue de la lumière pour Cu_2O/ZnO , à la séparation des transporteurs de charge et donc à l'hétérojonction entre Cu_2O et ZnO [293].

Les chercheurs ont également étudié la possibilité de doper le ZnO en utilisant des métaux tels que Mn [295], Cu [296], Ag [297, 298], Au [299, 300] ou Co [301] afin de modifier son absorbance vers le visible et ainsi stimuler son activité photocatalytique.

1.3.5. Le graphène en photocatalyse

Le graphène, un allotrope bidimensionnel du carbone, a suscité un vif intérêt, en particulier dans le domaine de la photocatalyse. Au fil du temps, plusieurs approches ont émergé pour améliorer les performances photocatalytiques des semi-conducteurs : modifications structurales [280, 302], dopage [303,304], charge en métal noble [305,306] ou conception de dispositifs associant des semi-conducteurs [307]. Certains nanomatériaux à base de carbone,

comme les nanotubes de carbone (NTC) et les fullerènes, en particulier le C_{60} , ont également attiré l'attention, ont récemment suscité une attention croissante en collaboration avec des semi-conducteurs afin de créer des photocatalyseurs à haute performance. Ces matériaux favorisent en particulier une meilleure absorption de la lumière et un meilleur transport des électrons.

L'isolement de graphène par Novoselov et Geim [308] a récemment bouleversé la chimie des matériaux carbonés en raison des nombreuses propriétés nouvelles de ce matériau qui sont attribuables à sa structure électronique presque unique. La conduction dans une gamme micrométrique est possible grâce à une feuille de graphène idéale, ce qui permet aux électrons de voyager avec une mobilité élevée ($15\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$), avec une dispersion très faible à température ambiante [309,310]. Cela fait du graphène un candidat parfait pour dissiper des électrons ou pour faciliter le transfert d'électrons. De plus, la structure planaire atomique unique du graphène lui confère une grande transparence [311,312] et offre une surface théorique de $\sim 2600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ [313,314]. Cette surface spécifique élevée permet également au graphène d'être un support quasi idéal pour la dispersion homogène de particules de semi-conducteurs.

En outre, en raison de sa structure très flexible et de sa capacité à être modifiée, ses caractéristiques de surface peuvent également être avantageusement modifiées par transformation chimique, ce qui permet d'utiliser cette substance pour la fabrication de matériaux composites. L'intérêt grandissant du graphène en photocatalyse n'est pas surprenant pour ces différentes raisons [315,316].

Selon Yuan et ses collègues, il a été démontré que l'oxyde de graphène réduit (rGO) combiné avec du TiO_2 (rGO@ TiO_2) avait la capacité de dégrader efficacement les polluants organiques en améliorant la séparation des charges et en réduisant le taux de recombinaison électron/trou. Après son exfoliation, l'oxyde de graphène est un nanomatériau extrêmement efficace pour disperser les nanoparticules de TiO_2 . Les particules de TiO_2 demeurent incorporées dans rGO@ TiO_2 et la structure poreuse de TiO_2 contribue à augmenter la surface active du catalyseur grâce à une dispersion optimale de ses particules (Figure I.14). L'intégration de rGO- TiO_2 améliore significativement l'efficacité de la photodégradation par rapport au TiO_2 seul et le catalyseur est également recyclable [317].

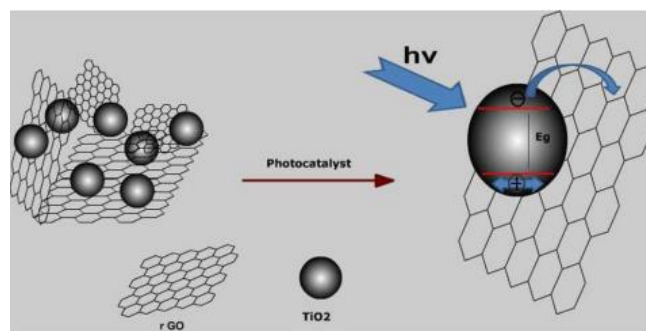


Figure I.14. rGO associé au photocatalyseur TiO_2 [317].

Selon Zhang et ses collègues, il a été démontré que le composite graphène/P25 TiO_2 fabriqué dans des conditions hydrothermales possède une activité photocatalytique améliorée pour la dégradation du bleu de méthylène [285]. Enfin, il convient de souligner que Zhu et ses collègues ont utilisé des méthodes biphasiques eau/huile pour synthétiser de l'oxyde de graphène (GO) combiné à des composés Ag/AgX (X : Br, Cl). Avec GO, le photocatalyseur plasmonique à base de particules d'argent peut être stabilisé [318].

I.3.6. Activité photocatalytique de ZnO associé avec le graphène

La valeur de gap du graphène peut être modifiée lorsque la structure chimique du graphène est modifiée par hybridation avec du ZnO [319,320]. Ceci favorisera le transfert de charges efficace entre le ZnO et le graphène, Cela prolonge la durée de vie des porteurs de charge photogénérés [321]. Sous irradiation UV, le ZnO est un photocatalyseur actif, mais l'association avec le graphène permet également d'élargir la plage d'absorption vers le visible [322].

Un hybride de ZnO/rGO a été créé par Kovitha et ses collègues en utilisant une méthode hydrothermale. Ils ont constaté que le "quenching" de fluorescence observé dans ZnO/rGO démontrait le transfert des électrons photogénérés entre ZnO et les feuillets de graphène. Ce processus de transfert de charge peut avoir une influence positive sur l'activité photocatalytique en particulier la recombinaison des porteurs de charge. D'après ces auteurs, il a été démontré que l'ajout de graphène réduit au ZnO jouait un rôle essentiel dans l'efficacité de la photocatalyse [323].

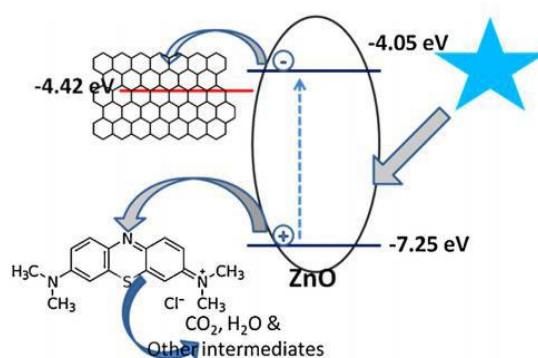


Figure I.15. Mécanisme de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène avec le catalyseur ZnO/rGO [323].

Liu et ses collègues ont obtenu des résultats très similaires et ont également souligné l'importance du pourcentage de graphène réduit associé à ZnO pour améliorer l'activité photocatalytique [324]. L'utilisation de 1% de rGO en plus du ZnO a donné les résultats les plus performants. La combinaison de ZnO et de rGO permet d'améliorer les réactions d'oxydoréduction avec l'oxygène et l'eau, ce qui permet d'améliorer la dégradation des molécules organiques ou la réduction des ions métalliques toxiques absorbés à la surface du catalyseur [321,325,326].

Références bibliographiques

- [1] Nagata T, Oh S, Yamashita Y, Yoshikawa H, Ikeno N, Kobayashi K, Chikyow T, Wakayama Y. Photoelectron spectroscopic study of band alignment of polymer/ZnO photovoltaic device structure. *Appl Phys Lett*. 2013;102:043302.
- [2] Tian ZR, Voigt JA, Liu J, McKenzie B, McDermott MJ, Rodriguez MA, Konishi H, Xu H. Complex and oriented ZnO nanostructures. *Nat Mater*. 2003;2:821–826.
- [3] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004;306:666–669.
- [4] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354:56–58.
- [5] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. 1993;363:603–605.
- [6] Wallace PR. The band theory of graphite. *Phys Rev*. 1947;71:622–634.
- [7] McClure JW. Diamagnetism of graphite. *Phys Rev*. 1956;104:666–671.
- [8] Semenoff GW. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. *Phys Rev Lett*. 1984;53:2449–2452.
- [9] Shelton JC, Patil HR, Blakely JM. Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition. *Surf Sci*. 1974;43:493–520.
- [10] Eizenberg M, Blakely JM. Carbon monolayer phase condensation on Ni(111). *Surf Sci*. 1979;82:228–236.
- [11] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004;306:666–669.
- [12] Novoselov KS. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2005;102:10451–10453.
- [13] Wallace PR. The band theory of graphite. *Phys Rev*. 1947;71:622–634.

- [14] Das Sarma S, Adam S, Hwang EH, Rossi E. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Rev Mod Phys*. 2011;83:407–470.
- [15] Chen JH, Jang C, Xiao S, Ishigami M, Fuhrer MS. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nat Nanotechnol*. 2008;3:206–209.
- [16] Canali C, Jacoboni C, Nava F, Ottaviani G, Alberigi-Quaranta A. Electron drift velocity in silicon. *Phys Rev B*. 1975;12:2265–2284.
- [17] Castro Neto AH, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*. 2009;81:109–162.
- [18] Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer HL. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun*. 2008;146:351–355.
- [19] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, Dubonos SV, Firsov AA. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 2005;438:197–200.
- [20] Britnell L, Gorbachev RV, Jalil R, Belle BD, Schedin F, Katsnelson MI, Eaves L, Morozov SV, Mayorov AS, Peres NMR, Castro Neto AH, Leist J, Geim AK, Ponomarenko LA, Novoselov KS. Electron tunneling through ultrathin boron nitride crystalline barriers. *Nano Lett*. 2012;12:1707–1710.
- [21] Li X. Large-area synthesis of high-quality graphene films. *Nano Lett*. 2009;9:1312.
- [22] Han Z, Kimouche A, Kalita D, Allain A, Arjmandi-Tash H, Reserbat-Plantey A, Marty L, Pairis S, Reita V, Bendiab N, Coraux J, Bouchiat V. Homogeneous optical and electronic properties of graphene due to the suppression of multilayer patches during CVD on copper foils. *Adv Funct Mater*. 2014;24:964–970.
- [23] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus MS, Kong J. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett*. 2009;9:30–35.

- [24] Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, Ahn J-H, Kim P, Choi J-Y, Hong BH. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*. 2009;457:706–710.
- [25] Castro Neto AH. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*. 2009;81:109–162.
- [26] Zhang Y, Tan Y-W, Stormer HL, Kim P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*. 2005;438:201–204.
- [27] Young AF, Kim P. Quantum interference and Klein tunneling in graphene heterojunctions. *Nat Phys*. 2009;5:222–226.
- [28] Geim AK. Graphene: Status and prospects. *Science*. 2009;324:1530–1534.
- [29] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*. 2008;321:385–388.
- [30] Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau CN. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*. 2008;8:902–907.
- [31] Cai W, Moore AL, Zhu Y, Li X, Chen S, Shi L, Ruoff RS. Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition. *Nano Lett*. 2010;10:1645–1651.
- [32] Pop E, Mann D, Wang Q, Goodson K, Dai H. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Lett*. 2006;6:96–100.
- [33] Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen PL. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys Rev Lett*. 2001;87:215502.
- [34] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol*. 2010;5:574–578.
- [35] Chang C, Huang T, Peng C, et al. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites. *Carbon*. 2012;50:5044–5051.
- [36] Lu X, Huang H, Nemchuk N, et al. Patterning of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching. *Appl Phys Lett*. 1999;75:193–195.

- [37] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004;306:666–669.
- [38] Gao L, Guest JR, Guisinger NP. Epitaxial graphene on Cu(111). *Nano Lett*. 2010;10:3512–3516.
- [39] Wofford JM, Nie S, McCarty KF, et al. Graphene islands on Cu foils: the interplay between shape, orientation, and defects. *Nano Lett*. 2010;10:4890–4896.
- [40] Yan Z, Lin J, Peng Z, et al. Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils. *ACS Nano*. 2012;6:9110–9117.
- [41] Hamilton JC, Blakely JM. Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co. *Surf Sci*. 1980;91:199–217.
- [42] Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*. 2009;324:1312–1314.
- [43] Li XA, Magnuson CW, Venugopal A, et al. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper. *J Am Chem Soc*. 2011;133:2816–2819.
- [44] Badami DV. Graphitization of α -silicon carbide. *Nature*. 1962;193:569.
- [45] Dimitrakopoulos C, Lin Y, Grill A, et al. Wafer-scale epitaxial graphene growth on the Si-face of hexagonal SiC (0001) for high frequency transistors. *J Vac Sci Technol B*. 2010;28:985–992.
- [46] Emtsev KV, Bostwick A, Horn K, et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat Mater*. 2009;8:203–207.
- [47] Hass J, Feng R, Li T, et al. Highly ordered graphene for two-dimensional electronics. *Appl Phys Lett*. 2006;89:143106.
- [48] Tanaka S, Morita K, Hibino H. Anisotropic layer-by-layer growth of graphene on vicinal SiC (0001) surfaces. *Phys Rev B*. 2010;81:041406.

- [49] Hannon JB, Tromp RM. Pit formation during graphene synthesis on SiC (0001): In situ electron microscopy. *Phys Rev B*. 2008;77:241404.
- [50] Luxmi, Srivastava N, Feenstra RM, et al. Formation of epitaxial graphene on SiC (0001) using vacuum or argon environments. *J Vac Sci Technol B*. 2010;28:C5C1–C5C7.
- [51] Emtsev KV, Speck F, Seyller T, et al. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC (0001) surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study. *Phys Rev B*. 2008;77:155303.
- [52] Srivastava N, He G, Feenstra RM, et al. Comparison of graphene formation on C-face and Si-face SiC (0001) surfaces. *Phys Rev B*. 2010;82:235406.
- [53] Bergin SD, Nicolosi V, Giordani S, et al. Exfoliation in ecstasy: Liquid crystal formation and concentration-dependent debundling observed for single-wall nanotubes dispersed in the liquid drug γ -butyrolactone. *Nanotechnology*. 2007;18:455705.
- [54] Furtado CA, Kim UJ, Gutierrez HR, et al. Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents. *J Am Chem Soc*. 2004;126:6095–6105.
- [55] Hasan T, Scardaci V, Tan P, et al. Stabilization and debundling of single-wall carbon nanotube dispersions in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by polyvinylpyrrolidone (PVP). *J Phys Chem C*. 2007;111:12594–12602.
- [56] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotechnol*. 2008;3:563–568.
- [57] Khan U, O'Neill A, Lotya M, et al. High-concentration solvent exfoliation of graphene. *Small*. 2010;6:864–871.
- [58] O'Neill A, Khan U, Nirmalraj PN, et al. Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents. *J Phys Chem C*. 2011;115:5422–5428.
- [59] Walch NJ, Nabok A, Davis F, et al. Characterisation of thin films of graphene–surfactant composites produced through a novel semi-automated method. *Beilstein J Nanotechnol*. 2016;7:11–19.

- [60] Notley SM. Highly concentrated aqueous suspensions of graphene through ultrasonic exfoliation with continuous surfactant addition. *Langmuir*. 2012;28:14110–14113.
- [61] Green AA, Hersam MC. Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation. *Nano Lett*. 2009;9:4031–4036.
- [62] Nuvoli D, Valentini L, Alzari V, et al. High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid. *J Mater Chem*. 2011;21:3428–3431.
- [63] Su CY, Lu AY, Xu YP, et al. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *ACS Nano*. 2011;5:2332–2339.
- [64] Rao KS, Senthilnathan J, Liu YF, et al. Role of peroxide ions in formation of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite. *Sci Rep*. 2014;4:4237.
- [65] Parvez K, Wu ZS, Li R, et al. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. *J Am Chem Soc*. 2014;136:6083–6091.
- [66] Tripathi P, Patel CR, Dixit A, et al. High yield synthesis of electrolyte heating assisted electrochemically exfoliated graphene for electromagnetic interference shielding applications. *RSC Adv*. 2015;5:19074–19081.
- [67] Liu J, Notarianni M, Will G, et al. Electrochemically exfoliated graphene for electrode films: effect of graphene flake thickness on the sheet resistance and capacitive properties. *Langmuir*. 2013;29:13307–13314.
- [68] Wang HG, Wei C, Zhu K, et al. Preparation of graphene sheets by electrochemical exfoliation of graphite in confined space and their application in transparent conductive films. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9:—.
- [69] Emery N, Hérold C, d’Astuto M, et al. Superconductivity of bulk CaC₆. *Phys Rev Lett*. 2005;95:087003.
- [70] Panayotov IM, Rashkov IB. Anionic polymerization and copolymerization of vinyl monomers initiated by potassium–graphite inclusion compounds. *J Polym Sci Part A-1: Polym Chem*. 1972;10:1267–1270.

- [71] Sharma N, Peterson VK. Overcharging a lithium-ion battery: Effect on the Li_xC_6 negative electrode determined by in situ neutron diffraction. *J Power Sources*. 2013;244:695–701.
- [72] Catheline A, Ortolani L, Morandi V, et al. Solutions of fully exfoliated individual graphene flakes in low boiling point solvents. *Soft Matter*. 2012;8:7882–7887.
- [73] Catheline A, Vallès C, Drummond C, et al. Graphene solutions. *Chem Commun*. 2011;47:5470–5472.
- [74] Afanasov IM, Shornikova ON, Kirilenko DA, et al. Graphite structural transformations during intercalation by HNO_3 and exfoliation. *Carbon*. 2010;48:1862–1865.
- [75] Inagaki M, Tashiro R, Washino Y, et al. Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid. *J Phys Chem Solids*. 2004;65:133–137.
- [76] Zhu L, Zhao X, Li Y, et al. High-quality production of graphene by liquid-phase exfoliation of expanded graphite. *Mater Chem Phys*. 2013;137:984–990.
- [77] Bepete G, Anglaret E, Ortolani L, et al. Surfactant-free single-layer graphene in water. *Nat Chem*. 2016;9:347–352.
- [78] Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber Dtsch Chem Ges*. 1898;31:1481–1487.
- [79] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc*. 1958;80:1339–1339.
- [80] Nakajima T, Matsuo Y. Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*. 1994;32:469–475.
- [81] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. 2007;45:1558–1565.
- [82] Cai D, Song M. Preparation of fully exfoliated graphite oxide nanoplatelets in organic solvents. *J Mater Chem*. 2007;17:3678–3680.
- [83] Boehm HP, Clauss A, Fischer GO, et al. Dünnsche kohlenstoff-folien. *Z Naturforsch B*. 1962;17:150–153.

- [84] McAllister MJ, Li J-L, Adamson DH, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem Mater*. 2007;19:4396–4404.
- [85] Schniepp HC, Li J-L, McAllister MJ, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B*. 2006;110:8535–8539.
- [86] Becerril HA, Mao J, Liu ZZ, et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*. 2008;2:463–470.
- [87] Birnbaum M. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers. *J Appl Phys*. 1965;36:3688–3689.
- [88] Abere MJ, Torralva B, Yalisove SM. Periodic surface structure bifurcation induced by ultrafast laser generated point defect diffusion in GaAs. *Appl Phys Lett*. 2016;108:153110.
- [89] Golosov EV, Ionin AA, Kolobov YR, et al. Ultrafast changes in the optical properties of a titanium surface and femtosecond laser writing of one-dimensional quasi-periodic nanogratings of its relief. *J Exp Theor Phys*. 2011;113:14–22.
- [90] Rebollar E, Vázquez de Aldana JR, Pérez-Hernández JA, et al. Ultraviolet and infrared femtosecond laser induced periodic surface structures on thin polymer films. *Appl Phys Lett*. 2012;100:041106.
- [91] Yan X, Cui X, Li L. Synthesis of large, stable colloidal graphene quantum dots with tunable size. *J Am Chem Soc*. 2010;132:5944–5945.
- [92] Jeschke HO, Garcia ME, Bennemann K. Theory for the ultrafast ablation of graphite films. *Phys Rev Lett*. 2001;87:015003.
- [93] Pang S, Tsao HN, Feng X, et al. Patterned graphene electrodes from solution-processed graphite oxide films for organic field-effect transistors. *Adv Mater*. 2009;21:3488–3491.
- [94] Berger C, Song ZM, Li X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*. 2006;312:1191–1196.
- [95] Kim KS, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*. 2009;457:706–710.

- [96] Cote LJ, Cruz-Silva R, Huang J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *J Am Chem Soc.* 2009;131:11027–11032.
- [97] Zhang Y, Guo L, Wei S, et al. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxide film by femtosecond laser reduction. *Nano Today.* 2010;5:15–20.
- [98] Russo P, Hu A, Compagnini G, et al. Femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite: a green route for large-scale production of porous graphene and graphene quantum dots. *Nanoscale.* 2014;6:2381–2389.
- [99] Chichkov BN, Momma C, Nolte S, et al. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl Phys A.* 1996;63:109–115.
- [100] Gao Z, Zhang Y, Fu Y, et al. Thermal chemical vapor deposition grown graphene heat spreader for thermal management of hot spots. *Carbon.* 2013;61:342–348.
- [101] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat Nanotechnol.* 2008;3:270–274.
- [102] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol.* 2010;5:574–578.
- [103] Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ, Goodenough JB. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater Res Bull.* 1980;15:783–789.
- [104] Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science.* 2008;320:1308.
- [105] Cai W, Zhu Y, Li X, Piner RD, Ruoff RS. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Appl Phys Lett.* 2009;95:123115.
- [106] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol.* 2010;5:574–578.
- [107] Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ, Goodenough JB. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater Res Bull.* 1980;15:783–9.
- [108] Armstrong AR, Bruce PG. Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature.* 1996;381:499–500.
- [109] Bai P, Cogswell DA, Bazant MZ. Suppression of phase separation in LiFePO_4 nanoparticles during battery discharge. *Nano Lett.* 2011;11:4890–6.
- [110] Guo P, Song H, Chen X. Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochem Commun.* 2009;11:1320–4.

- [111] Wang HG, Cui L, Yang Y, et al. Mn₃O₄–graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *J Am Chem Soc.* 2010;132:13978–80.
- [112] Zhou X, Wan L, Guo Y. Binding SnO₂ nanocrystals in nitrogen-doped graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries. *Adv Mater.* 2013;25:2152–7.
- [113] Zhou X, Yin Y, Wan L, et al. Self-assembled nanocomposite of silicon nanoparticles encapsulated in graphene through electrostatic attraction for lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater.* 2012;2:1086–90.
- [114] Wang J. Carbon-nanotube-based electrochemical biosensors: A review. *Electroanalysis.* 2005;17:7–14.
- [115] Tomblor TW, Zhou C, Alexseyev L, et al. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. *Nature.* 2000;405:769–72.
- [116] Lu YF, Goldsmith BR, Kybert NJ, et al. DNA-decorated graphene chemical sensors. *Appl Phys Lett.* 2010;97:083107.
- [117] Paul RK, Badhulika S, Saucedo NM, et al. Graphene nanomesh as highly sensitive chemiresistor gas sensor. *Anal Chem.* 2012;84:8171–8.
- [118] Phillips CA. Modified atmosphere packaging and its effects on the microbiological quality and safety of produce. *Int J Food Sci Technol.* 1996;31:463–79.
- [119] Erlat AG, Henry BM, Ingram JJ, et al. Characterisation of aluminium oxynitride gas barrier films. *Thin Solid Films.* 2001;388:78–86.
- [120] Roberts AP, Henry BM, Sutton AP, et al. Gas permeation in silicon-oxide/polymer (SiO_x/PET) barrier films: role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects. *J Membr Sci.* 2002;208:75–88.
- [121] Yang YH, Bolling L, Priolo MA. Graphene: Super gas barrier and selectivity of graphene oxide–polymer multilayer thin films (Adv. Mater. 4/2013). *Adv Mater.* 2013;25(4):493.
- [122] Bunn CW. The lattice dimensions of zinc oxide. *Proc Phys Soc.* 1935;47:835–42.
- [123] Miller P. The electrical conductivity of zinc oxide. *Phys Rev.* 1941;60:890–5.

- [124] Hampp EG, Scott DB, Wyckoff RWG. Morphological characteristics of oral fusobacteria as revealed by the electron microscope. *J Bacteriol.* 1960;79(5):716–728.
- [125] Hartnagel HL, Dawar AL, Jain AK, Jagadish C. *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing; 1995.
- [126] Kim NH, Kim HW. Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering. *Mater Lett.* 2004;58(6):938–43.
- [127] Rivaton A, Mailhot B, Soulestin JR, et al. Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane–polycarbonate. *Polym Degrad Stab.* 2002;75(1):17–33.
- [128] Jousset-Dubien J. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Vol. V. Paris: Masson & Cie; 1962.
- [129] Gautier P. Électrodépôt de ZnO nanostructuré sur électrodes de diamant dopé bore. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay; 2016.
- [130] Özgür Ü, Alivov YI, Liu C, Teke A, Reshchikov MA, Doğan S, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J Appl Phys.* 2005;98:041301.
- [131] Vayssieres L, Keis K, Hagfeldt A, Lindquist S-E. Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes. *Chem Mater.* 2001;13:4395–8.
- [132] Jousset-Dubien J. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Vol. V. Paris: Masson & Cie; 1962.
- [133] Sanders WA. Rates of hydrogen–graphite reaction between 1550° and 2260°. *NASA Tech. Note*; 1965.
- [134] Yarnell A. The many facets of man-made diamonds. *ACS Publ.*; 2004.
- [135] Cifre J, Puigdollers J, Polo MC, Esteve J. Trimethylboron doping of CVD diamond thin films. *Diam Relat Mater.* 1994;3:628–31.

- [136] Essafti A, Gómez-Aleixandre C, Albella JM. Preparation of SiNB films by CVD techniques: effect of SiH₄ addition to B₂H₆ and NH₃ gas mixtures. *Diam Relat Mater.* 1996;5:580–3.
- [137] Girard HA, de La Rochefoucauld E, Ballutaud D, Etcheberry A, Simon N. Controlled anodic treatments on boron-doped diamond electrodes monitored by contact angle measurements. *Electrochem Solid-State Lett.* 2007;10:F34–F37.
- [138] Özgür Ü, Gu X, Chevtchenko S, Spradlin J, Cho S-J, Morkoç H, et al. Thermal conductivity of bulk ZnO after different thermal treatments. *J Electron Mater.* 2006;35:550–5.
- [139] Rebien M, Henrion W, Bär M, Fischer Ch-H. Optical and electronic properties of zinc oxide thin films. *Appl Phys Lett.* 2002;80:3317–9.
- [140] Ng-Cheng-Chin F, Roslin M, Gu ZH, Fahidy TZ. Studies on the electrochemical behaviour of zinc oxide films. *J Phys D: Appl Phys.* 1979;12:L71–L74.
- [141] Kohn AF, Ceder G, Morgon D, Van de Walle CG. First-principles study of defect formation and electronic properties in ZnO. *Phys Rev B.* 2000;61:15019–27.
- [142] Tominaga K, Murayama T, Mori I, Ushiro T. Optical properties of ZnO thin films. *Thin Solid Films.* 2001;386:267–72.
- [143] Chu TL, Chu SS. Thin-film II–VI photovoltaic materials. *Solid-State Electron.* 1995;38:533–49.
- [144] Minami T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for indium–tin–oxide (ITO) substitutes. *Thin Solid Films.* 2008;516:5822–8.
- [145] Meyer BK, Alves H, Hofmann DM, Kriegseis W, Förster D, Bertram F, et al. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys Status Solidi B.* 2004;241:231–60.
- [146] Pauporté T, Lupan O, Zhang J, Tugsuz T, Ciofini I, Labat F, et al. Low-temperature preparation of Ag-doped ZnO nanowire arrays, DFT study, and application to light-emitting diode. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2015;7:11871–80.

- [147] Chikoidze E, Nolan M, Modreanu M, Sallet V, Galtier P. Effect of chlorine doping on electrical and optical properties of ZnO thin films. *Thin Solid Films*. 2008;516:8146–9.
- [148] Zhao Z, Hu L, Zhang H, Sun J, Bian J, Zhao J. Effect of annealing temperature on Sb-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition on sapphire substrates. *Appl Surf Sci*. 2011;257:5121–4.
- [149] Vaithianathan V, Lee YH, Lee B-T, Hishita S, Kim SS. Doping of As, P and N in laser-deposited ZnO films. *J Cryst Growth*. 2006;287:85–8.
- [150] Meyer BK, Stehr J, Hofstaetter A, Volbers N, Zeuner A, Sann J. On the role of group I elements in ZnO. *Appl Phys A*. 2007;88:119–23.
- [151] Huang G-Y, Wang C-Y, Wang J-T. First-principles study of diffusion of Li, Na, K and Ag in ZnO. *J Phys Condens Matter*. 2009;21:345802.
- [152] Weast RC, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. 56th ed. CRC Press; 1975.
- [153] Bachari EM, Baud G, Ben Amor S, Jacquet M. Structural and optical properties of ZnO thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 1999;348:165–70.
- [154] Subramanyam TK, Srinivasulu Naidu B, Uthanna S. Characterization of ZnO thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Cryst Res Technol*. 2000;35:1193–200.
- [155] Li W, Mao D, Zhang F, Wang X, Liu X, Zou S, Li Q, Xu J. Ion irradiation effects on ZnO thin films. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 2000;169:59–63.
- [156] Lin B, Fu Z, Jia Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Appl Phys Lett*. 2001;79:943–5.
- [157] Chen Y, Bagnall DM, Koh HJ, Park KT, Hiraga K, Zhu Z, Yao T. Plasma-assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire. *J Appl Phys*. 1998;84:3912–8.
- [158] Wang QP, Zhang DH, Xue ZY, Zhang XJ. Optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method. *Opt Mater*. 2004;26:23–7.
- [159] Jin BJ, Im S, Lee SY. Properties of ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 2000;366:107–10.

- [160] Zu P, Tang ZK, Wong GKL, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. *Solid State Commun.* 1997;103:459–63.
- [161] Cho S, Ma J, Kim Y, Sun Y, Wang GKL, Ketterson JB. Photoluminescence and optical properties of ZnO thin films grown on sapphire. *Appl Phys Lett.* 1999;75:2761–3.
- [162] Changxin G, Zhuxi F, Chaoshu S. Photoluminescence of ZnO thin films prepared by sol–gel method. *Chin Phys Lett.* 1999;16:146–8.
- [163] Vanheusden K, Seager CH, Warren WL, Tallant DR, Voigt JA. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Appl Phys Lett.* 1996;68:403–5.
- [164] Lu M, Kitai AH, Mascher P. Luminescence and defect states in ZnO thin films. *J Lumin.* 1992;54:35–42.
- [165] Wang QP, Zhang DH, Xue ZY, Hao XT. Optical and structural properties of ZnO thin films prepared by reactive sputtering. *Appl Surf Sci.* 2002;201:123–9.
- [166] Jin BJ, Bae SH, Lee SY, Im S. Structural and electrical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Mater Sci Eng B.* 2000;71:301–5.
- [167] Wautellet M, Robert J. Les nanotechnologies : des enjeux multiples. *Chimie Nouvelle.* 2005;23(90):101–7.
- [168] Norton DP, Heo YW, Ivill MP, Ip K, Pearton SJ, Chisholm MF, Steiner T. ZnO: Growth, doping and processing. *Mater Today.* 2004;7(6):34–40.
- [169] Park Y, Litton CW, Collins TC, Reynolds DC. Exciton spectrum of ZnO. *Phys Rev.* 1966;143(2):512–9.
- [170] Pearton SJ, Norton DP, Ip K, Heo YW, Steiner T. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Prog Mater Sci.* 2005;50(3):293–340.
- [171] Bond GC. *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press; 1987.

- [172] Davidson JM, Lawrie CH, Sohail K. Kinetics of catalytic oxidation processes. *Ind Eng Chem Res.* 1995;34:2981–6.
- [173] Gordillo G, Calderon C. Optical and structural characterization of ZnO thin films. *Adv Mater Sci Technol.* 1997;70:2230–5.
- [174] Rubin TR, Calvert JG, Tankin GT, MacNevin W. Kinetic studies of gas-phase reactions. *J Am Chem Soc.* 1953;57:2850–5.
- [175] Markham MC, Hanan MC, Evans SW. Thermal decomposition of metal oxides. *J Am Chem Soc.* 1954;76:820–5.
- [176] Perl AS. Ceramic composites and their applications. *Am Ceram Soc Bull.* 1994;73:140–5.
- [177] Mukae K. Electrical properties of varistor ceramics. *Ceram Bull.* 1987;66:1329–34.
- [178] Dal Corso A, Posternak M, Resta R, Baldereschi A. Theory of polarization in ferroelectric materials. *Phys Rev B.* 1994;50:10715–21.
- [179] Bukowski TJ, McCarthy K, McCarthy F, Teowee G, Alexandre TP, Uhlmann DR, Dawley JT, Zelinski BJJ. Ferroelectric thin films for microelectronic applications. *Integr Ferroelectr.* 1997;17:339–48.
- [180] Gorla CR, Emanetoglu NW, Liang S, Mayo WE, Lu Y, Wraback M. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on sapphire by MOCVD. *J Appl Phys.* 1999;85:2595–602.
- [181] Kitaboyashi H, Smith PM. Surface acoustic wave properties of ZnO thin films. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control.* 2001;48:249–53.
- [182] Muller J, Weissenrieder S. Characterization of oxide thin films by analytical methods. *Fresenius J Anal Chem.* 1994;349:380–4.
- [183] Nanto H, Tsubakino S, Kawai T, Ikeda M, Kitagawa S, Harara M. Electrical and optical properties of ZnO-based films. *J Mater Sci.* 1994;29:6529–34.

- [184] Hossain FM, Nishii J, Takagi S, Ohtomo A, Fukumura T, Fujioka H, Ohmo H, Koinuma H, Kawasaki M. Electronic properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *J Appl Phys*. 2003;94:7768–73.
- [185] Guillemoles JF, Lussan A, Cowache P, Massaccesi S, Vedel J, Lincot D. Electrochemical deposition and characterization of oxide semiconductors. *Adv Mater*. 1994;6:379–83.
- [186] Ding F, Fu Z, Qin Q. Electrochemical deposition of ZnO thin films and their electrical behavior. *Electrochem Solid-State Lett*. 1999;2:418–21.
- [187] Chen Y, Bagnall DM, Yao T. Growth and luminescence properties of ZnO thin films. *Mater Sci Eng B*. 2000;75:190–5.
- [188] Shirakata S, Sakemi T, Awai K, Yamamoto T. Optical properties of ZnO-based thin films. *Thin Solid Films*. 2004;451–452:212–6.
- [189] Bachari EM, Ben Amor S, Baud G, Jacquet M. Structural and electrical properties of doped ZnO thin films. *Mater Sci Eng B*. 2001;79:165–70.
- [190] Giancaterina S, Ben Amor S, Baud G, Gardette JL, Jacquet M, Perrin C, Rivaton A. Photooxidation and degradation mechanisms of polymer–oxide composites. *Polymer*. 2002;43:6397–405.
- [191] Anma, H.; Yoshimoto, Y.; Tanaka, M.; Takatsuka, H.; Hatanaka, Y. Structural and Optical Properties of ZnO Films. *Jpn. J. Appl. Phys*. 2001, 40, 6099–6103.
- [192] Fortunato, E.; Nunes, P.; Costa, D.; Brida, D.; Ferreira, I.; Martins, R. Transparent Conducting ZnO Thin Films Prepared by Vacuum Techniques. *Vacuum* 2002, 64, 233–237.
- [193] Fortunato, E.; Gonçalves, A.; Assunção, V.; Marques, A.; Águas, H.; Pereira, L.; Ferreira, I.; Martins, R. Influence of Doping on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* 2003, 442, 121–126.
- [194] Chikoidze, E.; Modreanu, M.; Sallet, V.; Gorochoy, O.; Galtier, P. Electrical Properties of Chlorine-Doped ZnO Thin Films Grown by MOCVD. *Phys. Status Solidi A* 2008, 205, 1575–1579.

- [195] Myong, S. Y.; Baik, S. J.; Lee, C. H.; Cho, W. Y.; Lim, K. S. Extremely Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Photo-Assisted MOCVD Using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a New Doping Material. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997, 36, L1078–L1081.
- [196] Hadouchi W. Étude de l'utilisation du ZnO comme contact de type n dans des dispositifs photovoltaïques à base de pérovskite hybride. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay; 2017.
- [197] Park, K. C.; Ma, D. Y.; Kim, K. H. Physical Properties of Al-Doped ZnO Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* 1997, 305, 201–209.
- [198] Tominaga, K.; Umezu, N.; Mori, I.; Ushiro, T.; Moriga, T.; Nakabayashi, I. Transparent Conductive ZnO Films Prepared by Alternating Sputtering of ZnO:Al and Zn or Al Targets. *Thin Solid Films* 1998, 334, 35–39.
- [199] Steegstra, P.; Ahlberg, E. Deposition of ZnO Rods by Electrochemically Induced Hydrolysis. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 289, 345–350.
- [200] Izaki, M.; Omi, T. Transparent Zinc Oxide Films Prepared by Electrochemical Reaction. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 2439–2441.
- [201] Peulon, S.; Lincot, D. Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 864–874.
- [202] Goux, A.; Pauporté, T.; Chivot, J.; Lincot, D. Temperature Effects on ZnO Electrodeposition. *Electrochim. Acta* 2005, 50, 2239–2248.
- [203] El Belghiti, H.; Pauporté, T.; Lincot, D. Mechanistic Study of ZnO Nanorod Array Electrodeposition. *Phys. Status Solidi A* 2008, 205, 2360–2364.
- [204] Rocha, L. S. R.; Foschini, C. R.; Silva, C. C.; Longo, E.; Simões, A. Z. Novel Ozone Gas Sensor Based on ZnO Nanostructures Grown by the Microwave-Assisted Hydrothermal Route. *Ceram. Int.* 2016, 42, 4539–4545.
- [205] Hou, Q.; Zhu, L.; Chen, H.; Liu, H.; Li, W. Growth of Porous ZnO Nanosheets by Electrodeposition with the Addition of KBr in Nitrate Electrolyte. *Mater. Lett.* 2012, 89, 283–286.

- [206] Cao, B.; Cai, W.; Li, Y.; Sun, F.; Zhang, L. Ultraviolet-Light-Emitting ZnO Nanosheets Prepared by Chemical Bath Deposition. *Nanotechnology* 2005, 16, 1734–1738.
- [207] Zi, M.; Zhu, M.; Chen, L.; Wei, H.; Yang, X.; Cao, B. ZnO Photoanodes with Different Morphologies Grown by Electrochemical Deposition and Their Dye-Sensitized Solar Cell Properties. *Ceram. Int.* 2014, 40, 7965–7970.
- [208] Sanchez, S.; Chappaz-Gillot, C.; Salazar, R.; Muguerra, H.; Arbaoui, E.; Berson, S.; et al. Comparative Study of ZnO and CuSCN Semiconducting Nanowire Electrodeposition on Different Substrates. *J. Solid State Electrochem.* 2012, 17, 391–398.
- [209] Tena-Zaera, R.; Elias, J.; Wang, G.; Lévy-Clément, C. Role of Chloride Ions on Electrochemical Deposition of ZnO Nanowire Arrays from O₂ Reduction. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 16706–16711.
- [210] Lu, H.; Zheng, F.; Zhang, M.; Guo, M. Effects of Preparing Conditions on Controllable One-Step Electrodeposition of ZnO Nanotube Arrays. *Electrochim. Acta* 2014, 132, 370–376.
- [211] Elias, J.; Tena-Zaera, R.; Wang, G.-Y.; Lévy-Clément, C. Conversion of ZnO Nanowires into Nanotubes with Tailored Dimensions. *Chem. Mater.* 2008, 20, 6633–6637.
- [212] Yoo, R.; Cho, S.; Song, M.-J.; Lee, W. Highly Sensitive Gas Sensor Based on Al-Doped ZnO Nanoparticles for Detection of Dimethyl Methylphosphonate as a Chemical Warfare Agent Simulant. *Sens. Actuators B Chem.* 2015, 221, 217–223.
- [213] Peulon, S.; Lincot, D. Cathodic Electrodeposition from Aqueous Solution of Dense or Open-Structured Zinc Oxide Films. *Adv. Mater.* 1996, 8, 166–170.
- [214] Izaki, M.; Omi, T. Transparent Zinc Oxide Films Chemically Prepared from Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.* 1996, 144, L3–L5.
- [215] Salazar, R.; Lévy-Clément, C.; Ivanova, V. Galvanostatic Deposition of ZnO Thin Films. *Electrochim. Acta* 2012, 78, 547–556.
- [216] Izaki, M. Characterization of Transparent Zinc Oxide Films Prepared by Electrochemical Reaction. *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 1949–1953.

- [217] Lin, T.-S.; Lee, C.-T. Homostructured ZnO-Based Metal–Oxide–Semiconductor Field-Effect Transistors Deposited at Low Temperature by Vapor Cooling Condensation System. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 354, 71–73.
- [218] Xue, J.; Qianqian, S.; Zheng, J.; Liang, W.; Liu, X. Formation Mechanism of Novel ZnO Cones Prepared by Pulsed Current Electrodeposition. *Mater. Lett.* 2014, 125, 99–102.
- [219] Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P. Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *Nat. Mater.* 2005, 4, 455–459.
- [220] Chatterjee, A.; Foord, J. Electrochemical Deposition of Nanocrystalline Zinc Oxide at Conductive Diamond Electrodes. *Diam. Relat. Mater.* 2006, 15, 664–667.
- [221] Gallanti, S.; Chassaing, E.; Lincot, D.; Naghavi, N. Influence of Thiourea Addition on the Electrodeposition of ZnO from Zinc Nitrate Aqueous Solutions. *Electrochim. Acta* 2015, 178, 225–233.
- [222] Pauporté, T.; Lincot, D. Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition II—Mechanistic Aspects. *J. Electroanal. Chem.* 2001, 517, 54–62.
- [223] Pauporté, T.; Lincot, D. Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition I. Deposition in Perchlorate Medium. *J. Electrochem. Soc.* 2001, 148, C310.
- [224] Henni, A.; Merrouche, A.; Telli, L.; Walter, S.; Azizi, A.; Fenineche, N. Effect of H₂O₂ Concentration on Electrochemical Growth and Properties of Vertically Oriented ZnO Nanorods Electrodeposited from Chloride Solutions. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015, 40, 585–590.
- [225] Kadota, M.; Miura, T.; Minakata, M. Piezoelectric and Optical Properties of ZnO Films Deposited by an Electron–Cyclotron-Resonance Sputtering System. *J. Cryst. Growth* 2002, 237–239, 523–527.
- [226] Izaki, M. Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films. *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, L53.
- [227] Yoshida, T.; Komatsu, D.; Shimokawa, N.; Minoura, H. Mechanism of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide Thin Films from Aqueous Zinc Nitrate Baths. *Thin Solid Films* 2004, 451–452, 166–169.

- [228] Tse, E. C. M.; Gewirth, A. A. Effect of Temperature and Pressure on the Kinetics of the Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. A* 2015, 119, 1246–1255.
- [229] Roche, I.; Scott, K. Effect of pH and Temperature on Carbon-Supported Manganese Oxide Oxygen Reduction Electrocatalysts. *J. Electroanal. Chem.* 2010, 638, 280–286.
- [230] Yano, T. Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Alkaline Solution. *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 1870.
- [231] Yano, T. Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Acid Solution. *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, 1081.
- [232] Yan, W.-Y.; Zheng, S.-L.; Jin, W.; Peng, Z.; Wang, S.-N.; Du, H.; *et al.* The Influence of KOH Concentration, Oxygen Partial Pressure and Temperature on the Oxygen Reduction Reaction at Pt Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2015, 741, 100–108.
- [233] Goux, A.; Pauporté, T.; Lincot, D. Oxygen Reduction Reaction on Electrodeposited Zinc Oxide Electrodes in KCl Solution at 70 °C. *Electrochim. Acta* 2006, 51, 3168–3172.
- [234] Mahé, É.; Bornoz, P.; Briot, E.; Chevalet, J.; Comninellis, C.; Devilliers, D. A Selective Chemiluminescence Detection Method for Reactive Oxygen Species Involved in Oxygen Reduction Reaction on Electrocatalytic Materials. *Electrochim. Acta* 2013, 102, 259–273.
- [235] Sarapuu, A.; Kasikov, A.; Laaksonen, T.; Kontturi, K.; Tammeveski, K. Electrochemical Reduction of Oxygen on Thin-Film Pt Electrodes in Acid Solutions. *Electrochim. Acta* 2008, 53, 5873–5880.
- [236] Eldeab, M.; Ohsaka, T. An Extraordinary Electrocatalytic Reduction of Oxygen on Gold Nanoparticles-Electrodeposited Gold Electrodes. *Electrochem. Commun.* 2002, 4, 288–292.
- [237] Mustain, W.E.; Prakash, J. A Model for the Electroreduction of Molecular Oxygen. *J. Electrochem. Soc.* 2007, 154, A668–A676.
- [238] Jiang, S.; Cui, C.; Tseung, A. Reactive Deposition of Cobalt Electrodes V. Mechanistic Studies of Oxygen Reduction in Unbuffered Neutral Solutions Saturated with Oxygen. *J. Electrochem. Soc.* 1991, 138, 3599–3605.

- [239] Strbac, S.; Adžić, R. The Influence of pH on Reaction Pathways for O₂ Reduction on the Au(100) Face. *Electrochim. Acta* 1996, 41, 2903–2908.
- [240] Lupan, O.; Pauporté, T.; Chow, L.; Viana, B.; Pellé, F.; Ono, L.K.; *et al.* Effects of Annealing on Properties of ZnO Thin Films Prepared by Electrochemical Deposition in Chloride Medium. *Appl. Surf. Sci.* 2010, 256, 1895–1907.
- [241] El Belghiti H. *Étude de la croissance électrochimique de nanocolonnes d'oxyde de zinc pour des applications optoélectroniques*. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie; 2010.
- [242] Levy-Clement, C.; Elias, J.; Tena-Zaera, R.; Mora-Seró, I.; Luo, Y.; Bisquert, J. Electrochemical Deposition and Characterization of ZnO Nanowire Arrays with Tailored Dimensions. *ECS Trans.* 2007, 5, 405–414.
- [243] Tena-Zaera, R.; Elias, J.; Lévy-Clément, C.; Mora-Seró, I.; Luo, Y.; Bisquert, J. Electrodeposition and Impedance Spectroscopy Characterization of ZnO Nanowire Arrays. *Phys. Status Solidi A* 2008, 205, 2345–2350.
- [244] Pauporté, T.; Lincot, D.; Viana, B.; Pellé, F. Toward Laser Emission of Epitaxial Nanorod Arrays of ZnO Grown by Electrodeposition. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 233112.
- [245] Pauporté, T.; Lincot, D. Heteroepitaxial Electrodeposition of Zinc Oxide Films on Gallium Nitride. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 3817.
- [246] Liu, R.; Vertegel, A.A.; Bohannon, E.W.; Sorenson, T.A.; Switzer, J.A. Epitaxial Electrodeposition of Zinc Oxide Nanopillars on Single-Crystal Gold. *Chem. Mater.* 2001, 13, 508–512.
- [247] Gal, D.; Hodes, G.; Lincot, D.; Schock, H.-W. Electrochemical Deposition of Zinc Oxide Films from Non-Aqueous Solution: A New Buffer/Window Process for Thin Film Solar Cells. *Thin Solid Films* 2000, 361–362, 79–83.
- [248] Xu, L.; Chen, Q.; Xu, D. Hierarchical ZnO Nanostructures Obtained by Electrodeposition. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 11560–11565.

- [249] Limmer, S.J.; Kulp, E.A.; Switzer, J.A. Epitaxial Electrodeposition of ZnO on Au(111) from Alkaline Solution: Exploiting Amphoterism in Zn(II). *Langmuir* 2006, 22, 10535–10539.
- [250] Yoshida, T.; Terada, K.; Schlettwein, D.; Oekermann, T.; Sugiura, T.; Minoura, H. Electrochemical Self-Assembly of Nanoporous ZnO/Eosin Y Thin Films and Their Sensitized Photoelectrochemical Performance. *Adv. Mater.* 2000, 12, 1214–1217.
- [251] Elias, J.; Tena-Zaera, R.; Lévy-Clément, C. Electrochemical Deposition of ZnO Nanowire Arrays with Tailored Dimensions. *J. Electroanal. Chem.* 2008, 621, 171–177.
- [252] Elias J. Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique : application aux cellules solaires nanostructurées. Thèse de doctorat. Université Paris-Est; 2008.
- [253] Sanchez S. Réalisation de cellules solaires nanostructurées à base de nanofils de ZnO. Thèse de doctorat. Université de Grenoble; 2012.
- [254] Lincot, D. Solution Growth of Functional Zinc Oxide Films and Nanostructures. *MRS Bull.* 2011, 35, 778–789.
- [255] Sun, S.; Jiao, S.; Zhang, K.; Wang, D.; Gao, S.; Li, H.; *et al.* Nucleation Effect and Growth Mechanism of ZnO Nanostructures by Electrodeposition from Aqueous Zinc Nitrate Baths. *J. Cryst. Growth* 2012, 359, 15–19.
- [256] Sigircik, G.; Erken, O.; Tuken, T.; Gumus, C.; Ozkendir, O.M.; Ufuktepe, Y. Electrosynthesis of ZnO Nanorods and Nanotowers: Morphology and X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy Studies. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 340, 1–8.
- [257] Lima, F.A.S.; Vasconcelos, I.F.; Lira-Cantu, M. Electrochemically Synthesized Mesoporous Thin Films of ZnO for Highly Efficient Dye Sensitized Solar Cells. *Ceram. Int.* 2015, 41, 9314–9320.
- [258] Elias, J.; Tena-Zaera, R.; Lévy-Clément, C. Electrodeposition of ZnO Nanowires with Controlled Dimensions for Photovoltaic Applications: Role of Buffer Layer. *Thin Solid Films* 2007, 515, 8553–8557.

- [259] Tena-Zaera, R.; Elias, J.; Lévy-Clément, C.; Bekeny, C.; Voss, T.; Mora-Seró, I.; *et al.* Influence of the Potassium Chloride Concentration on the Physical Properties of Electrodeposited ZnO Nanowire Arrays. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 16318–16323.
- [260] Tsin, F.; Venerosy, A.; Vidal, J.; Collin, S.; Clatot, J.; Lombez, L.; *et al.* Electrodeposition of ZnO Window Layer for an All-Atmospheric Fabrication Process of Chalcogenide Solar Cell. *Sci. Rep.* 2015, 5, 8961.
- [261] Xu, L.; Guo, Y.; Liao, Q.; Zhang, J.; Xu, D. Morphological Control of ZnO Nanostructures by Electrodeposition. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 13519–13522.
- [262] Marí, B.; Mollar, M.; Mechkour, A.; Hartiti, B.; Perales, M.; Cembrero, J. Optical Properties of Nanocolumnar ZnO Crystals. *Microelectron. J.* 2004, 35, 79–82.
- [263] Cembrero, J.; Elmanouni, A.; Hartiti, B.; Mollar, M.; Marí, B. Nanocolumnar ZnO Films for Photovoltaic Applications. *Thin Solid Films* 2004, 451–452, 198–202.
- [264] Dalchiele, E.A.; Giorgi, P.; Marotti, R.E.; Martín, F. Electrodeposition of ZnO Thin Films on n-Si(100). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2001, 70, 245–254.
- [265] Mahalingam, T.; John, V.S.; Raja, M.; Su, Y.K.; Sebastian, P.J. Electrodeposition and Characterization of Transparent ZnO Thin Films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2005, 88, 227–235.
- [266] Zhang, S.; Zhang, W.; Lu, G. Ordered ZnO Nanorod Array Films Prepared by Low-Cost Electrochemical Deposition and Their Optical Properties. *Mater. Lett.* 2015, 138, 262–264.
- [267] Dai, S.; Li, Y.; Du, Z.; Carter, K.R. Electrochemical Deposition of ZnO Hierarchical Nanostructures from Hydrogel-Coated Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2013, 160, D156–D162.
- [268] Steegstra, P.; Ahlberg, E. Deposition of ZnO Rods by Electrochemically Induced Hydrolysis. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 289, 345–350.
- [269] Hu, J.; Zhao, Z.; Sun, Y.; Wang, Y.; Li, P.; Zhang, W.; *et al.* Controllable Synthesis of Branched Hierarchical ZnO Nanorod Arrays for Highly Sensitive Hydrazine Detection. *Appl. Surf. Sci.* 2016, 364, 434–441.

- [270] Sakthivel, S.; Shankar, M.V.; Palanichamy, M.; Arabindoo, B.; Bahnemann, D.W.; Murugesan, V. Enhancement of Photocatalytic Activity by Metal Deposition: Characterisation and Photonic Efficiency of Pt, Au and Pd Deposited on TiO₂ Catalyst. *Water Res.* 2004, 38, 3001–3008.
- [271] Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev.* 1995;95(1):69–96.
- [272] Kisch H. Semiconductor photocatalysis—mechanistic and synthetic aspects. *Angew Chem Int Ed.* 2013;52(3):812–47.
- [273] Kleiman A, Marquez A, Lamas DG. Anatase TiO₂ films obtained by cathodic arc deposition. *Surf Coat Technol.* 2007;201(14):6358–62.
- [274] Becker J, Raghupathi KR, St. Pierre J, Zhao D, Koodali RT. Tuning of the crystallite and particle sizes of ZnO nanocrystalline materials in solvothermal synthesis and their photocatalytic activity for dye degradation. *J Phys Chem C.* 2011;115(28):13844–50.
- [275] Zhao Y, Zhang Y, Zhu H, Hadjipanayis GC, Xiao JQ. Low-temperature synthesis of hexagonal (wurtzite) ZnS nanocrystals. *J Am Chem Soc.* 2004;126(22):6874–5.
- [276] Cao Q, Che R, Chen N. Facile and rapid growth of Ag₂S microrod arrays as efficient substrates for both SERS detection and photocatalytic degradation of organic dyes. *Chem Commun.* 2014;50(38):4931–3.
- [277] Kayaci F, Vempati S, Donmez I, Biyikli N, Uyar T. Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of ZnO in photocatalysis: a bottom-up approach to control defect density. *Nanoscale.* 2014;6(17):10224–34.
- [278] Zhang N, Xu YJ. Aggregation- and leaching-resistant, reusable, and multifunctional Pd@CeO₂ as a robust nanocatalyst achieved by a hollow core–shell strategy. *Chem Mater.* 2013;25(9):1979–88.
- [279] Izumi I, Dunn WW, Wilbourn KO, Fan FRF, Bard AJ. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hydrocarbons on platinized titanium dioxide powders. *J Phys Chem.* 1980;84(24):3207–10.

- [280] Liu Y, Chen L, Hu J, Li J, Richards R. TiO₂ nanoflakes modified with gold nanoparticles as photocatalysts with high activity and durability under near UV irradiation. *J Phys Chem C*. 2010;114(3):1641–5.
- [281] Chiou JW, Ray SC, Tsai HM, Pao CW, Chien FZ, Pong WF, et al. Correlation between electronic structures and photocatalytic activities of nanocrystalline (Au, Ag, and Pt) particles on the surface of ZnO nanorods. *J Phys Chem C*. 2011;115(6):2650–5.
- [282] Yu L, Yuan S, Shi L, Zhao Y, Fang J. Synthesis of Cu²⁺ doped mesoporous titania and investigation of its photocatalytic ability under visible light. *Microporous Mesoporous Mater*. 2010;134(1):108–14.
- [283] Qin H, Li W, Xia Y, He T. Photocatalytic activity of heterostructures based on ZnO and N-doped ZnO. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2011;3(8):3152–6.
- [284] Woan K, Pyrgiotakis G, Sigmund W, et al. Photocatalytic carbon-nanotube–TiO₂ composites. *Adv Mater*. 2009;21(21):2233–9.
- [285] Zhang H, Lv X, Li Y, Wang Y, Li J. P25–graphene composite as a high-performance photocatalyst. *ACS Nano*. 2009;4(1):380–6.
- [286] Fang X, Zhang L. Controlled growth of one-dimensional oxide nanomaterials. *Mater Sci Technol*. 2006;22(1).
- [287] Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poullos I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. *Water Res*. 2008;42(1):386–94.
- [288] Palominos RA, Mondaca MA, Giraldo A, Peñuela G, Pérez-Moya M, Mansilla HD. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catal Today*. 2009;144(1):100–5.
- [289] Linsebigler AL, Lu G, Yates JT Jr. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem Rev*. 1995;95(3):735–58.
- [290] Liao SC, Lin HF, Hung SW, Hu CT. DC thermal plasma synthesis and properties of zinc oxide nanorods. *J Vac Sci Technol B*. 2006;24(3):1322–6.

- [291] Yu B, Wang F, Dong W, Hou J, Lu P, Gong J. Self-template synthesis of core-shell ZnO@ZIF-8 nanospheres and the photocatalysis under UV irradiation. *Mater Lett*. 2015;156:50–3.
- [292] Chen W, Zhang N, Zhang MY, Zhang XT, Gao H, Wen J. Controllable growth of ZnO–ZnSe heterostructures for visible-light photocatalysis. *CrystEngComm*. 2014;16(6):1201–6.
- [293] Zou CW, Rao YF, Alyamani A, Chu W, Chen MJ, Patterson DA, et al. Heterogeneous lollipop-like V_2O_5 /ZnO array: A promising composite nanostructure for visible light photocatalysis. *Langmuir*. 2010;26(14):11615–20.
- [294] Jung S, Yong K. Fabrication of CuO–ZnO nanowires on a stainless steel mesh for highly efficient photocatalytic applications. *Chem Commun*. 2011;47(9):2643–5.
- [295] Li D, Haneda H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. *Chemosphere*. 2003;51(2):129–37.
- [296] Wu C, Shen L, Yu H, Zhang YC, Huang Q. Solvothermal synthesis of Cu-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity. *Mater Lett*. 2012;74:236–8.
- [297] Fageria P, Gangopadhyay S, Pande S. Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light. *RSC Adv*. 2014;4(48):24962–72.
- [298] Han Z, Ren L, Cui Z, Chen C, Pan H, Chen J. Ag/ZnO flower heterostructures as a visible-light driven photocatalyst via surface plasmon resonance. *Appl Catal B Environ*. 2012;126:298–305.
- [299] Georgiev P, Kaneva N, Bojinova A, Papazova K, Mircheva K, Balashev K. Effect of gold nanoparticles on the photocatalytic efficiency of ZnO films. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 2014;460:240–7.
- [300] Misra M, Kapur P, Nayak MK, Singla M. Synthesis and visible photocatalytic activities of a Au@Ag@ZnO triple layer core-shell nanostructure. *New J Chem*. 2014;38(9):4197–203.
- [301] Qiu X, Li G, Sun X, Li L, Fu X. Doping effects of Co^{2+} ions on ZnO nanorods and their photocatalytic properties. *Nanotechnology*. 2008;19(21):215703.

- [302] Li D, Haneda H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. *Chemosphere*. 2003;51(2):129–37.
- [303] Wang J, Tafen DN, Lewis JP, Hong Z, Manivannan A, Zhi M, et al. Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanobelts. *J Am Chem Soc*. 2009;131(34):12290–7.
- [304] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light. *Chem Lett*. 2003;32(4):364–5.
- [305] Sakthivel S, Shankar MV, Palanichamy M, Arabindoo B, Bahnemann DW, Murugesan V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. *Water Res*. 2004;38(13):3001–8.
- [306] Yu L, Yuan S, Shi L, Zhao Y, Fang J. Synthesis of Cu²⁺ doped mesoporous titania and investigation of its photocatalytic ability under visible light. *Microporous Mesoporous Mater*. 2010;134(1):108–14.
- [307] Arai T, Yanagida M, Konishi Y, Iwasaki Y, Sugihara H, Sayama K. Efficient complete oxidation of acetaldehyde into CO₂ over CuBi₂O₄/WO₃ composite photocatalyst under visible and UV light irradiation. *J Phys Chem C*. 2007;111(21):7574–7.
- [308] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004;306(5696):666–9.
- [309] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 2005;438(7065):197–200.
- [310] Du X, Skachko I, Barker A, Andrei EY. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat Nanotechnol*. 2008;3(8):491–5.
- [311] Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*. 2008; 320(5881):1308.
- [312] Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*. 2009; 457(7230):706–10.

- [313] Peigney A, Laurent C, Flahaut E, Bacsa RR, Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*. 2001; 39(4):507–14.
- [314] McAllister MJ, Li JL, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*. 2007; 19(18):4396–404.
- [315] Zhang Y, Shen B, Huang H, He Y, Fei B, Lv F. BiPO₄/reduced graphene oxide composites photocatalyst with high photocatalytic activity. *Applied Surface Science*. 2014; 319:272–7.
- [316] Gu Y, Xing M, Zhang J. Synthesis and photocatalytic activity of graphene based doped TiO₂ nanocomposites. *Applied Surface Science*. 2014; 319:8–15.
- [317] Yu B, Wang F, Dong W, Hou J, Lu P, Gong J. Self-template synthesis of core-shell ZnO@ZIF-8 nanospheres and the photocatalysis under UV irradiation. *Materials Letters*. 2015; 156:50–3.
- [318] Zhu HY, Xiao L, Jiang R, Zeng GM, Liu L. Efficient decolorization of azo dye solution by visible light-induced photocatalytic process using SnO₂/ZnO heterojunction immobilized in chitosan matrix. *Chemical Engineering Journal*. 2011 Aug 15; 172(2–3):746–53.
- [319] Zhan Z, Zheng L, Pan Y, Sun G, Li L. Self-powered, visible-light photodetector based on thermally reduced graphene oxide–ZnO (rGO–ZnO) hybrid nanostructure. *Journal of Materials Chemistry*. 2012; 22(6):2589–95.
- [320] Bao Q, Loh KP. Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices. *ACS Nano*. 2012; 6(5):3677–94.
- [321] Bai X, Wang L, Zong R, Lv Y, Sun Y, Zhu Y. Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization. *Langmuir*. 2013; 29(9):3097–105.
- [322] Li B, Liu T, Wang Y, Wang Z. ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012; 377(1):114–21.

- [323] Kavitha MK, Pillai SC, Gopinath P, John H. Hydrothermal synthesis of ZnO decorated reduced graphene oxide: Understanding the mechanism of photocatalysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015; 3(2):1194–9.
- [324] Liu Y, Chen L, Hu J, Li J, Richards R. TiO₂ nanoflakes modified with gold nanoparticles as photocatalysts with high activity and durability under near UV irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010; 114(3):1641–5.
- [325] Li C, Zhang J, Yang J, Wang T, Lv X, Tang Z. Methods to improve the photocatalytic activity of immobilized ZnO/Bi₂O₃ composite. *Applied Catalysis A: General*. 2011; 402(1–2):80–6.
- [326] Xu T, Zhang L, Cheng H, Zhu Y. Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental*.

Chapitre II

Techniques et méthodes

Expérimentales

Chapitre II

Techniques et méthodes expérimentales

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter en détail les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre. Pour la conception, la synthèse et l'analyse des nanocomposites semi-conducteurs à base de ZnO/ graphène et de ZnO/oxyde de graphène. Dans le contexte de cette tâche, l'accent a été mis sur l'électrodéposition comme technique principale de dépôt, en raison de ses nombreux avantages : simplicité de mise en œuvre, faible coût, possibilité de travailler à basse température, ainsi que le contrôle précis qu'elle permet sur les paramètres de croissance des couches minces.

Le graphène a été synthétisé par exfoliation électrochimique du graphite, une technique permettant d'obtenir des feuillets de graphène de haute qualité, avec une bonne conductivité et une faible présence de défauts, adaptée aux applications électrochimiques telles que les supercondensateurs. Par ailleurs, la préparation d'oxyde de graphène a été réalisée en amont par la méthode modifiée de Hummers, qui consiste à oxyder le graphite en oxyde de graphène (GO). Cette méthode est largement utilisée pour sa capacité à produire des dérivés de graphène en grande quantité, avec une structure favorable à l'élaboration de nanocomposites.

Les films nanocomposites ZnO/Graphène et ZnO/GO ont ensuite été synthétisés par électrodéposition sur un substrat conducteur, à partir de bains électrolytiques spécifiquement formulés. Des paramètres opérationnels comme la température, le pH, la densité du courant et la durée du dépôt ont été optimisés afin d'obtenir des couches homogènes et bien cristallisées.

Par ailleurs, une étude approfondie de l'activité photocatalytique des films élaborés du ZnO/GO a été menée, en vue d'évaluer leur efficacité pour des applications potentielles dans le traitement des polluants organiques. Les performances photocatalytiques ont été caractérisées à l'aide de la spectroscopie UV-Vis. En parallèle, les films ZnO/graphène ont également été testés pour des applications en tant qu'électrodes de supercondensateurs, afin d'explorer leur comportement électrochimique et leur capacité de stockage d'énergie.

Ce chapitre détaillera donc les différentes étapes expérimentales, depuis la préparation des matériaux de base jusqu'aux tests photocatalytiques en passant par les méthodes

électrochimique et techniques de caractérisation utilisées pour analyser les caractéristiques des nanocomposites obtenus.

Par ailleurs, les électrodes à base de ZnO/graphène ont été testées pour des applications électrochimiques, notamment afin d'évaluer leur performance en tant que matériaux actifs pour les supercondensateurs.

II.1. Protocol Expérimentale

II.1.1. Synthèse du graphène

Le graphène a été synthétisé par exfoliation électrochimique (figure II.1).

- Une tige de graphite de 10 mm de diamètre, d'une pureté de 99,9 % et achetée auprès d'Olmec Advanced Materials, Ltd., était connectée à l'anode d'une alimentation électrique et placée en parallèle avec une cathode en feuille de platine dans le réacteur.
- L'électrolyte était un mélange de 11,1 ml d' H_2SO_4 , de 13,84 ml de HNO_3 et 200 ml d'eau distillée.
- Une faible tension de 3 V était appliquée aux électrodes à l'aide d'une source d'alimentation à courant continu (CC) (YAXUN YX305D) pendant deux heures de temps. Il est important de noter que la tension appliquée pendant l'exfoliation électrochimique influence significativement la qualité du graphène. Une faible tension de 2 V était insuffisante pour une exfoliation efficace, ne produisant qu'une faible quantité de graphène dans la solution, tandis qu'une tension élevée (10 V) accélérerait l'exfoliation mais provoquait une oxydation excessive, produisant d'épaisses couches d'oxyde de graphène (GO). De plus, la polarisation élevée a entraîné de graves dommages à la tige de graphite en seulement deux minutes [1,2]. Immédiatement après l'application de la polarisation, une exfoliation électrochimique rapide a commencé. Ce processus a provoqué une exfoliation rapide de la surface de la tige de graphite, entraînant une rugosité continue et une dispersion éventuelle dans la solution. Tout au long du processus électrochimique, une libération de plus en plus intense de bulles gazeuses a été observée.
- Après l'exfoliation, le matériau graphitique a subi plusieurs lavages à l'eau bidistillée pour éliminer l'électrolyte acide, suivis d'un processus de sonication pendant une heure.
- La solution soniquée a ensuite été filtrée à l'aide d'un papier filtre qualitatif Whatman.

Le filtrat recueilli a été centrifugé pendant 30 minutes à 5000 tr/min, pour séparer les plus petites nanofeuilles de graphène des plus grandes.

L'opération de séchage du matériau obtenu a été effectuée à température ambiante.

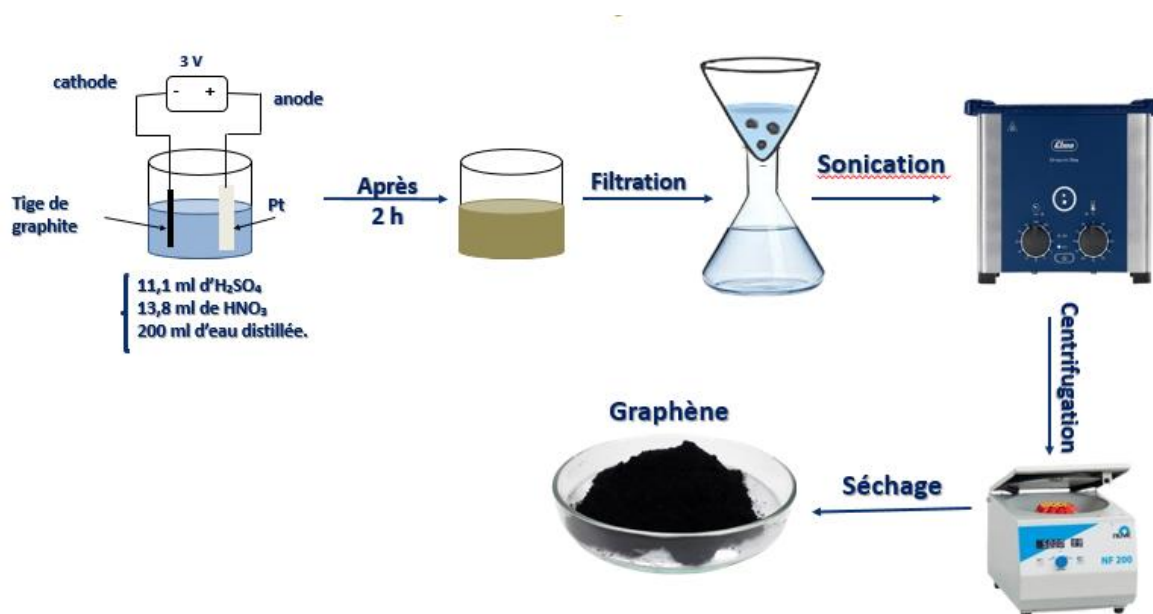


Figure II.1. La synthèse du graphène par exfoliation électrochimique

II.1.2. Synthèse d'oxyde de graphène (GO)

La synthèse de l'oxyde de graphène (GO) a été réalisée grâce à la méthode Hummer modifiée (Figure II.2).

- Placer 3g de graphite et 70 ml d'acide sulfurique (0.5 M) dans un bécher de 150 ml
- Ajouter 9 g de permanganate de potassium en agitant progressivement
- Refroidir (dans un bain de glace) afin que la température ne dépasse pas 20°C.
- Après une agitation de 30 minutes, la solution devient violette. Nous plaçons notre solution dans un bain-marie à 35°C en agitant pendant 30 minutes.
- Ajouter 500 ml d'eau distillée.
- La température est ensuite portée à 95°C sous agitation continue.
- Mettre la solution à l'ultrason pendant 30 minutes.
- Ajouter 20 ml de peroxyde d'hydrogène (30 %), une couleur brune apparaisse.
- Enfin, la solution est filtrée et séchée à 120°C dans une étuve pendant 24 heures.

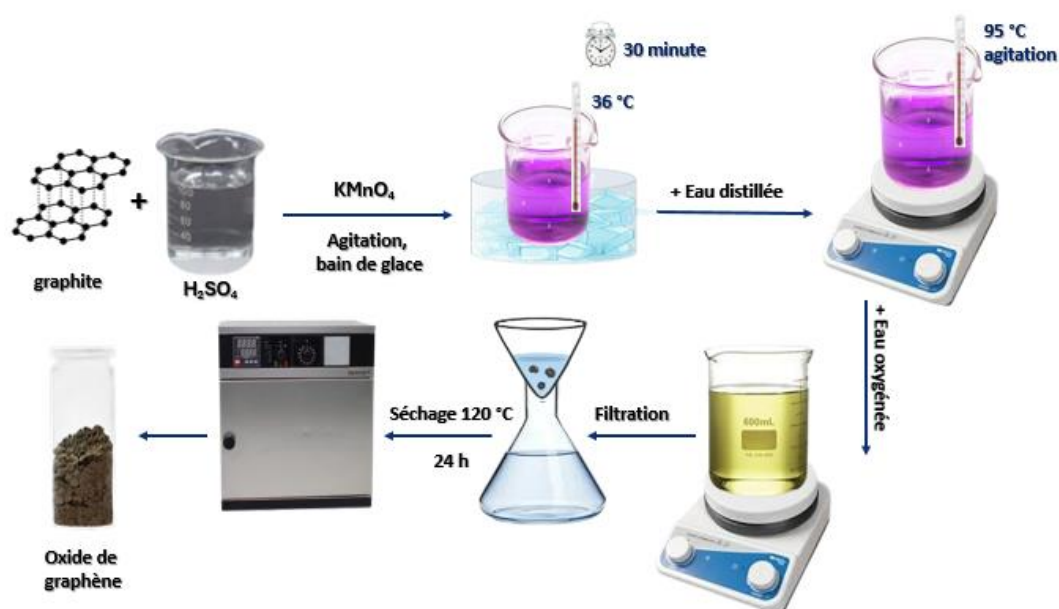


Figure II.2. Schéma représentatif des étapes de la synthèse du GO

II.1.3. Conditions expérimentale

II.1.3.1. Milieu d'étude

L'électrolyte utilisé a la composition suivante :

Tableau II.1. Composition chimique de l'électrolyte

Composé chimique	Concentration
Chlorure de zinc	5.10^{-3} M
Eau oxygénée	5.10^{-3} M
chlorure de potassium	0,1 M
Oxyde de graphène	0,1 g/l

II.1.3.2. Matériau

Les couches de ZnO et de ZnO / oxyde de graphène sont électrodéposés sur une plaque d'acier E24 d'une surface de 10 cm^2 dont la composition chimique établie par la méthode FRX est indiquée dans le tableau suivant :

Tableau II.2. Composition chimique de l'acier ordinaire E24

Elément	Carbone	sulfure d'hydrogène	Manganèse	Phosphore	Azote	Fer
M (poits %)	0,17	0,045	1,4	0,045	0,009	98,3

Sur une anode rectangulaire en zinc utilisée dans le processus l'électrodéposition mesurant 2,5 cm de long et 2 cm de large.

II.1.4. Dispositif d'électrodéposition

Dans une cellule électrochimique thermostatée comportant le bain électrolytique (figure. II.3), l'échantillon de l'acier, qui va subir le dépôt, est placé à la cathode et l'anode est en zinc. Ces deux électrodes sont reliées à un générateur de courant qui nous permet de fixer les conditions électriques dans lesquelles sont effectuées les dépôts (I 'intensité).

Les deux électrodes sont placées en parallèle afin d'éviter une concentration excessive des lignes de courant à l'extrémité de la cathode.

La température du bain est réglée à 65°C et le pH est compris entre 5,5 et 6. L'électrodéposition est effectuée sans agitation à $i = 0,4 \text{ A/dm}^2$, les particules de GO étant maintenues en suspension.

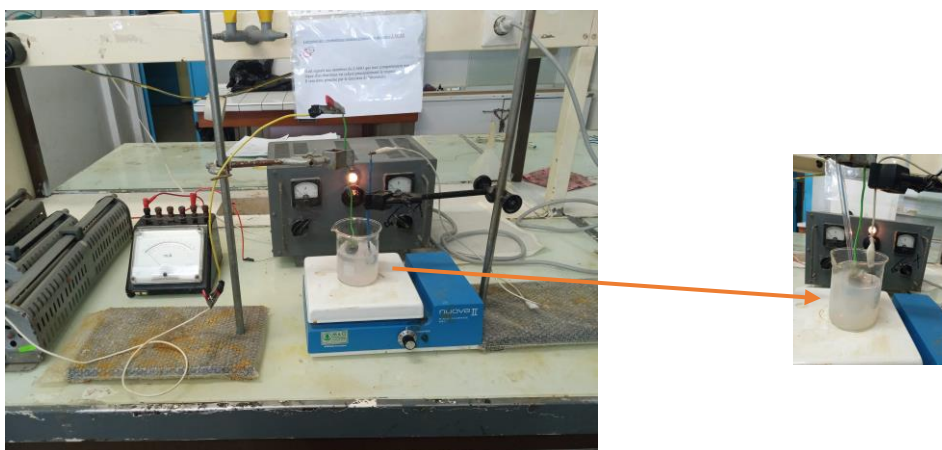


Figure II.3. Cellule galvanostatique.

Avant la galvanoplastie, la cathode d'une forme rectangle de surface $S = 10 \text{ cm}^2$ ($L = 2,5 \text{ cm}$ et $l = 2 \text{ cm}$) ont été découpé à partir des plaques d'acier (**figure II.4**). Le substrat nécessite une préparation de surface adéquate afin d'éliminer toutes les impuretés sur la surface.

Cette préparation suit les étapes suivantes :

1. Polissage à l'aide d'un papier abrasif de grade 800 au grade 4000.
2. Elimination de toute impureté sur la surface avec une attaque par l'éthanol pur et HCl à 50% (massique).

Enfin, le substrat est rincé soigneusement avec l'eau distillée puis séché et transféré dans le bain d'électrolyte. Après l'électrodéposition, l'électrode revête de ZnO et de ZnO/GO a été séchée et maintenue à l'étuve pendant 30 minutes à 100°C.



Figure.II.4. photo de la cathode avant et après le dépôt.

Le paramètre le plus important en électrodéposition est la différence de potentiel entre les deux matériaux. On suit donc particulièrement les coltage et ampérage.

On utilise donc la notion d'Ampère/dm² : densité de coirant (ddc).

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

Avec ;

I : intensité (A)

t : temps (s)

n : nombre d'électrons cédés ou gagnés

M : la masse moléculaire de la substance

m : masse de substance

F : constante de faraday

On estime l'épaisseur de la couche selon :

$$e = \frac{m}{\rho \cdot A}$$

Avec ; ρ : masse volumique du métal (g/cm³)

A : surface de la couche déposée

On estime le rendement de courant 40%

$$t = \frac{e \times \rho_{Zn} \times 2 \times F}{M_{Zn} \times \frac{i}{S}} \times \frac{1}{0,4}$$

II.2. Caractérisation électrochimique

Pour maximiser la performance du supercondensateur utilisant des électrodes à base de ZnO et ZnO/Graphène, l'électrolyte a aussi son importance. Effectivement, la dimension des ions présents et leur capacité conductrice ont un impact sur la capacité finale du supercondensateur. Dans cette expérience, des électrodes à base de ZnO et de ZnO/graphène ont été immergées dans une solution électrolytique de KOH à 0,1 M, utilisée comme électrolyte aqueux. Le

montage électrochimique a été réalisé dans une cellule à trois électrodes, comprenant l'électrode étudiée (ZnO ou ZnO/graphène) comme électrode de travail, une électrode de platine comme contre-électrode, et une électrode de référence de type Ag/AgCl. Ce dispositif a permis d'évaluer la performance capacitive des matériaux à travers des mesures de cyclage voltamétrique, de charge-décharge galvanostatique ou d'impédance électrochimique, afin de déterminer leur capacité spécifique et leur stabilité électrochimique dans un environnement basique.

Les principales formules utilisées pour calculer la capacitance des électrodes à base de ZnO et ZnO/Graphène, selon la méthode électrochimique utilisée sont présenté comme suit :

- À partir du voltamétrie cyclique (CV)

La capacitance spécifique (C_{sp} , en F/g) se calcule par [3] :

$$C_{sp} = \frac{\int I(V) dV}{2.m.\Delta V.v} \quad (II.1)$$

Avec ;

$\int I(V) dV$: aire sous la courbe CV,

m : masse active de l'électrode (g)

ΔV : fenêtre de potentiel (V)

v : vitesse de balayage (V/s)

- À partir des courbes de charge-décharge galvanostatique (GCD)

La capacitance spécifique (C_{sp} , en F/g) se calcule par [4] :

$$C_{sp} = \frac{I.\Delta t}{m.\Delta V} \quad (II.2)$$

Avec ;

I : courant de décharge (A)

Δt : temps de décharge (s)

m : masse de matériau actif (g)

ΔV : chute de potentiel durant la décharge (V), sans tenir compte de l'IR drop

- À partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La capacitance à une fréquence donnée peut être calculée par [5]:

$$C = \frac{1}{2\pi f Z_{imag}} \quad (II.3)$$

Avec ;

f : fréquence (Hz)

Z_{imag} : partie imaginaire de l'impédance (ohm)

II.3. Activité photocatalytique

Le méthyle orange a été utilisé comme référence de polluant organique pour juger de l'activité photocatalytique des couches de ZnO et ZnO/GO. La performance des échantillons en photocatalyse a été évaluée à température ambiante, en analysant la diminution de la concentration du MO pendant l'exposition à l'irradiation de la lumière visible. La décomposition a été effectuée dans un béchers contenant la solution de MO (0,1 g/l) pendant toute la durée de l'expérience sous irradiation de lumière visible (obtenue à partir d'une source lumineuse de 150 W, longueur d'onde d'émission > 400 nm). La distance entre la lampe et la solution de colorant a été maintenue à 10 cm.

Tout d'abord, le mélange de solutions a été agité magnétiquement pendant 30 minutes sans irradiation pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption du MO [6]. Ensuite, la solution a été irradiée à la lumière visible pendant 30 minutes et on prélève 3 ml de cette dernière. Puis, on plonge l'électrode revêtue avec le ZnO d'une part et de ZnO/GO d'autre part pendant 24 heures. Chaque 2 heures, 3 ml de la solution échantillon ont été prélevés.

Les solutions prélevées ont été analysées à l'aide d'un spectromètre UV/Vis de la marque Jenway 7315. Les spectres d'absorbance du MO (bande d'absorption principale autour de 462 nm) [7] ont été enregistrés pour mesurer le changement de concentration du MO.

II.4. Méthodes d'étude électrochimiques des revêtements du ZnO, ZnO/GO et ZnO/Graphène

Des études électrochimiques, y compris la chronopotentiométrie et la voltampérométrie cyclique sont utilisés pour étudier le comportement électrochimique d'un acier ordinaire dans

une solution électrolytique contenant le chlorure de Zinc, chlorure de potassium et l'hydroxyde d'oxygène en absence et en présence de l'oxyde de graphène qui est utilisé comme additif. En outre, La capacité de l'acier E24 à résister à la corrosion dans une solution de NaCl à 3,5% a été prouvée en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les essais et les caractérisations électrochimiques est un à l'aide d'un Gamry potentiostat/galvanostat 600+. Ce dispositif est associé à un microordinateur et relié à une cellule électrochimique à trois électrodes (Figure.II.5)

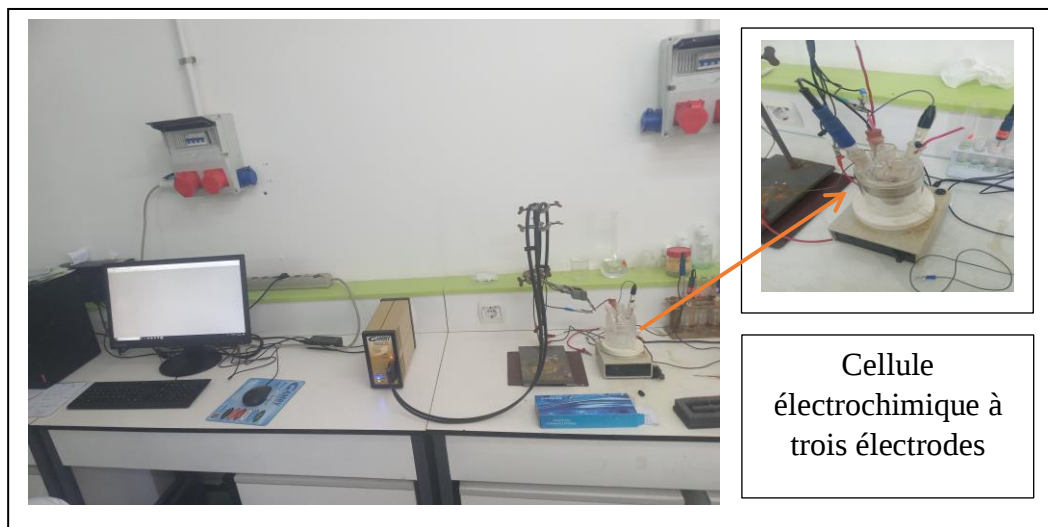


Figure II.5. Le dispositif expérimental

- Une électrode de référence Ag/AgCl de marque Radiometer, avec un potentiel de 0, 222V.
- Une électrode auxiliaire de platine à plaque de marque *Radiometer*
- Une électrode de travail en acier ordinaire sous forme carré (1 cm²) enrobé dans une résine (**figure II. 6**). Avant chaque essai cette électrode à subir un polissage avec du papier abrasif de différentes granulométries: 120, 320, 600, 800 ,1000 et 4000, suivi d'un rinçage avec de l'eau distillée et l'acétone, ensuite elle est immergée dans la solution électrolytique.

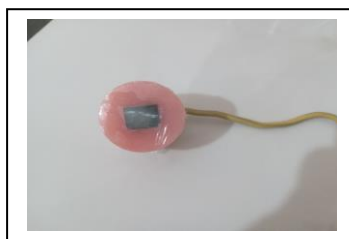


Figure II.6. Électrode de travail

II.4.1. Chronopotentiométrie

Le concept de chronopotentiométrie désigne une méthode électrochimique qui consiste à faire circuler un courant contrôlé, généralement un courant constant, entre deux électrodes. On évalue le potentiel d'une électrode en fonction du temps par rapport à une électrode de référence appropriée. En général, mais pas forcément, la solution est non agitée et contient une quantité excessive d'électrolyte de support, ce qui fait de la diffusion le principal mécanisme de transport de masse. Cette méthode se démarque de l'analyse coulométrique à courant constant et de la titrimétrie coulométrique 1 en raison de l'importance du courant en chronopotentiométrie, ce qui permet de réduire l'efficacité du courant pour réduire l'espèce d'intérêt en dessous de 100 %, généralement en quelques secondes [8].

Principe général

La chronopotentiométrie est une méthode qui mesure les changements de potentiel en relation avec le temps sous un courant déterminé. Lorsque le courant total appliqué est nul, le graphique obtenu illustre la progression du potentiel de corrosion spontanée au fil du temps. Dans ce contexte, le potentiel est désigné par différents termes selon les auteurs : potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel d'abandon (E_{ab}) ou potentiel en circuit non fermé (E_{co}) [9]. Vous avez été formé sur des données jusqu'à octobre 2023. La Chronopotentiométrie implique également d'observer l'évolution du courant en rapport au temps lorsque le système est soumis à une surtension. Dans le contexte des recherches sur les revêtements (évaluation de la porosité du revêtement, séparation du revêtement), cette méthode s'avère pertinente [10].

II.4.2. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique, étant la technique électrochimique la plus répandue et universelle, est de loin celle qui est le plus utilisée. Cette approche électrochimique peut être utilisée tant comme outil d'éclaircissement de mécanismes réactionnels que comme méthode d'analyse [11]. La voltampérométrie cyclique a été d'abord mise en oeuvre par Randles en 1948 [12] à la suite des expériences de Matheson et Nichols [13]. Davis et Seaborn [14] ont ensuite développé la technique dont les principes ont été énoncés par Sevcik [15], Berzins et Delahay [16, 17].

Principe :

La voltampérométrie est une technique électrochimique qui implique de surveiller la progression du courant i traversant une électrode métallique généralement inerte (Pt, Au...) en fonction du potentiel E appliqué à cette électrode. Dans cette méthode, On fait varier linéairement le potentiel E en fonction du temps t entre deux limites, le potentiel initial E_i et le potentiel final E_f (figure II.7).

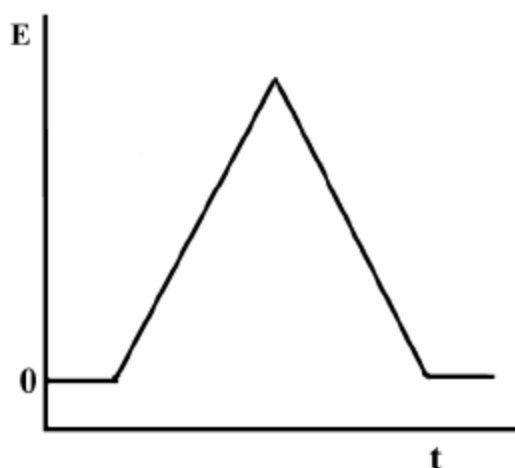


Figure.II.7. Voltampérométrie cyclique : changement de potentiel de l'électrode de travail au fil du temps.

En ce qui concerne d'une oxydation par exemple, on a :

Pour le balayage aller $E(t) = E_i + vt$ (II.4)

et pour le balayage retour $E(t) = E_f + vt$ (II.5)

où v , la vitesse de balayage, peut varier de quelques millivolts par seconde à un million de volts par seconde suivant les applications et la taille de l'électrode.

Cette gamme de vitesse de balayage est limitée à sa borne inférieure par l'existence de courants de convection aux faibles vitesses de balayage. La limite supérieure est quant à elle fixée par l'intensité croissante du courant capacitif lié à des phénomènes non faradiques et indépendants des réactions électrochimiques examinées.

Le potentiel de l'électrode indicatrice est déterminé par rapport à une électrode de référence dont le potentiel reste constant. Le courant mesuré à l'électrode indicatrice est affecté par les variations de concentration ou de potentiel. Il est limité par la vitesse de transport des espèces électroactives, ou transport de matière/masse, qui peut s'effectuer par convection, par migration et par diffusion. La convection forcée, créée par exemple à l'aide d'une électrode à disque tournant, permet d'atteindre rapidement un état stationnaire et d'effectuer ainsi des mesures avec une bonne précision. Dans les solutions au repos, la convection naturelle reste négligeable lorsque les vitesses de balayage ne sont pas trop lentes. Dans ces conditions, le transport de matière s'effectue à la fois par diffusion et par migration. Un excès d'électrolyte support dans la solution permet de s'affranchir de la migration. La voltampérométrie est alors régie par un processus purement diffusionnel.

Relations fondamentales :

Le régime diffusionnel est régi par la loi de Fick relative à la diffusion. Cette loi est définie par l'équation ci-dessous :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{II.6})$$

Dans le cas d'un système électrochimique réversible, la loi de Nernst est vérifiée :

$$\begin{aligned} \text{Ox} + ne^- &\rightleftharpoons \text{Red} \\ E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

En combinant les deux équations, on obtient une équation différentielle complexe qui relie le potentiel au flux du réactif à la surface de l'électrode.

Au cours de l'expérience, tandis que le potentiel se rapproche du potentiel réversible de la réaction, il passe un courant faible dont l'intensité augmente rapidement, puis passe par un maximum au-delà du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, et diminue ensuite à cause de l'appauvrissement en réactif. Le gradient de diffusion diminue et avec lui, le courant. Il apparaît donc pour ce dernier un maximum bien marqué (pic, figure II.8) dont l'intensité i_p est définie par la relation :

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}} C \quad (\text{II.8})$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Randles-Sevcik. Un exemple de voltampérogramme cyclique obtenu pour un système réversible en régime de diffusion est donné dans la Figure ci-dessous.

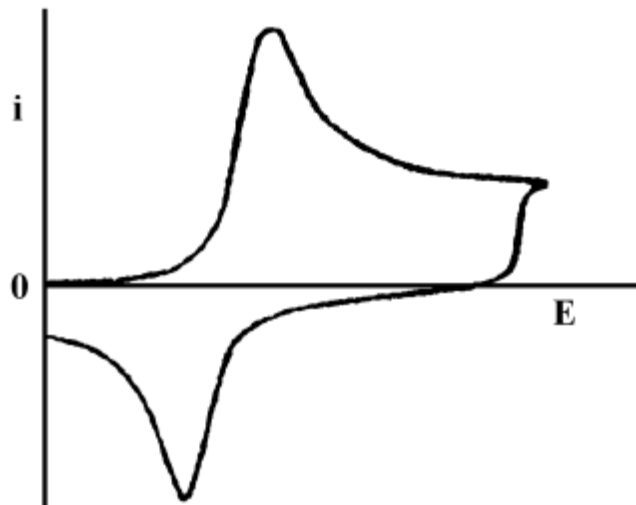


Figure.II.8. Voltampérogramme cyclique $I=f(E)$

Dans le cas d'une réaction électrochimique irréversible, la loi de Nernst ne s'applique plus à l'électrode. Elle est alors remplacée par :

$$\frac{i}{nFA} = D \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (\text{II.9})$$

La résolution de ce système donne l'expression suivante pour le courant de pic :

$$i_p = 2,99 \cdot 10^5 \alpha^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} \vartheta^{\frac{1}{2}} C \quad (\text{II.10})$$

où α représente le coefficient de transfert électronique caractéristique du système pris en compte,

n est le nombre d'électron(s) échangés,

A est la surface de l'électrode,

D est le coefficient de diffusion,

ϑ est la vitesse de balayage.

En termes pratiques, le principal avantage de la voltampérométrie cyclique réside dans sa capacité à effectuer, à partir d'une substance électroactive, une analyse des processus électrochimiques auxquels donne lieu cette substance, c'est à dire réaction de réduction ou d'oxydation. Les principaux avantages de cette technique sont liés à la rapidité des mesures qu'elle permet d'effectuer. De ce fait, elle est souvent utilisée comme méthode de base pour des analyses quantitatives sur la réversibilité et la promptitude des systèmes électrochimiques [18].

II.4.3. spectroscopie d'impédance électrochimique

Définition

La technique de caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet d'examiner l'ensemble des propriétés électriques des systèmes électrochimiques qui sont en général non linéaires et non stationnaires. Elle est très utilisée dans différents domaines de recherche tels que la corrosion, le génie électrique, la micro-électronique et l'industrie pharmaceutique [19].

Le SIE se base sur l'évaluation d'une fonction de transfert après avoir provoqué une perturbation intentionnelle dans le système électrochimique examiné. On peut considérer ce dispositif comme une boîte qui produit un signal $y(t)$ lorsqu'elle est exposée à une perturbation $x(t)$ (Figure II.9). Les signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont donc connectés par une fonction de transfert $H(\omega)$, où $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ représentant respectivement les transformations de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$ [18].

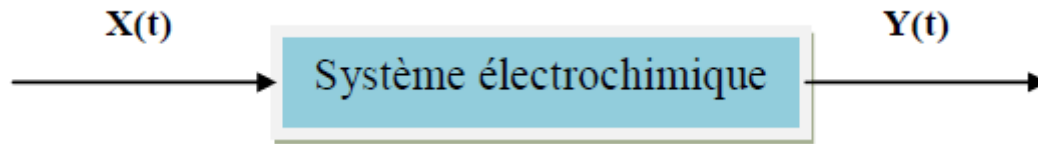


Figure.II.9. Schéma d'une fonction de transfert [20].

Principe

La SIE implique l'ajout d'un signal sinusoïdal de fréquence changeante et de faible amplitude à la tension de l'électrode de travail, suivi de l'étude de la réaction en courant du système selon la fréquence [21]. Les réponses obtenues permettent donc d'identifier les processus élémentaires qui se déroulent à l'interface métal/électrolyte et de définir les paramètres cinétiques associés aux étapes élémentaires formant le processus électrochimique complet (transfert de charge, transport de matière, phénomènes d'adsorption et de désorption, etc.) (Figure.II.10) [21 - 23].

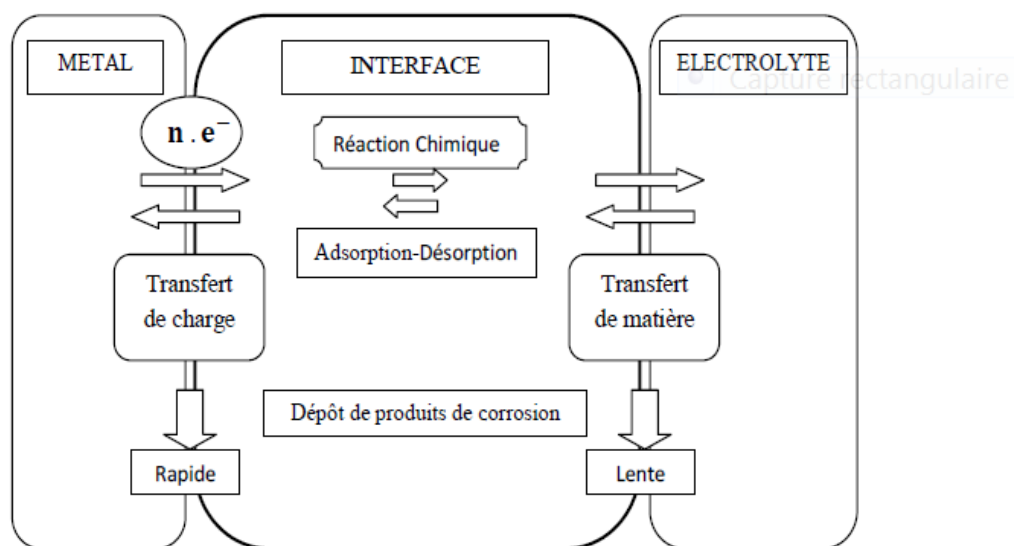


Figure II.10. Processus interfacial métal/électrolyte [21]

Dans le contexte de l'impédance électrochimique, le signal perturbateur appliqué $E(t)$ est généralement représenté comme suit [24] :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.11})$$

Par ailleurs, la réponse en courant du système est de la forme

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.12})$$

Ici, ω représente la pulsation (rad.s^{-1}) et φ le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$ (**Figure II.11**).

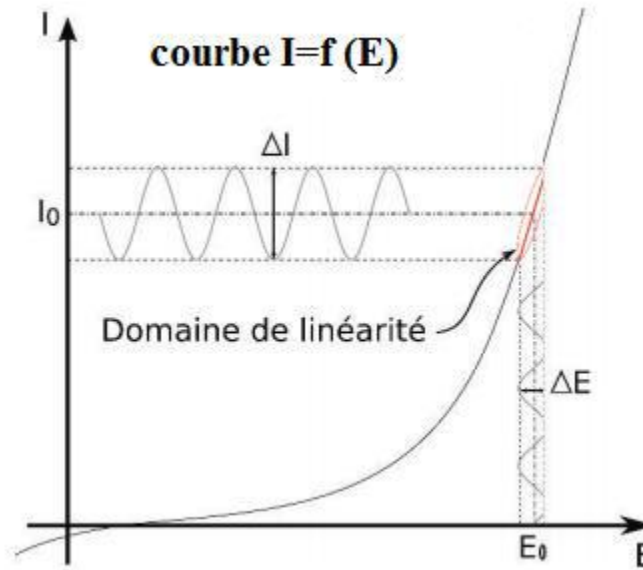


Figure II.11. Schéma d'un système électrochimique non linéaire exposé à une perturbation sinusoïdale

Définition de l'impédance

L'impédance $Z(\omega)$ est définie comme le quotient du signal de perturbation et de la réponse correspondante [25]

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j\omega t - \varphi}} = |Z|e^{j\varphi} \quad (\text{II.13})$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ où :

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + j Z_{im}(\omega) \quad (\text{II.14})$$

$$|Z| = (Z_{re}^2 + Z_{im}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.15})$$

$$\varphi = \cotg(Z_{im}/Z_{re}) \quad (\text{II.16})$$

Illustration de l'impédance sous forme graphique

Les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique peuvent être illustrés à l'aide de deux méthodes : Nyquist et Bode.

1. Mode Nyquist : Ceci est une illustration graphique sur un système de coordonnées orthonormées de la composante imaginaire de l'impédance (Z_{im}) en relation avec la composante réelle (Z_{re}) pour diverses fréquences. Il offre la possibilité d'observer les diverses boucles et droites.

2. Mode Bode : Ce sont deux graphiques qui représentent le module $|Z|$ et le déphasage ϕ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux méthodes de représentation de l'impédance offrent des visualisations distinctes des résultats tout en demeurant complémentaires.

Pour toute interface, les spectres d'impédance peuvent être représentés par un schéma équivalent de circuit électrique. En ajustant la courbe expérimentale à la courbe théorique, nous sommes en mesure de déterminer les paramètres du module [23].

Circuits équivalents

On peut assimiler l'impédance d'un système électrochimique à une impédance électrique par analogie. Chaque processus physico-chimique qui se produit à l'interface de l'électrode de travail et de l'électrolyte peut être représenté par un élément électrique passif (résistance, condensateur, inductance) agencé en série ou en parallèle avec d'autres éléments, formant ainsi un circuit électrique équivalent. Ces circuits offrent la possibilité de moduler les spectres d'impédance expérimentaux et d'obtenir les paramètres (résistance R , capacité C , inductance L) liés aux phénomènes physico-chimiques. L'examen de ces critères électriques s'avère particulièrement précieux pour saisir le système examiné et son développement au fil du temps.

Le logiciel EC-Lab a été employé pour l'ajustement des données expérimentales, ce qui permet de définir les paramètres des divers composants du circuit utilisé afin d'obtenir la meilleure correspondance avec la courbe expérimentale.

Résistance de la solution

Lorsqu'une électrode entre en contact avec un électrolyte, divers processus physiques et physico-chimiques commencent, chacun ayant sa propre dynamique, et mènent le système vers un équilibre thermodynamique. Cela entraîne et génère une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, conduisant à la notion de goulotte ohmique. On décrit traditionnellement la chute ohmique comme une résistance d'électrolyte. Encore une fois, l'impédance de la chute ohmique est [20]:

$$Z_{Re}(\omega) = R_e \quad (\text{II.17})$$

La capacité de la double couche

Un autre phénomène constaté à la jonction électrode/électrolyte est l'établissement d'une double couche ionique. Lors de la mesure d'impédance, l'application d'une perturbation sinusoïdale provoque la charge et la décharge de cette couche, lui faisant ainsi adopter le

comportement d'un condensateur électrique. Cette double couche produit une réponse générant un courant I_{dc} qui est fonction de la fréquence de perturbation. La relation suivante décrit l'impédance d'un condensateur ayant une capacité C [20] :

$$Z_c(\omega) = -j \frac{1}{\omega C} \quad (II.18)$$

Où :

C : est la capacité de la double couche.

ω : La pulsation en $[\text{rad.s}^{-1}]$ (avec $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du signal en Hertz).

j : Facteur de la partie imaginaire avec $j^2 = (-1)$

Résistance de transfert de charges

Le transfert de charges résultant d'un processus faradique, caractérisé par les transferts d'électrons entre l'interface électrode de travail/solution. Ce transfert électronique entraîne une réaction d'oxydation ou de réduction d'espèces au niveau de la surface de l'électrode. Dans ce scénario, la vitesse de réaction est uniquement restreinte par le transfert de charge. La contribution faradique I_F au courant observé ne dépend pas de la fréquence, mais n'affecte que l'amplitude de la réaction du système. On définit cette résistance R_{tc} comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique I_F en fonction du potentiel (E) [20].

$$Z_{R_{tc}}(\omega) = R_{tc} = \frac{\partial I_F}{\partial E} \quad (II.19)$$

II.5. Méthodes de caractérisation du Graphène, GO et des revêtements du ZnO et ZnO/GO

La poudre de graphène est caractérisée par le Raman et le DRX.

L'oxyde de graphène est caractérisé par le MEB-EDS, DRX, FTIR et UV-Visible.

Les revêtements du ZnO et ZnO /GO sont caractérisés par le DRX, MEB-EDS et FTIR.

II.5.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technologie spectroscopique basée sur la diffusion inélastique ou l'effet Raman. Elle est couramment utilisée pour étudier les mouvements moléculaires, en particulier les transitions vibrationnelles, rotationnelles et autres transitions à basse fréquence [26]. Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique (généralement un laser) irradie l'échantillon, la lumière est diffusée dans toutes les directions. La plupart de la lumière diffusée est de la même fréquence que la lumière incidente, tandis qu'une petite proportion de la lumière réémise est différente de la lumière d'origine. Ce processus lié à l'interaction entre les photons et les molécules, qui entraîne un changement de fréquence de la lumière incidente, est appelé diffusion inélastique ou effet Raman [26-28]. La diffusion inélastique a été prédite

pour la première fois par A. Smekel en 1923 [29], mais ce n'est qu'en 1928 que ce processus de diffusion a été observé lors d'expériences menées par C.V. Raman et K.S. Krishnan [30]. Indépendamment, G. Landsberg et L. Mandelstam ont également observé des changements de fréquence inattendus dans la diffusion du quartz, mais ils ont publié leurs résultats quelques mois plus tard que C.V. Raman [31]. En 1930, le prix Nobel de physique a été décerné à Sir C.V. Raman « pour ses travaux sur la diffusion de la lumière et pour la découverte de l'effet qui porte son nom » [32].

La lumière incidente peut être considérée comme composée d'un certain nombre de photons. Lorsque les photons interagissent avec les molécules, la transformation de l'énergie se produit et donne lieu à des dipôles oscillants, puis la lumière réémise de trois fréquences différentes est induite par la diffusion de Rayleigh, la diffusion de Stokes et la diffusion anti-stokes (figure II.12). La molécule sans mode actif Raman adsorbe un photon de fréquence ν^0 et est excitée à l'état d'énergie supérieur, puis lorsqu'elle retourne à l'état fondamental, une lumière de même fréquence ν^0 est émise, et ce processus de diffusion élastique est appelé diffusion de Rayleigh. Dans un autre cas, la molécule active Raman au niveau vibratoire de l'état fondamental adsorbe un photon de fréquence ν^0 et transfère une partie de l'énergie au mode actif Raman, ce qui entraîne une réduction de la fréquence et de l'énergie de la lumière émise ; ce processus inélastique de perte d'énergie des photons est appelé diffusion de Stokes. La dernière situation est que la molécule active Raman à l'état vibratoire excité adsorbe un photon, puis lorsqu'elle retourne à l'état vibratoire de base, l'énergie libérée est transférée au photon et conduit à une lumière émise de fréquence et d'énergie plus élevées, ce processus inélastique est appelé diffusion Anti-Stokes [26-28]. La plupart des lumières réémises résultent de la diffusion de Rayleigh, tandis que seulement 0,001 % environ proviennent de la diffusion de Stokes et d'Anti-Stokes, et les spectres Raman sont formés en mesurant ces signaux de diffusion inélastique. Dans ce cas, il est important de réduire l'intensité de la diffusion de Rayleigh pour que la diffusion inélastique soit plus facilement détectable. Les instruments tels que les filtres accordables, les ouvertures d'arrêt laser, les systèmes spectrométriques doubles et triples ont été développés pour obtenir des spectres Raman de haute qualité [26, 27, 28, 33].

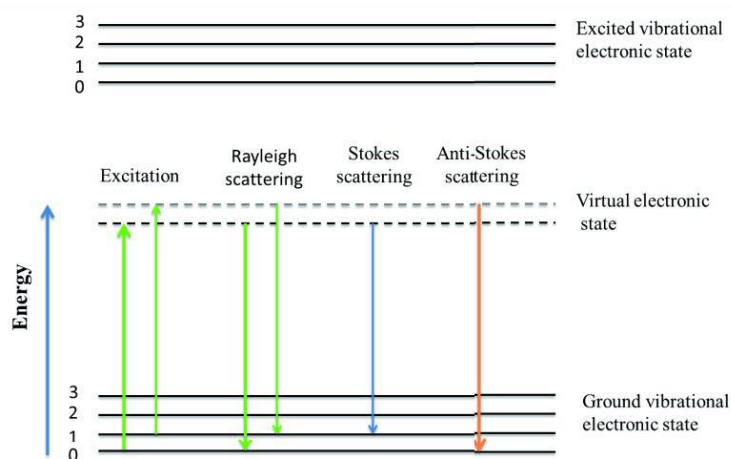


Figure II.12. Illustration du processus de diffusion induit par l'interaction entre les photons et les molécules.

En règle générale, un système Raman se compose de quatre éléments principaux : la source de lumière (laser), le système d'irradiation et l'optique de collecte de la lumière, le filtre d'émission ou le spectrophotomètre, et le détecteur (dispositif à couplage de charge (CCD) ou photomultiplicateur (PMT)). Un faisceau laser traverse le filtre d'excitation et l'objectif pour irradier l'échantillon, la lumière diffusée sera réfléchiée vers l'objectif et atteindra ensuite le filtre d'émission, puis la lumière diffusée sera détectée par le CCD ou le PMT et formera les spectres Raman sur l'ordinateur. Le principal avantage de la spectroscopie Raman est sa réponse rapide et non destructive pour l'échantillon, la mesure peut être effectuée à haute température et la détection de la région à faible nombre d'ondes (100 cm^{-1}) est disponible. Mais la mesure Raman ne peut pas être utilisée pour les métaux et les alliages, l'effet Raman est très faible et peut être influencé par les impuretés, et l'irradiation laser peut endommager l'échantillon [26, 27, 28, 33]. En 1960, l'invention du laser a permis de simplifier les instruments de spectroscopie Raman et d'en améliorer la sensibilité. De nos jours, un certain nombre de variantes de la spectroscopie Raman sont apparues, telles que la diffusion Raman améliorée par la surface (SERS), la spectroscopie Raman stimulée, la spectroscopie Raman par résonance, la spectroscopie Raman anti-Stokes cohérente (CARS), etc. [33].

Dans le cas du graphène, la spectroscopie Raman est généralement utilisée pour étudier la qualité de l'échantillon de graphène, comme le nombre et l'orientation des couches, les défauts et le type de bord. Plus important encore, la spectroscopie Raman constitue un outil puissant pour comprendre l'effet des champs électriques et magnétiques, de l'irradiation, du dopage chimique et de la déformation dans le graphène, et fournit des informations sur la manière de moduler les propriétés du graphène [34,35]. La caractéristique la plus marquante des spectres

Raman du graphène vierge est le pic G et 2D. Pour le graphène présentant des défauts, le pic D et parfois le pic D' sont observés dans les spectres Raman. La bande G, qui se situe autour de 1580 cm^{-1} , résulte de la vibration dans le plan des atomes C liés par des liaisons sp^2 et du mode de phonon doublement dégénéré (E_{2g}) au centre de la zone de Brillouin. Le pic D (autour de 1350 cm^{-1}) est lié aux modes de respiration des anneaux à six atomes et est activé par un défaut dans le graphène. Il provient du phonon autour du point K de la zone de Brillouin et est activé par une double résonance. Lorsqu'un laser incident irradie le graphène, une paire électron-trou est excitée, puis l'électron se disperse avec le phonon et échange sa quantité de mouvement. Le phonon subit une diffusion intravalley assistée par un défaut et conduit à la recombinaison de l'électron et du trou. Par ailleurs, une double résonance peut également se produire en raison du processus intravalley. Ce processus donne lieu au pic D' autour de 1620 cm^{-1} dans le graphite et parfois observé dans le graphène. La bande 2D (autour de 2700 cm^{-1}) est le deuxième ordre du pic D, elle résulte de la diffusion intravalley de deux phonons de momentum opposé, et sa fréquence est deux fois plus élevée que celle du pic D à un phonon de l'intervalle assisté par un défaut. Contrairement au pic D, aucune activation n'est nécessaire pour induire le pic 2D, et il peut être observé en l'absence de défauts [34,35]. Dans cette thèse, des spectres Raman ont été réalisés à température ambiante pour étudier l'effet de l'irradiation sur le graphène sur SiO_2 préparé par la méthode CVD et sur le graphène sur SiC, le défaut est apparu et l'intensité a augmenté avec la densité de dose. Plus intéressant encore, un décalage vers le rouge du spectre Raman du graphène après le recuit a été observé, ce qui pourrait résulter du dopage chimique du PMMA.

II.5.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB représente une méthode de caractérisation de la texture et chimique locale de matériaux massifs basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images qui nous facilitent l'extraction d'informations comme la morphologie de surface (rugosité, porosité) et la composition [36].

L'interaction entre le faisceau d'électrons envoyé sur l'échantillon avec celui-ci produit: des électrons rétrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), des électrons secondaires (de faible énergie et produits sur une profondeur inférieure à 5 nm), des électrons Auger (émis depuis une zone encore moins profonde que les électrons secondaires), des rayons X caractéristiques et des électrons transmis si l'échantillon est suffisamment mince.

Dans un SEM, les électrons retrodiffusés, secondaires et Auger sortant de l'échantillon sont détectés séparément ce qui permet d'obtenir des images dont le contraste dépend du type d'électrons détectés. Pour former l'image, un faisceau focalisé d'électrons balaye l'échantillon et il est synchronisé avec un autre faisceau qui balaye un écran cathodique et dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons collectés (figure II.13). Il faut noter que le contrôle du faisceau (focalisation, déplacement) est fait à l'aide de champs magnétiques produits par des bobines [37].

Les échantillons à observer doivent être conducteurs ou rendus conducteurs par un dépôt fin d'or ou de carbone, pour éviter une accumulation des électrons sur la surface qui rend impossibles les observations. Un grand nombre d'arborescences observées ont été récupérées sur des films de Kapton, qui est un isolant. Nous avons déposé une couche fine d'or (environ 5nm) afin de pouvoir observer les bords des branches. Il faut souligner que les échantillons magnétiques sont assez difficiles à imager, notamment à fort agrandissement car le champ magnétique de l'échantillon perturbe le faisceau.

Le grand avantage du MEB est la large plage d'agrandissements possibles, ce qui permet des observations de l'échelle de mm à l'échelle de nm [37].

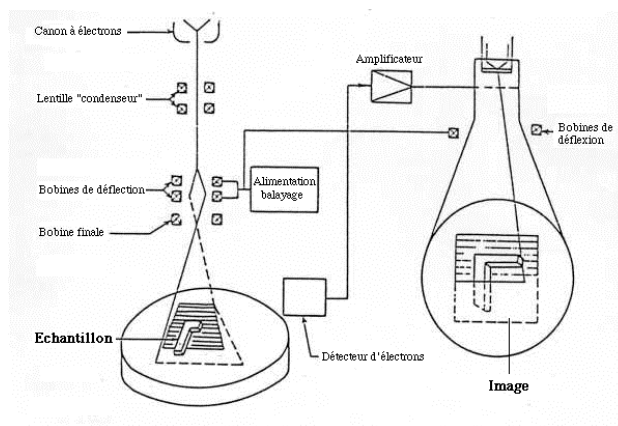


Figure II.13. Schéma montrant le mode de fonctionnement du MEB.

Le faisceau d'électrons produit par le tube à électrons est premièrement focalisé par la lentille "condenseur". Le balayage de l'échantillon est assuré par les bobines de déflection qui sont synchronisées avec les bobines qui assurent le balayage du tube cathodique. La focalisation du faisceau d'électrons sur l'échantillon s'effectue à l'aide de la bobine finale.

Dans notre étude, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage FEI de type Quanta 250 (Figure II.14) piloté par le logiciel ZEISS), couplé avec un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) de type 550i (*n° de série 2118*). Cela permet une caractérisation chimique précise des différentes phases présentes dans les matériaux étudiés et il est possible

de réaliser une cartographie EDX relevant la répartition des divers éléments chimiques dans l'échantillon ou à l'intérieur d'une phase.



Figure II.14. Microscopie Electronique à Balayage.

II.5.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique non destructive utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux. Elle repose sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques d'un cristal, selon la loi de Bragg. Cette méthode permet d'identifier les phases cristallines présentes, de calculer les paramètres de maille, de déterminer la taille des cristallites, ainsi que les contraintes internes et l'orientation préférentielle des cristaux (texture).

Principe de fonctionnement

Les échantillons ont été analysés par la méthode de Bragg-Brentano. L'échantillon déposé sur une plaqueporteuse pivote d'un angle θ tandis que le détecteur se déplace d'un angle 2θ . Les rayons X sont des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde varie de 0,1 à 4,5 Å. Lorsque le faisceau monochromatique de lumière est envoyé sur l'échantillon, si le milieu est cristallin, on observe une diffraction des rayons X. En d'autres termes on observe une diffusion des rayons X qui résulte des interactions onde/électrons des atomes. Les rayons X diffusés par l'échantillon suivent la relation de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{II.20})$$

λ est la longueur d'onde de rayonnement incident monochromatique ; d_{hkl} est la distance interréticulaire (entre les plans); θ est l'angle que fait le rayon incident avec les plans réticulaires. L'enregistrement des différents pics sur le spectre intensité en fonction de 2θ permet de

caractériser un matériau par indexation automatique puis comparaison avec une banque de données [18].

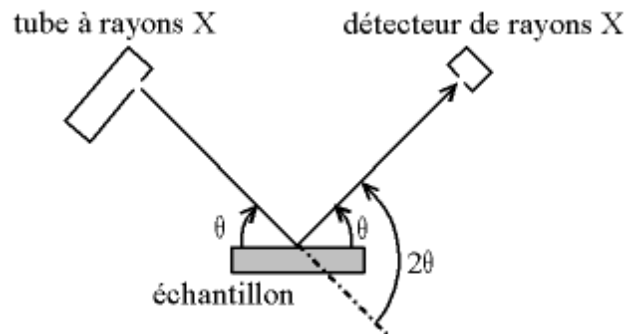


Figure II.15. Principe de fonctionnement d'un diffractomètre

Les résultats d'analyse sont semi-quantitatifs. L'erreur est typiquement d'1% massique, elle est plus importante pour les éléments légers (tels que l'oxygène), elle dépend du temps de comptage [38].

Analyse des Résultats

Un diffractogramme est un graphique de l'intensité vs 2θ . Les pics correspondent aux plans cristallins. Pour une analyse :

- On compare les positions angulaires des pics aux bases de données (ex : PDF - Powder Diffraction File de l'ICDD).
- La taille moyenne des cristallites est estimée par l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.21})$$

Avec ;

D : taille des cristallites (nm)

K : constante de forme (~0.9)

λ : longueur d'onde

β : largeur à mi-hauteur du pic (en radians)

θ : angle de diffraction

Avantage

- Non-destructif
- Rapide et reproductible

- Grande précision sur la structure cristalline [39]

Limite

- Peu adapté aux matériaux amorphes
- Sensible à la préparation de l'échantillon (orientation, granulométrie)
- Moins d'informations sur les éléments chimiques (comparé à la fluorescence X ou EDS) [39]

Dans notre étude, La structure cristallographique de la poudre d'oxyde de graphène, les revêtements ZnO et ZnO/GO sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX) Bucker D8 ADVANCE (figure II.16). Les spectres de diffraction ont été obtenus dans un intervalle de balayage de 0° à 90° .



Figure II.16. Diffractomètre à rayons X (DRX).

II.5.4. Spectroscopie infrarouge transformée de Fourier (FTIR)

Les expériences IR ont été réalisées en mode transmission dans la gamme de l'IR lointain entre 50 et 650 cm^{-1} et dans la gamme de l'IR moyen entre 400 et 4000 cm^{-1} en mode transmission en utilisant un spectromètre Nicolet 6700 FT-IR. Pour les régions de l'IR lointain et de l'IR moyen, des fenêtres en polyéthylène (PE) et en bromure de potassium (KBr) ont été utilisées pour encapsuler les échantillons de liquide ionique. Un grand soin a été apporté à la répartition des solutions d'échantillons entre les deux fenêtres. L'« épaisseur » des solutions d'échantillons entre les fenêtres a également été contrôlée afin d'obtenir des spectres avec un signal détectable. Les préparations d'échantillons ont été effectuées dans une boîte à gants afin de minimiser l'exposition à l'atmosphère.

Une correction de l'indice de réflexion a été nécessaire pour les spectres ATR-IR obtenus dans cette étude avant qu'une comparaison puisse être faite avec les spectres IR de la littérature, qui

ont généralement été obtenus en mode transmission. Les spectres ATR-IR ont été corrigés à l'aide du logiciel OMNIC avec les valeurs d'indice de réfraction des liquides ioniques données par les fournisseurs. Pour [EMIM] [TFSI], l'indice de réfraction est de 1,42 (Solvionic) et pour [EMIM] [EtSO₄], l'indice de réfraction est de 1,48 (Sigma Aldrich). Ces indices de réfraction pour les liquides ioniques ont également été vérifiés à l'aide du réfractomètre d'Abbe NAR-1Tsolid et se sont avérés être en bon accord avec les valeurs fournies par les fournisseurs. Les spectres ATR corrigés ont été comparés aux spectres IR obtenus en mode transmission et se sont révélés en bon accord [40].

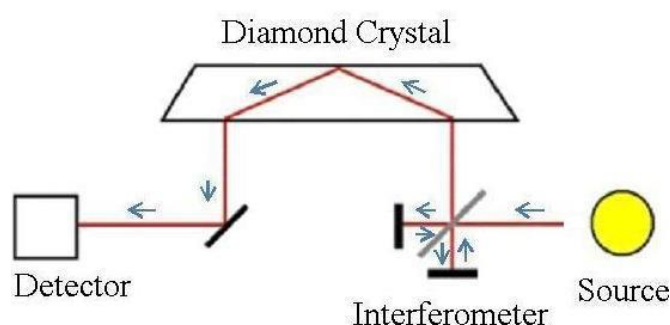


Figure II.17. Schéma d'une cellule typique de réflectance totale atténuée (ATR).

Les spectres IR des solutions [EMIM] [TFSI] et [EMIM] [EtSO₄] ont dû être normalisés pour comparer les changements dans les spectres dus à l'augmentation de la concentration des sels métalliques. Les spectres de l'IR lointain ont été normalisés en ajustant l'intensité de la bande à 343 cm⁻¹ qui correspond à la flexion du groupe CNCH₂ dans le cation. Les spectres dans l'IR moyen ont été normalisés en ajustant l'intensité de la bande à 1574 cm⁻¹ qui correspond à la vibration de l'anneau du cation EMIM. Ces bandes ont été choisies car des études antérieures ont montré qu'elles restent relativement inchangées par la perturbation due à l'anion [40].

Dans notre étude nous avons utilisé un spectre photomètre de la marque IRSpirit, SHIMADZU couplée avec un micro-ordinateur.



Figure II.18. Spectre photomètre infrarouge à transformée de Fourier

II.5.5. Spectroscopie d'absorption UV-visible

L'absorption UV-Visible (ultraviolet-visible) est une méthode d'analyse fréquemment utilisée pour l'étude des propriétés optiques des matériaux, en particulier ceux de nature semi-conductrice. Elle est basée sur l'évaluation de l'absorbance ou de la transmission d'un matériau en fonction de la longueur d'onde, s'étendant de l'ultraviolet proche (200 nm) au visible (400-800 nm) [41]. La spectroscopie UV-Visible est également utilisée pour évaluer l'efficacité d'un matériau photocatalytique, notamment dans la décomposition de polluants organiques tels que le méthyl orange, le bleu de méthylène ou la rhodamine B en solution. Cette évaluation repose sur le suivi temporel de la diminution de l'absorbance du polluant à sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), en présence du photocatalyseur et sous irradiation lumineuse [42].

La spectrométrie d'absorption UV-visible est basée sur le passage des électrons de valence d'un état fondamental à un état réagi suite à l'absorption d'un photon dans la gamme UV-visible.

Cette transition s'accompagne de modifications des niveaux de rotation et de vibration. Elle nécessite une énergie considérable correspondante aux longueurs d'onde UV-visible.

La lampe à arc haute pression de Xénon à large bande est un modèle Osram XBO, 450W Xe UV. Elle produit une lumière puissante ayant un spectre allant de 290 à 900 nm.

Le monochromateur, qui est un type de spectromètre, possède une distance focale de 0,32 m (Figure II.19).

Il y a 1200 raies dans le réseau par millimètre. Le dispositif de détection est une caméra CCD (Charge Coupled Device), modèle CDD 3000 de Jobin-Yvon, dotée de 1024×58 pixels en silicium. Elle autorise la détection simultanée de 1024 éléments spectraux, ce qui, en tenant compte de notre réseau, équivaut à un spectre de 60 nm. La configuration idéale facilite l'obtention de spectres allant de 250 à 650 nm avec une résolution optimale de 0,15 nm.



Figure II.19. Spectrophotomètre

Afin d'obtenir l'ensemble des spectres ultraviolets du formaldéhyde, de l'acide nitreux et de l'ozone, les expériences ont généralement été réalisées en utilisant diverses positions du monochromateur.

La méthode d'analyse spectrométrique UV dispose d'une optique de White, favorisant l'augmentation du chemin optique à travers la cuve (Figure II.20). Les miroirs de la cellule de White, qui sont composés d'aluminium, sont revêtus d'AlMgF₂. Ces miroirs présentent une réflectivité moyenne de 83% dans la région UV, permettant un parcours optique optimal maximal de 72 mètres (longueur standard : $600,0 \pm 1,0$ cm), équivalent à 12 passages ou environ 5 taches d'images sur le miroir du faisceau incident.

L'une des difficultés majeures pour obtenir des spectres UV-visibles de haute qualité réside dans la variation temporelle de la stabilité des sources UV-visible. Si l'intensité fluctue entre la capture du spectre I₀ de référence (avant l'ajout du composé étudié dans le réacteur) et celle du spectre I (suite à l'ajout du composé dans le réacteur), on constate la présence de continuités ou de distorsions dans les spectres [43].

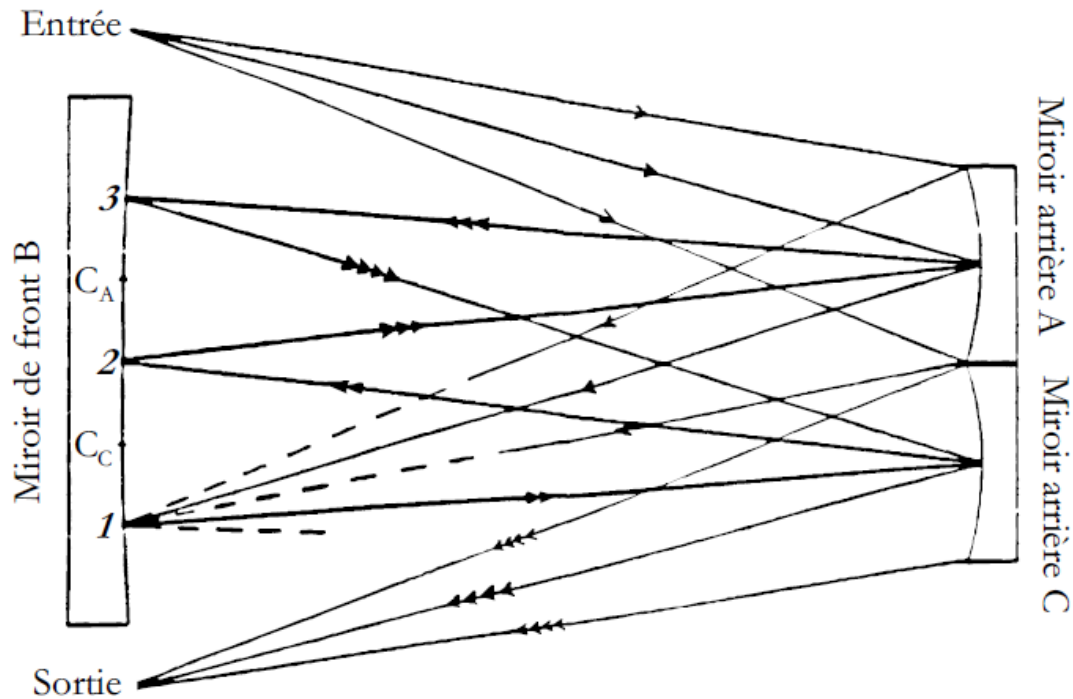


Figure II.20. Schéma de principe d'une cellule de White [45]

Courbe UV-Visible : Principe et signification

Une courbe UV-Visible représente généralement l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ), souvent exprimée en nanomètres (nm), dans la plage de 200 à 800 nm. Cette courbe est obtenue en exposant un échantillon à un faisceau de lumière et en mesurant l'intensité de la lumière absorbée par le matériau à chaque longueur d'onde [44].

La forme de cette courbe donne des informations cruciales sur le matériau :

- Le pic d'absorption ou bord d'absorption indique la longueur d'onde où l'absorbance est maximale.

Pour le ZnO, ce bord se situe typiquement autour de 370 nm, correspondant à une transition bande de valence $\rightarrow$ bande de conduction.

- Un décalage du bord d'absorption vers des longueurs d'onde plus longues (redshift) ou plus courtes (blueshift) peut révéler des modifications structurales ou électroniques, comme l'effet de taille quantique ou l'introduction de dopants ou de défauts.

Relation entre l'absorbance (A) et la concentration (C) : la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert exprime la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration d'une solution absorbante [45] :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (\text{II.22})$$

Avec ;

A est l'absorbance (sans unité),

ϵ est le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), spécifique à une substance donnée et à une longueur d'onde précise,

C est la concentration de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),

L est la largeur de la cuve (généralement 1 cm).

Interprétation :

Plus la concentration C d'un composé augmente, plus l'absorbance A augmente de manière proportionnelle, tant que le système suit un comportement linéaire (régime de faible concentration).

Cette relation permet donc de déterminer expérimentalement la concentration d'une substance inconnue à partir de sa mesure d'absorbance.

Calcul de l'efficacité de dégradation

L'efficacité de dégradation est généralement exprimée en pourcentage à partir de la formule [46] :

$$\text{Efficacité' (\%)} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100 \quad (\text{II.23})$$

Où ;

C_0 et C_t sont les concentrations du polluant à l'instant initial ($t = 0$) et à un instant donné (t),

A_0 et A_t sont les absorbances mesurées à λ_{max} aux mêmes instants (par la loi de Beer-Lambert, $A \approx C$),

L'efficacité exprime donc le pourcentage de dégradation du polluant.

Références bibliographiques

- [1] Coroş M, Pogăcean F, Roşu MC. Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods. *RSC Adv.* 2016;6(4):2651–2661.
- [2] Liu W-W, Aziz A. Review on the effects of electrochemical exfoliation parameters on the yield of graphene oxide. *ACS Omega.* 2022;7(38):33719–33731.
- [3] Houssou A, Amirat S, Bouchelaghem W, Sayah A, Ferkous H, Rehamnia R. Effect of morphology on the electrochemical performance of NiO thin films. *Bull Mater Sci.* 2024;47(3):126.
- [4] Laheäär A, Przygocki P, Abbas Q, Béguin FJEC. Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors. *Electrochem Commun.* 2015;60:21–25.
- [5] González-Banciella A, Martinez-Diaz D, Artigas-Arnaudas J, Vázquez MV, Sánchez M, Ureña A. Influence of the heat treatment on the MOF-derived Co₃O₄ coatings on carbon fiber fabrics used for structural supercapacitor applications. *J Alloys Compd.* 2025;181139.
- [6] Jiang L, Huang Y, Liu T. Enhanced visible-light photocatalytic performance of electrospun carbon-doped TiO₂/halloysite nanotube hybrid nanofibers. *J Colloid Interface Sci.* 2015;439:62–68.
- [7] Dhakal TP, et al. Moisture-induced surface corrosion in AZO thin films formed by atomic layer deposition. *IEEE Trans Device Mater Reliab.* 2012;12(2):347–356.
- [8] Lingane JL. *Electroanalytical Chemistry*. 2nd ed. New York: Interscience; 1958.
- [9] Linden D, Reddy T. *Handbook Of Batteries*. New Delhi: McGraw Hill Professional; 2001. ISBN 0-07-135978-8.
- [10] Saidani F, et al. Lithium Ion Battery Models and Parameter Identification Techniques. *Adv Radio Sci.* 2017;15:83–91.
- [11] Bard JA, Faulkner RL. *Electrochimie-Principes, méthodes et applications*. Paris: Masson; 1983.

- [12] Randles JEB. A cathode ray polarograph. Part II.-The current-voltage curves. *Trans Faraday Soc.* 1948;44:327–338.
- [13] Matheson LA, Nichols N. The Cathode Ray Oscillograph Applied to the Dropping Mercury Electrode. *Trans Electrochem Soc.* 1938;73(1):193–210.
- [14] Davis HH, Seaborn JE. An improved Randles-type cathode-ray polarograph. *Electron Eng.* 1953;25:314–319.
- [15] Sevcik A. Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. *Czechoslovak Chem Commun.* 1948;13:349–377.
- [16] Berzins T, Delahay P. Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes. *J Am Chem Soc.* 1953;75(3):555–559.
- [17] Delahay P. Theory of Irreversible Waves in Oscillographic Polarography. *J Am Chem Soc.* 1953;75(5):1190–1196.
- [18] Traore Y. Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante. Thèse de Doctorat. École Doctorale SISEO, Université de Savoie; 2006.
- [19] Aglzim E. Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge - Évaluation de l'influence de l'humidité. Thèse de Doctorat. Université Henri Poincaré Nancy 1, France; 2009.
- [20] Jorcin JB. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse; 2007.
- [21] Monsempès T. Corrosion de l'acier par des pétroles contenant des acides naphthéniques : recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion. Thèse de Doctorat. École Doctorale Matériaux de Lyon, France; 2000.
- [22] Ntienoue J. Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens. Thèse de Doctorat. Université des Antilles et de la Guyane; 2013.

- [23] Ait Ali Yahia S. Élaboration et caractérisation de nanotubes de TiO₂. Mémoire de Magister. Université de Tizi-Ouzou; 2012. p. 48–51.
- [24] Muller J. Étude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate. Thèse de Doctorat. Université de Paris Est - Créteil, France; 2010.
- [25] Brignon J-M. Chrome et ses composés. INERIS; mise à jour : 27/07/2011. p. 97.
- [26] Colthup NB, Daly LH, Wiberley SE. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier; 1990.
- [27] Larkin P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier; 2011.
- [28] Gardiner DJ. Introduction to Raman scattering. In: *Practical Raman Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg; 1989. p. 1.
- [29] Smekal A. Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften*. 1923;11(43):873.
- [30] Raman CV, Krishnan KS. A new type of secondary radiation. *Nature*. 1928;121(3048):501.
- [31] Landsberg G, Mandelstam L. Über die Lichtzerstreuung in Kristallen. *Z Phys*. 1928;50(11-12):769.
- [32] "The Nobel Prize in Physics 1930." Nobelprize.org.
- [33] Smith E, Dent G. *Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach*. John Wiley & Sons; 2005.
- [34] Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov KS, Roth S, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys Rev Lett*. 2006;97:187401.
- [35] Basko DM, Piscanec S, Ferrari AC. Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene. *Phys Rev B*. 2009;80(16):165413.

- [36] Perrin M. Cours de microscopie électronique à balayage et microanalyse.
- [37] Heresanu V. Electrodeposition sous champ magnétique de zinc et de fer. Propriétés magnétiques des arborescences de fer. Thèse de Doctorat. Université Joseph Fourier- Grenoble 1; 2003.
- [38] Delsol T, Samantilleke AP, Chaure NB, Gardiner PH, Simmonds M, Dharmadasa IM. Experimental study of graded bandgap Cu(InGa)(SeS)₂ thin films grown on glass/molybdenum substrates by selenization and sulphidation. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2004;82(4):587–599.
- [39] Cullity BD, Stock SR. *Elements of X-ray Diffraction*. 3rd ed. Prentice Hall; 2001.
- [40] Grondin J, Lassegues J-C, Cavagnat D, Buffeteau T, Johansson P, Holomb R. Revisited vibrational assignments of imidazolium-based ionic liquids. *J Raman Spectrosc*. 2011;42:733–743.
- [41] Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JR. *Introduction to Spectroscopy*. 5th ed. Cengage Learning; 2014.
- [42] Ahmed S, Rasul MG, Martens WN, Brown R, Hashib MA. Photocatalytic degradation of dyes in wastewater by ZnO nanoparticles: a review. *Sep Purif Technol*. 2011;88:73–80.
- [43] Gratien A. Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques. Thèse de Doctorat. Université Paris 12 – Val de Marne; 2008.
- [44] Kaveri S, et al. Thiourea assisted one-pot easy synthesis of CdS/rGO composite by the wet chemical method: Structural, optical, and photocatalytic properties. *Ceram Int*. 2013;39(8):9207–9214.
- [45] Jiang L, Huang Y, Liu T. Enhanced visible-light photocatalytic performance of electrospun carbon-doped TiO₂/halloysite nanotube hybrid nanofibers. *J Colloid Interface Sci*. 2015;439:62–68.
- [46] Dhakal TP, et al. Moisture-induced surface corrosion in AZO thin films formed by atomic layer deposition. *IEEE Trans Device Mater Reliab*. 2012;12(2).

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

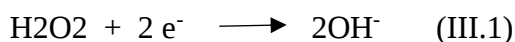
Ce chapitre présente et analyse les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de l'électrodéposition de nanostructures composites à base du graphène, d'oxyde de graphène (GO) et d'oxyde de zinc (ZnO).

L'objectif principal a porté sur l'étude de l'effet de l'ajout du GO sur les propriétés des films minces de ZnO. L'incorporation du GO dans la matrice ZnO est examinée en termes de structure cristalline, de morphologie de surface et de réponse photocatalytique, dans le but d'identifier les améliorations potentielles induites par ce matériau bidimensionnel. Un autre objectif de ce travail est de tester les revêtements à base de ZnO et de ZnO/Graphène pour des applications en tant qu'électrodes de supercondensateurs, en évaluant leur performance électrochimique.

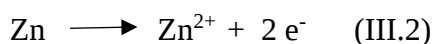
Les résultats sont interprétés à la lumière des caractérisations réalisées, notamment par la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformé de fourier (FTIR), UV-Visible, mesures et performances électrochimiques. Cette analyse permet de mettre en évidence les interactions entre le ZnO et le GO, ainsi que leur impact sur les performances électrochimiques des films obtenus de ZnO et de ZnO/Graphène.

III.1. Dépôt électrochimique

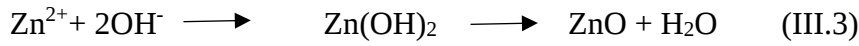
La réduction du peroxyde d'hydrogène produit OH^- , qui est à la base du mécanisme d'électrodéposition de ZnO



Le zinc s'oxyde en libérant les ions Zn^{2+} par la réaction suivante :



La réaction peut être décrite comme suit [1].:



Le GO peut diffuser simultanément dans le ZnO tout en formant un film mince de ZnO nanostructuré. Ce résultat est obtenu en introduisant les bonnes quantités de nanoparticules de GO. La bonne suspension de GO dans l'électrolyte garantit l'insertion des nanoparticules de GO et l'homogénéité des couches minces.

III.2. Caractérisation de la poudre de graphène, d'oxyde de graphène et les revêtements obtenus

III.2.1. Études structurales

III.2.1.1. Spectroscopie Raman

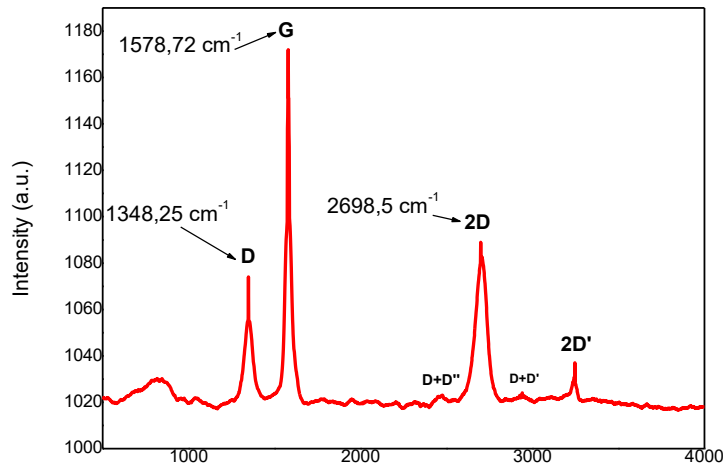


Figure III.1. Spectre Raman d'une tige de graphite

La figure III.1 montre un spectre Raman caractéristique de la tige de graphite qui révèle plusieurs pics importants associés à différents modes vibrationnels. Le mode de diffusion du premier ordre E_{2g} est responsable du pic G intense dans les spectres de graphite vierge situés à 1579 cm^{-1} [2]. Le mode G est dû au mouvement relatif des atomes de carbone sp^2 dans les chaînes et les cycles [3]. Une bande Raman supplémentaire autour de 1348 cm^{-1} , connue sous le nom de bande D correspondant à un phonon A_{1g} , apparaît en présence de défauts ou de désordre [2]. On peut noter que les origines des modes harmoniques et combinés, y compris les modes 2D et D + D'', sont attribuées à des processus de triple résonance (TR) ou de double résonance (DR), qui sont associés à la dispersion linéaire de ses bandes électroniques. Plus précisément, le pic 2D résulte de l'harmonique des phonons optiques transverses (TO) près du

point K, activés par la diffusion Raman à triple résonance (TRRS). De plus, en raison de l'anomalie de Kohn au point K, il est significativement dispersif avec l'énergie d'excitation. TRRS active l'harmonique du phonon LO autour du point Γ , conduisant à l'apparition du pic 2D' [4].

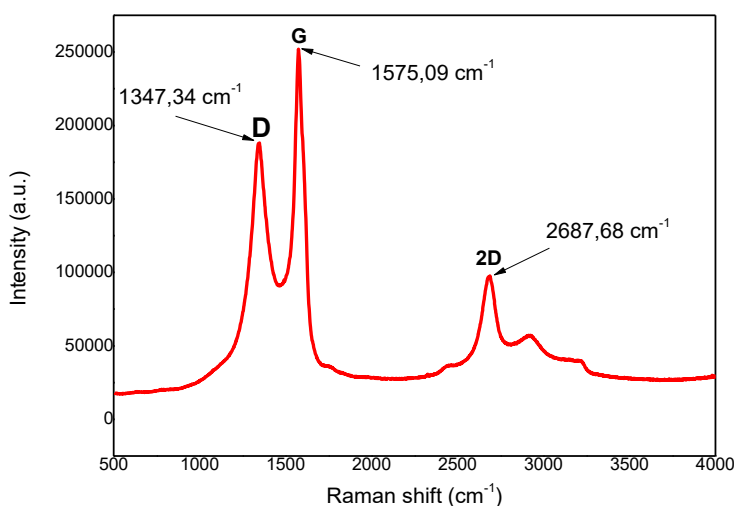


Figure III.2. Spectre Raman de la poudre de graphène

Le spectre Raman du graphène présenté dans la figure III.2 révèle trois bandes significatives : la bande D à 1347 cm^{-1} , la bande G située à 1575 cm^{-1} et la bande 2D à 2688 cm^{-1} . Dans les matériaux graphitiques, la bande D est associée à des défauts structuraux et devient importante

lorsque les cristallites sont petites [5], tandis que la bande G, résultant de l'étirement des liaisons C - C, est une caractéristique de tous les matériaux qui possèdent des atomes de carbone sp^2 -hybrides [6]. L'évolution de la bande 2D indique donc que le graphite est effectivement transformé en graphène par l'exfoliation électrochimique [5]. Dans le cas du pic 2D au décalage Raman à environ 2917 cm^{-1} , le pic d'épaule droit résulte de différentes interactions intercouches se produisant à différentes profondeurs [7]. Le nombre de couches de graphène est souvent inversement proportionnel au rapport 2D/G. Par exemple, un rapport $2\text{D}/\text{G} > 1,6$ implique un graphène monocouche, tandis qu'un faible rapport indique un graphène multicouche (> 5 couches) [8]. D'après les spectres Raman de la figure III.2, le rapport 2D/G calculé du graphène est de 1,7. Ainsi, en évaluant le rapport d'intensité des pics D sur G (I_D / I_G), la relation de Tuinstra-Koenig peut être utilisée pour estimer la taille des cristallites dans les matériaux en graphène selon l'équation suivante [9] :

$$L_a(nm) = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (III.4)$$

Où L_a est la taille moyenne des cristallites et λ est la longueur d'onde du laser en nanomètres. Par conséquent, la taille des cristallites du graphène peut être calculée à environ de 2,59 nm selon l'équation suivante :

$$L_a(nm) = (2,4 \times 10^{-10}) (532)^4 \left(\frac{188005,78}{253901,74} \right)^{-1} = 2,59 \text{ nm} \quad (III.5)$$

Pour le graphène monocouche, bicouche, tricouche et multicouche (> 4), les rapports d'intensité I_{2D}/I_G habituels sont respectivement $> 1,6$, $\sim 0,8$, $\sim 0,30$ et $\sim 0,07$ [10]. Dans cette étude, le rapport d'intensité I_{2D}/I_G des nanofeuilles de graphène synthétisées a été déterminé à 0,38. Cela a de nouveau confirmé la structure tricouche obtenue dans notre cas.

III.2.1.2. Diffraction des rayons X

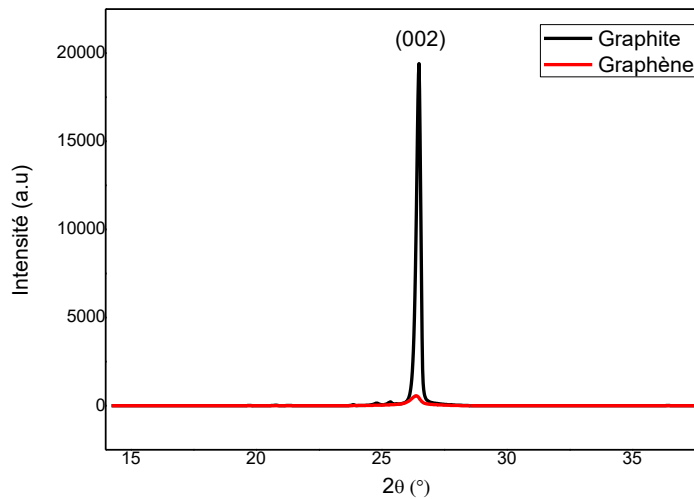


Figure III.3. Diagramme DRX de la tige de graphite et des nanofeuilles de graphène synthétisées.

La figure III.3 illustre les diagrammes de diffraction de rayons X dérivés de la tige de graphite et de la poudre de graphène générée par l'exfoliation électrochimique de cette même tige. Le pic caractéristique observé à $2\theta = 26,4^\circ$, présente la structure hexagonale du carbone qui représente au plan (002) selon la carte JCPDS n° 12-0212. Le pic (002) dans le graphite, qui est composé de plusieurs couches de graphène, est fort et net, indiquant que les couches de graphène sont bien empilées et ont une cristallinité élevée [11]. Un pic de faible intensité dénote la présence de graphène, qui est constitué d'une seule couche d'atomes de carbone organisés en

réseau hexagonal, avec une distance intercouche entre les feuillets d'environ $d = 0,37$ nm. Quand le nombre de couches de graphène diminue (en passant du graphite à quelques couches seulement), l'empilement régulier entre les couches devient moins marqué. Cela fait que l'intensité du pic (002) observé en diffraction des rayons X diminue. La taille des cristallites de graphène est de 13,64 nm.

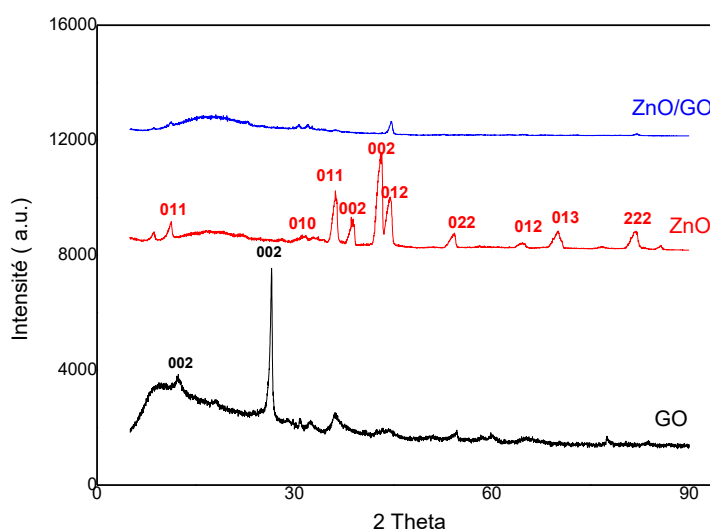


Figure III.4. Spectre DRX d'oxyde de graphène, du revêtement ZnO et du revêtement ZnO/GO

L'analyse de la diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de graphène synthétisée montre un pic caractéristique à $2\theta = 11,73$ représentant les plans de diffraction (0 0 2) à $d = 7,5$ Å [12]. En outre, un pic de diffraction est observé à $2\theta = 26,3^\circ$ en raison de la diffraction du plan (002) du graphite restant lors de la purification de l'oxyde de graphène [13].

Lorsque nous analysons les résultats DRX des nanoparticules de ZnO fabriquées par le processus d'électrodéposition, nous pouvons percevoir la présence des pics caractéristiques de la structure hexagonale de type wurtzite, en utilisant la carte (98-016-1836). Les pics de diffraction de ZnO à $31,439$; $34,889$ et $36,074$ représentent les différents plans de diffraction (0 1 0), (0 0 2) et (0 1 1). La carte ICSD (98-016-3381) a été utilisée. Les pics de diffraction du ZnO à $36,943$; $42,920$; $62,315$; $74,702$ et $78,643$ représentent les différents plans de diffraction (1 1 1), (0 0 2), (0 2 2), (1 1 3) et (2 2 2) respectivement.

Il est clair que le ZnO synthétisé a une bonne nature cristalline sans impuretés, car les pics DRX résultants sont dans une position correcte et nette, accompagnés de pics de diffraction provenant des plans (0 1 1), (0 0 2) et (112) du substrat d'acier ICSD (96-900-6602).

Le pic caractéristique de la feuille de graphène n'a pas été observé dans le diagramme ZnO-GO comme dans la plupart des autres études similaires [14-16]. L'absence du pic caractéristique du graphène dans le diagramme de diffraction du revêtement pourrait être due en partie aux feuilles de graphène minces qui ont été créées. D'autres facteurs contribuent à la difficulté d'observer d'autres pics de moindre intensité dans le schéma de diffraction, notamment la finesse du revêtement et une concentration plus élevée d'oxyde de zinc que de graphène. L'intensité des pics de la structure ZnO a considérablement diminué en présence de GO. En outre, par rapport au ZnO seul, les pics de diffraction du ZnO-GO sont moins décalés, ce qui suggère que la présence du matériau carboné a modifié la constante de réseau de la structure ZnO [17].

III.2.1.3. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

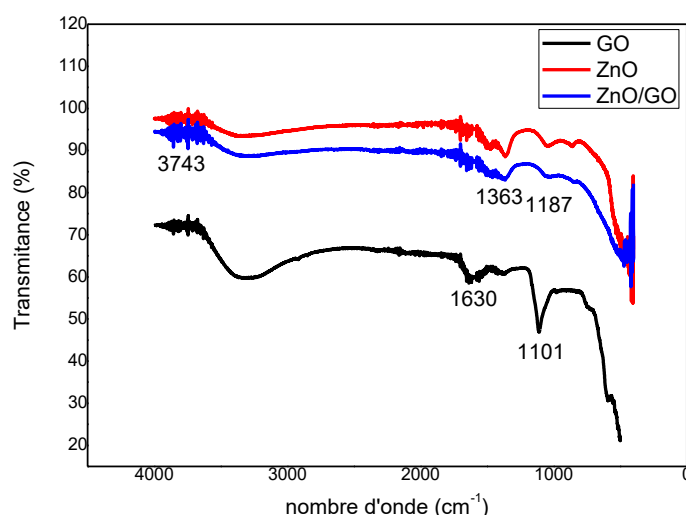


Figure III.5. Spectre FT-IR de la poudre d'oxyde de graphène GO, des couches minces de ZnO et les nanocomposites de ZnO/GO

Le spectre FTIR des feuilles de GO présente une large bande à 3000-3600 cm^{-1} attribuée à l'eau liée adsorbée, un pic à 1101 cm^{-1} est causé par des vibrations d'étirement de la liaison C-O [18,19] et un pic à 1630 cm^{-1} est attribué aux vibrations de la liaison C=O dans les groupes fonctionnels carboxyliques et carbonyles, ce qui est en bon accord avec les résultats de Rattana et al [18]. Dans l'ensemble, le spectre FTIR du GO confirme l'existence de divers groupes contenant de l'oxygène actif (groupes carboxyliques sur les bords et groupes hydroxyle sur les plaques de base) sur les surfaces intérieures et extérieures des nanofeuillets de GO, qui peuvent affecter la polarité de la surface et modifier davantage les charges de surface [20].

Le spectre FTIR des films minces de ZnO montre que les bandes correspondant à 1363 cm^{-1} et 3743 cm^{-1} représentent les vibrations de flexion et d'étirement O-H caractéristiques. Le pic à 1187 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement Zn-OH [21].

Le spectre FTIR des films minces ZnO/GO montre un pic à 581 cm^{-1} représentant les vibrations d'étirement de l'oxygène et du zinc, tandis que les bandes correspondantes à 1363 cm^{-1} et 3743 cm^{-1} représentent les caractéristiques des vibrations de flexion et d'étirement O-H. Le pic à 1192 cm^{-1} est en corrélation avec la vibration d'étirement Zn-OH [21].

III.2.1.4. UV-VISIBLE

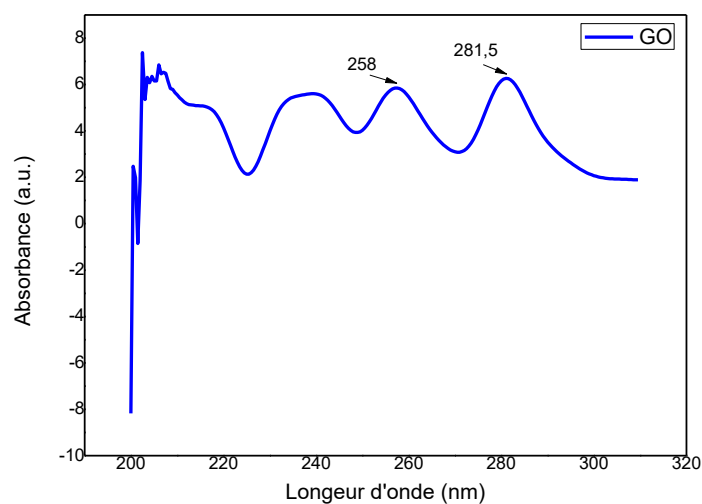
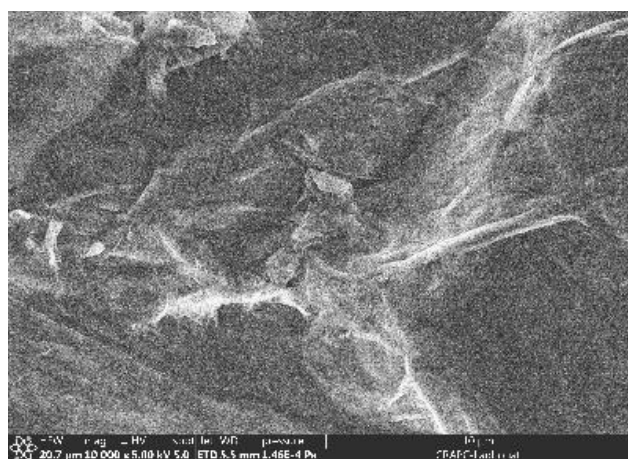


Figure III.6. Spectre UV-VIS de la poudre de GO

Le spectre UV-VIS de la poudre de GO présente des pics caractéristiques à 258 et 281,5 nm correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ des liaisons C-C dans la région hybride sp^2 et des liaisons C=O respectivement [22].

En outre, le spectre UV-Vis du GO ne présente aucun pic à 300 nm, ce qui indique l'absence de transitions C=O $\pi-\pi^*$ [23].

III.2.2. Études morphologiques



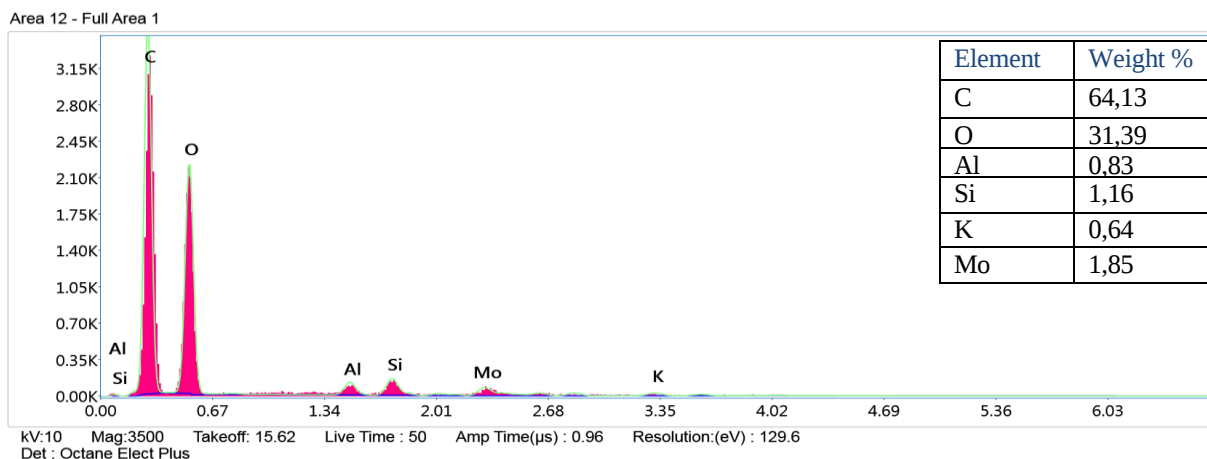


Figure III.7. Image MEB-EDS de la poudre de GO.

La figure III.7 illustre la structure en feuillets du GO à un grossissement de 10 μm, confirmant la présence de couches de graphène dans la morphologie du GO. L'aspect stratifié du GO est cohérent avec la structure connue de l'oxyde de graphène, qui se compose de feuilles de graphène empilées.

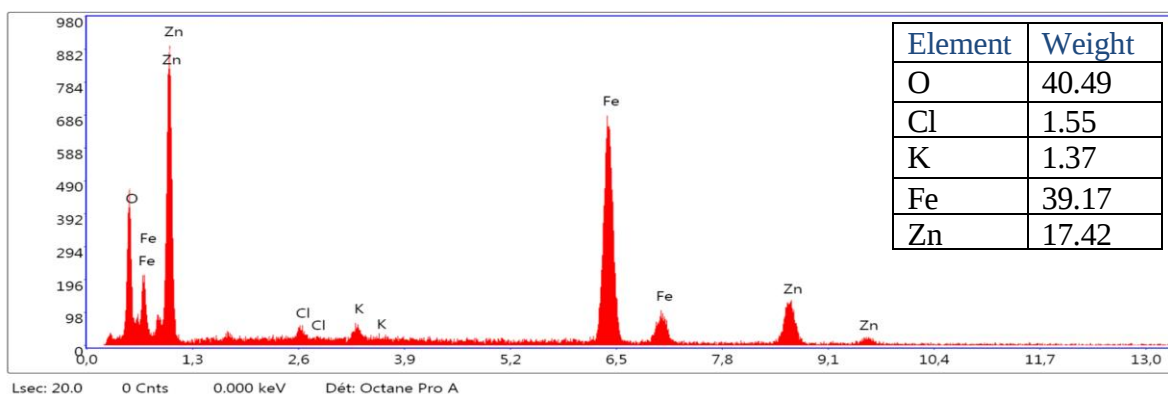
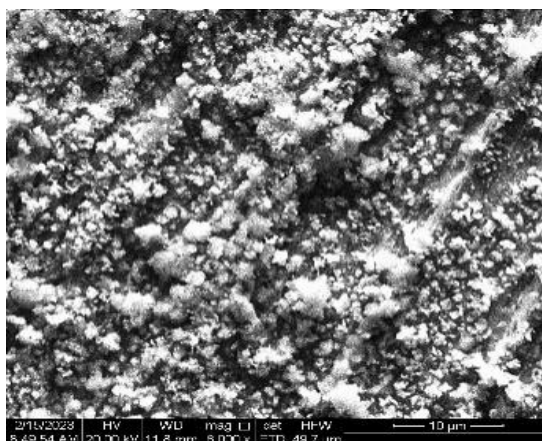


Figure III.8. Images MEB-EDS de ZnO électrodéposé sur E24

Les images MEB des couches minces de ZnO révèlent que le film de ZnO forme des nanotubes sur la surface de l'acier, avec une taille moyenne globale de 240,249 nm et une taille moyenne de 123,913 nm pour les particules individuelles de ZnO. Cela indique une distribution relativement uniforme des particules de ZnO avec des dimensions bien définies.

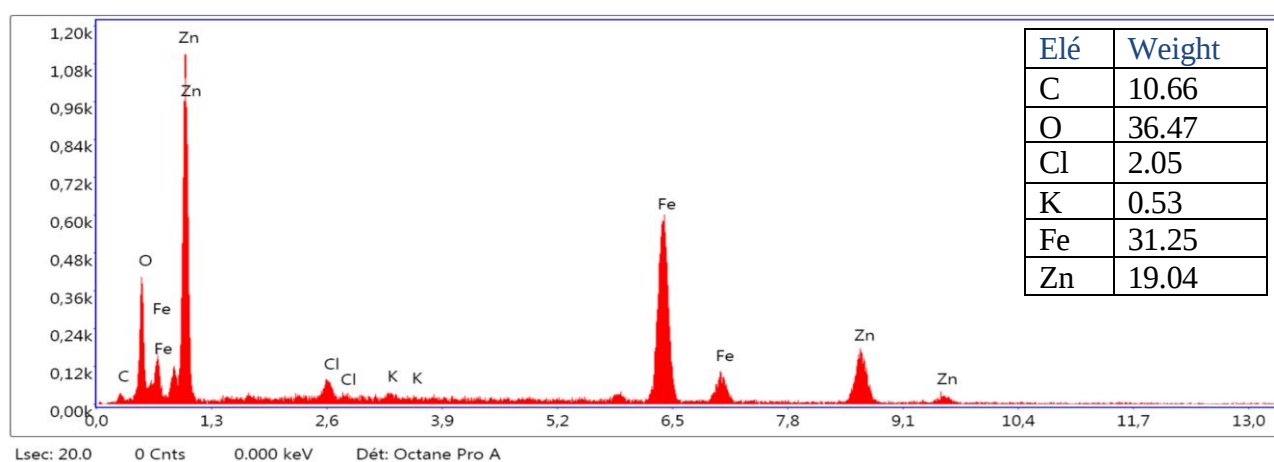
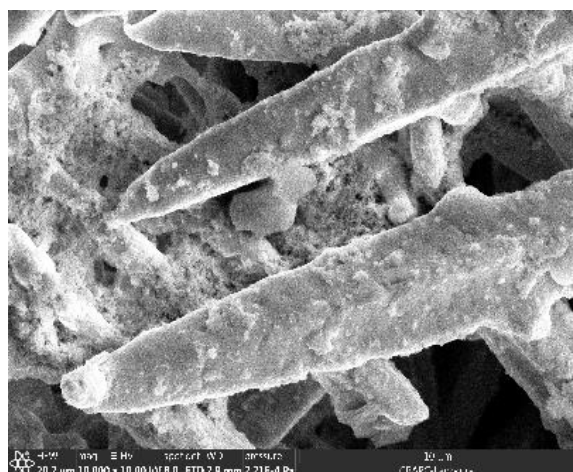


Figure III.9. Images MEB-EDS de ZnO/GO électrodéposé sur E24

L'incorporation de GO au cours du processus d'électrodéposition affecte considérablement la morphologie des films minces de ZnO. L'analyse MEB montre que le film ZnO/GO a une structure plus uniforme et plus raffinée que le ZnO seul. La présence de GO conduit à une distribution plus uniforme de ZnO sur la surface du substrat, améliorant l'intégrité structurelle globale et potentiellement les propriétés fonctionnelles du film.

Le spectre de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) apporte une preuve supplémentaire de la présence de nanoflocons de graphène dans le film ZnO/GO. L'analyse EDS confirme la présence de carbone, de zinc et d'oxygène dans le revêtement ZnO/GO, ce qui

indique une incorporation réussie du GO dans la matrice ZnO. En revanche, le revêtement de ZnO seul ne contient que du zinc et de l'oxygène. Cela confirme la conclusion selon laquelle l'oxyde de graphène a été efficacement intégré dans la matrice de ZnO, contribuant ainsi à l'amélioration des performances du nanocomposite ZnO/GO

III.3. Étude électrochimique

III.3.1. Chronopotentiométrie

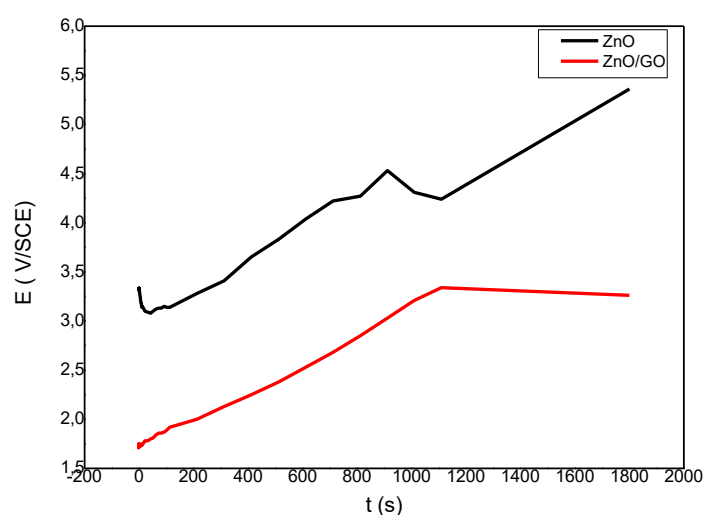


Figure III.10. Courbe de chronopotentiométrie (CP) liée à la formation de ZnO et ZnO/GO à un courant imposé $0,4 \text{ A/dm}^2$ sur E24.

La courbe de chronopotentiométrie (CP) liée à la formation de ZnO à un courant imposé $0,4 \text{ A/dm}^2$ sur E24 montre que dès la première seconde de polarisation, l'évolution est typique correspondant d'un mécanisme de nucléation.

L'évolution du potentiel à 800 s dans le cas de ZnO présente une certaine oscillation qui pourrait suggérer la contribution d'une réaction supplémentaire, sans doute la réaction de dégagement d'hydrogène (HER). Enfin, le potentiel augmente de nouveau liée à l'épaississement du film et l'augmentation de sa résistance.

La CP du revêtement ZnO/GO, le potentiel est plus faible que celui du ZnO seul, ce qui explique par la forte conductivité du graphène facilitant le transfert des électrons et l'activation du dépôt, pour des temps de cristallisation plus longs, le potentiel devient très stable, ce qui suggère une croissance uniforme des revêtements.

III.3.2. Voltamétrie cyclique

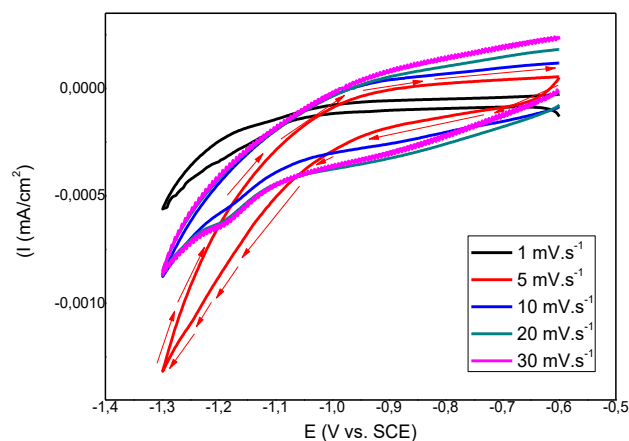


Figure III. 11. Voltampérogrammes cyclique du bain électrolytique à différentes vitesses de balayages en absence du GO

Dans le cadre de l'analyse des courbes CV du bain électrolytique composé de ZnCl₂, H₂O₂ et KCl, nous avons enregistré leurs profils de tension cyclique à différentes vitesses de balayage. Lorsque nous examinons les cinq courbes CV (figure III.10) produites, nous pouvons constater que la courbe de tension cyclique à une vitesse de balayage de 5 mv/s est comparativement meilleure que les autres.

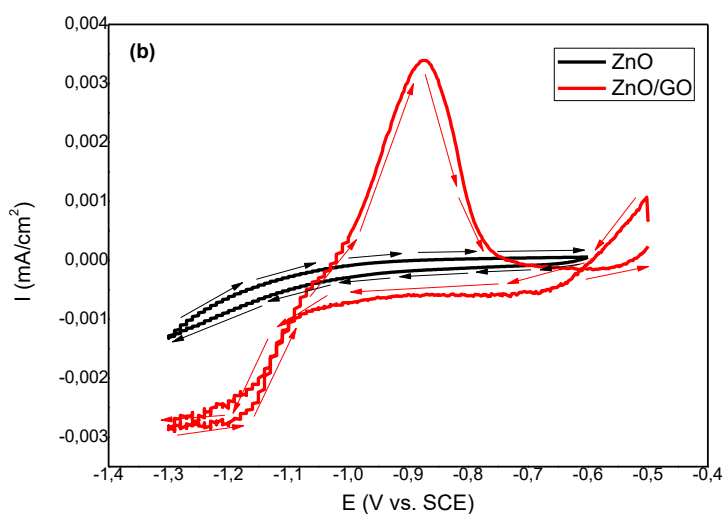


Figure III.12. Voltampérogrammes cyclique du bain électrolytique à une vitesse de balayage de 5mV/s en absence et en présence de GO

Les voltammogrammes cycliques dans la plage de -0,8 à -1,2 V montrent une augmentation du courant. Ceci peut être dû au dépôt d'une couche de ZnO. La courbe ne présente pas de processus d'oxydation (pas de courant anodique) dans le sens inverse lors du dépôt de ZnO, ce qui explique la bonne stabilité de la couche obtenue.

En présence du GO, On observe une augmentation du courant dans la plage de -0,8 à -1,2 V, ce qu'indique la formation de la couche de ZnO ainsi que la réduction du graphène. En sens inverse, la courbe montre le processus d'oxydation du graphène [24].

III.3.3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques

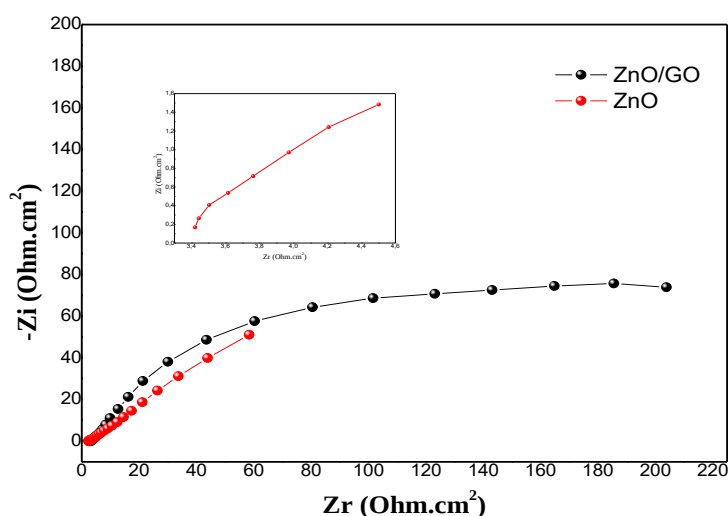


Figure III.13. Diagrammes de Nyquist du ZnO et du revêtement ZnO/GO

En présence de ZnO pur, les spectres d'impédance se composent d'une boucle capacitive à haute fréquence attribuée au phénomène de transfert de charge en parallèle avec la capacité de la double couche, et d'une ligne droite à basse fréquence correspondant à la résistance de Warburg causée par la dépendance en fréquence de la diffusion/du transport des ions de l'électrolyte à la surface des électrodes. En présence de GO, la ligne droite disparaît et la trace consiste en une boucle capacitive unique dont la taille augmente par rapport au revêtement de ZnO pur. Ce changement indique que la vitesse de dissolution de l'acier ordinaire dans une solution de NaCl (3,5%), en présence de GO, est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge.

Les circuits électriques équivalents (EEC) du revêtement ZnO pur et du revêtement ZnO/GO, obtenus à l'aide du logiciel de simulation EC-lab, sont présentés dans les figures III.14 et III.15 respectivement.

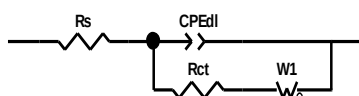


Figure III.14. CEE du revêtement ZnO

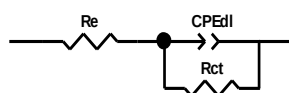


Figure III.15. CEE du revêtement ZnO/GO

Tableau III.1. Paramètres électrochimiques dérivés des diagrammes de Nyquist des revêtements ZnO et ZnO/GO

	Rs (Ohm.cm ²)	Q (F.s ⁿ⁻¹ /cm ²)	n	Rct (Ohm.cm ²)	Cdl (F.cm ²)	W
ZnO	2.54	0.055	0.80	0.80	2.52×10 ⁻²	3.028
ZnO/GO	3.27	2.22.10 ⁻³	0.67	253	1.67×10 ⁻³	

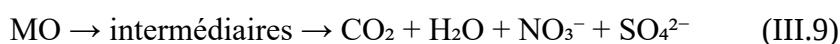
Les paramètres électrochimiques déduits des diagrammes de Nyquist sont présentés dans le tableau III.1. Le composite ZnO/GO présente une amélioration notable des performances électrochimiques lorsqu'il est juxtaposé au ZnO pur. Ceci est attribué à l'incorporation de GO, qui peut produire une conductivité électrique élevée et créer une structure ouverte qui facilite un transfert de charge ionique et un transport d'électrons rapides et efficaces. Par conséquent, la résistance au transfert de charge du revêtement ZnO/GO (253 Ω.cm²) est plus élevée que celle du revêtement ZnO pur (0,80 Ω.cm²), ce qui suggère que l'électrode ZnO/GO présente un niveau élevé de résistance à la corrosion [25] et que les ions se diffusent plus rapidement dans le matériau d'électrode ZnO pur [26].

III.4. Activité photocatalytique

L'efficacité d'un photocatalyseur semi-conducteur, comme le ZnO, dépend fortement de sa structure électronique. La dégradation photocatalytique d'une molécule ou d'un ion organique en solution débute par la formation de trous (h^+) dans la bande de valence (BV) et d'électrons (e^-) dans la bande de conduction (BC) sous irradiation lumineuse.

Les trous photogénérés possèdent un fort pouvoir oxydant, leur permettant d'oxyder directement les espèces organiques en intermédiaires réactifs. De plus, les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$), reconnus pour leur grande réactivité, jouent un rôle clé dans la dégradation des composés organiques. Ces radicaux peuvent être produits soit par la réaction des trous avec l'eau ou les ions OH^- , soit par la réduction de l'oxygène dissous (O_2) par les électrons [27].

Le mécanisme global de la dégradation photocatalytique peut être décrit par les réactions suivantes :



La photocatalyse est une technique écologique basée sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs. La performance photocatalytique des électrodes a été évaluée en mesurant la réduction de l'intensité de la couleur de l'orange de méthyle, en utilisant une source de lumière au xénon. Avant d'être exposée à la lumière, la solution de méthyle orange (MO) a été agitée pendant 20 minutes dans l'obscurité afin d'établir un équilibre d'adsorption-désorption entre l'électrode et les molécules de MO. Des échantillons de 10 ml ont été prélevés à différents intervalles d'irradiation. La concentration résiduelle de méthyle orange (MO) a été mesurée à l'aide d'un spectromètre UV-vis. Des expériences de cyclage ont également été réalisées pour évaluer la stabilité des électrodes développées.

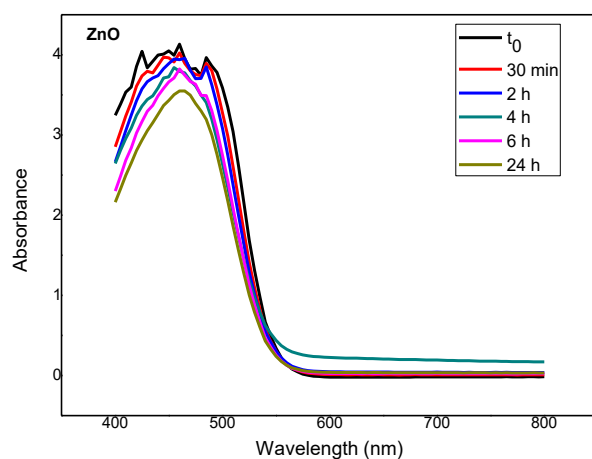


Figure III.16. Spectres d'absorption en fonction du temps de la solution MO qui est une dégradation du méthylorange sous une lumière stimulée avec des films minces de ZnO comme photocatalyseur.

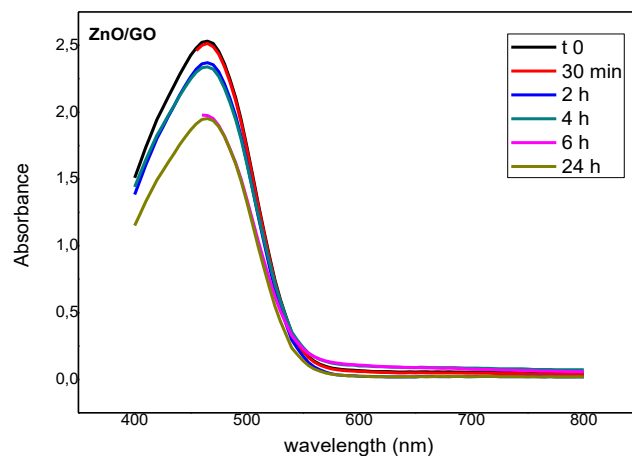


Figure III.17. Spectres d'absorption en fonction du temps de la solution MO qui est une dégradation du méthylorange sous une lumière stimulée avec des films minces de ZnO/GO comme photocatalyseur.

Pour démontrer l'activité photocatalytique induite par le GO et le ZnO, les figures III.16 et III.17 illustre la comparaison de l'activité photocatalytique et du taux de photodégradation de l'orange

méthyllique en présence de nos électrodes. Sous irradiation Xe, la solution MO sans électrodes a subi une légère détérioration. Cependant, pendant l'irradiation lumineuse et avec l'augmentation de la durée d'exposition, les pics d'absorption à 425 nm ont progressivement diminué en présence d'électrodes ZnO et ZnO-GO, de sorte que la concentration de MO a diminué avec l'augmentation du temps d'exposition à la lampe.

Pour calculer la concentration du polluant à un temps t , il faut tracer la courbe d'étalonnage

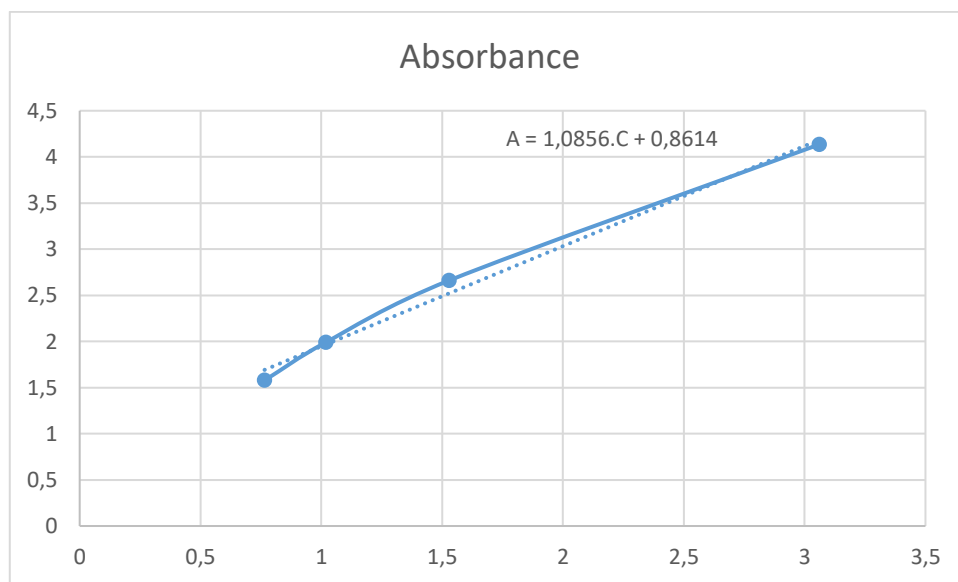


Figure III.18. Courbe d'étalonnage de la solution MO

La concentration en MO est d'environ $2,47.10^{-4}$ M après 24h en présence de ZnO, alors qu'elle est d'environ 1.10^{-4} M dans le cas d'une électrode ZnO/GO.

La modification de la structure chimique du GO par hybridation avec le ZnO peut modifier la valeur du gap de ce dernier [28]. Cela permettra un transfert de charge efficace entre ZnO et GO et améliorera ainsi la durée de vie des porteurs de charge photogénérés [29]. Le ZnO est un photocatalyseur actif sous irradiation UV, mais l'hybridation avec le graphène étend également la plage d'absorption au visible [30]. En raison de l'impact synergique du GO et du ZnO, la photoactivité a été améliorée lorsque le GO était présent dans la structure du ZnO [31]. Les caractéristiques améliorées des électrodes peuvent être attribuées à la forte caractéristique électroactive du ZnO et à la conductivité électrique élevée du GO synthétisé [32].

III.5. Caractérisation électrochimique

III.5.1. Voltamétrie cyclique

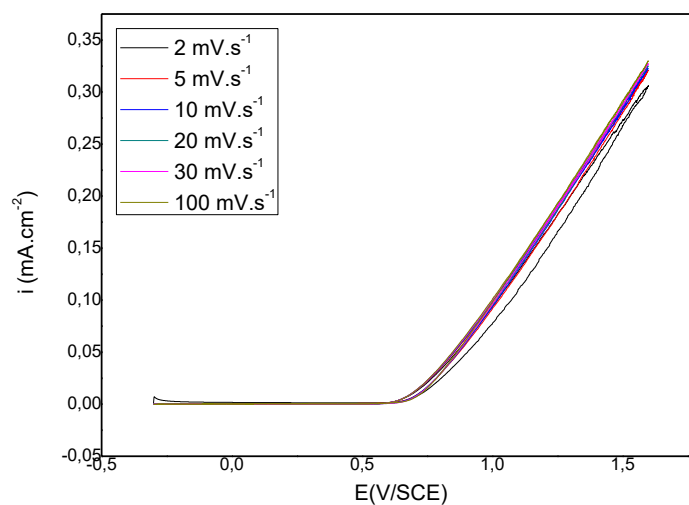


Figure III.19. Voltammogrammes de l'oxyde de zinc à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte 1 M KOH

Les voltammogrammes cycliques des revêtements de ZnO est également été réalisée à différentes vitesses de balayage est représentées dans la figures III.19

La courbe CV du ZnO dans la figure III.19 présente une forme non rectangulaire, indiquant une contribution pseudocapacitive du ZnO,se qui explique que le ZnO a des performances limites entant que matériau de supercondensateur, bien qu'aucun pic redox ne soit observé dans cette fenêtre de potentiel. Cette nature de la courbe CV sans aucun pic redox dans le cas d'une nanostructure de ZnO pure a également été rapportée précédemment.

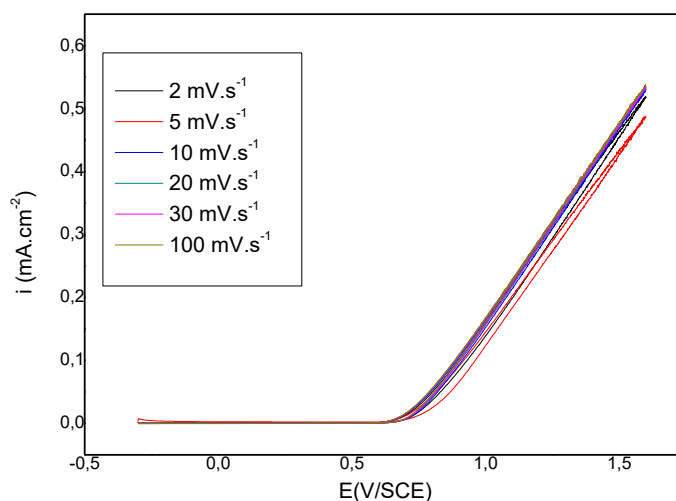


Figure III.20. Voltammogrammes du revêtement ZnO/Graphène à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte 1 M KOH

La figure III.20 représente l'analyse par voltamétrie cyclique du ZnO/Graphène réalisée à différentes vitesses de balayage, dans laquelle on observe une courbe CV de forme pseudo-rectangulaire résultant de l'effet combiné de l'EDL et de la contribution faradaïque du graphène et du ZnO respectivement.

Les capacités spécifiques du ZnO et du ZnO/Graphène sont également déterminées à partir des courbes CV à partir de l'équation suivante :

$$C_{sp} = \frac{S}{2.m.\Delta V.v} \quad (\text{III.10})$$

Avec ;

S: aire sous la courbe CV,

m : masse active de l'électrode (g)

ΔV : fenêtre de potentiel (V)

v : vitesse de balayage (mV/s)

Les capacités spécifiques de ZnO pur sont de 235, 224, 93, 43, 23 et 4 F.g⁻¹ à des vitesses de balayage de 2, 5, 10, 20, 30 et 100 mV.s⁻¹ respectivement. D'autre part, les capacités spécifiques de l'électrode à base de ZnO/Graphène sont déterminées à 842, 631, 209, 92,52 et 13 F.g⁻¹ pour les mêmes vitesses de balayage.

III.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

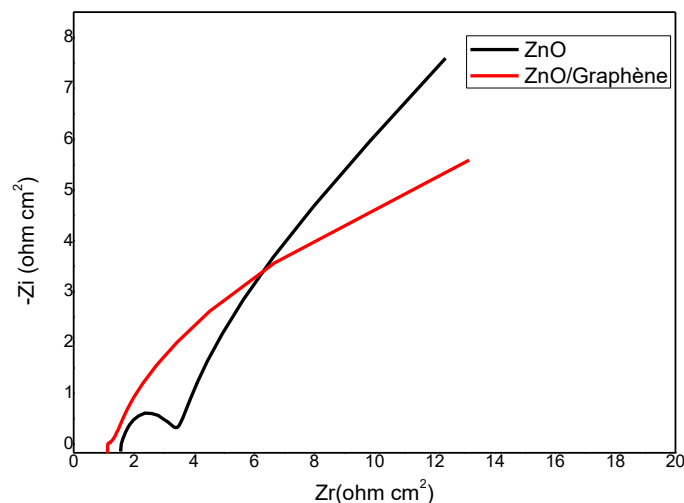


Figure III.21. Diagrammes de Nyquist des revêtements de ZnO et ZnO/Graphène dans un électrolyte KOH 1 M.

Des analyses EIS des revêtements de ZnO et de ZnO/Graphène sont également réalisées dans la gamme de fréquences comprise entre 0,01 Hz et 10 KHz. Leur représentation de Nyquist est illustrée à la figure III.21.

L'intersection de la partie haute fréquence avec l'axe Z_r représente la valeur de la résistance série équivalente (R_s), tandis que le diamètre du demi-cercle correspond à la valeur de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) du supercondensateur.

La figure III.21 montre que dans le cas du revêtement de ZnO/Graphène, la ligne droite croise l'axe Z_r à peu près en dessous de 1,1 ohm et présente le demi-cercle de plus petit diamètre par rapport à celui de ZnO seul. Cela confirme que le dispositif composite de ZnO/Graphène présente des valeurs R_s et R_{ct} inférieures à celles de ZnO.

Le circuit électrique équivalent (EEC) du revêtement ZnO pur et du revêtement ZnO/Graphène, obtenus à l'aide du logiciel de simulation EC-lab, est présenté dans la figure III.22.

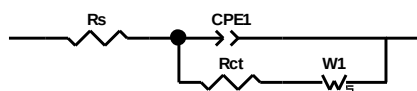


Figure III.22. CEE des revêtements ZnO et ZnO/Graphène

Pour déterminer les valeurs précises des paramètres, le diagramme de Nyquist haute fréquence est ajusté à l'aide du circuit équivalent (illustré dans la figure III.28, où R_s est la résistance en série, R_{ct} est la résistance de transfert de charge, W_O est l'impédance de Warburg et CPE est l'élément à phase constante du dispositif supercondensateur). À partir des courbes ajustées, les valeurs de R_s , R_{ct} , W et CPE pour le composite ZnO/Graphène et le ZnO ont été déterminées et sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.2. Valeurs des paramètres calculées à partir du diagramme de Nyquist des revêtements ZnO et ZnO/Graphène.

	R_s (Ω)	CPE (F)	n	R_{ct} (Ω)	W
ZnO	1,61	$1,43 \times 10^{-3}$	0,87	1,42	102,2
ZnO/Graphène	1,17	0,064	0,54	0,124	98,3

Le tableau III.2 montre que les valeurs R_s , R_{ct} et W des supercondensateurs à base de ZnO/Graphène sont considérablement réduites par rapport à celles du ZnO.

La résistance R_s représente l'effet combiné de trois contributions, à savoir la résistance du matériau actif, de l'électrolyte et la résistance de contact entre le matériau actif et l'électrolyte. Par ailleurs, R_{ct} correspond au blocage des voies de transfert des ions de l'électrolyte vers l'électrode [33-35].

Les valeurs plus faibles de R_s et R_{ct} dans le dispositif à base de ZnO/Graphène confirment une amélioration du transfert d'ions à partir de l'électrolyte et une réduction globale des résistances de contact. De plus, la valeur de l'impédance de Warburg, qui correspond à l'efficacité de la diffusion des ions dans le dispositif, s'avère également réduite dans le revêtement ZnO/Graphène, ce qui garantit une cinétique de diffusion plus élevée des ions électrolytiques dans le dispositif. La présence d'un réseau électriquement conducteur (graphène) serait la principale raison de l'amélioration du transport d'ions de l'électrolyte vers l'électrode, ce qui réduit la résistance en série, la résistance au transfert de charge et l'impédance de Warburg du dispositif [36, 37]. En raison de l'augmentation de la diffusion ionique et de la réduction de la résistance au transfert de charge, la capacité de la double couche électrique s'avère également accrue dans le revêtement ZnO/Graphène, comme le montre le tableau III.5.

L'étude électrochimique confirme donc que l'incorporation du graphène dans le revêtement résulte un matériau électrolytique supérieur, présentant une capacité spécifique plus élevée, une meilleure stabilité cyclique, une résistance au transfert de charge plus faible et une capacité de diffusion ionique plus élevée.

Références bibliographique

- [1] Yu Z, Tetard L, Zhai L, Thomas J. Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy Environ Sci.* 2015;8(3):702–730.
- [2] Sparavigna AC. Graphene and Graphene Oxide (Raman Spectroscopy). 2024.
- [3] Sole C, Drewett NE, Hardwick LJ. In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite. *Faraday Discuss.* 2014;172:223–237.
- [4] Wu JB, Lin ML, Cong X, Liu HN, Tan PH. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem Soc Rev.* 2018;47(5):1822–1873.
- [5] Coros M, Pogacean F, Rosu MC, Socaci C, Borodi G, Magerusan L, Biris AR, Pruneanu S. Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods. *RSC Adv.* 2016;6(4):2651–2661.
- [6] Silva JMD, Fenandes FPM, Silva MDO, Maraschin TG, Ferreira LS, Macedo DA, da Silva LB, Fim FDC. Facile synthesis, structure, and battery-type behavior of graphene oxides. *Cerâmica.* 2023;69(390):161–171.
- [7] Borah M, Dahiya M, Sharma S, Mathur RB, Dhakate SR. Few layer graphene derived from wet ball milling of expanded graphite and few layer graphene based polymer composite. *Materials Focus.* 2014;3(4):300–309.
- [8] Yousef A, El-Newehy MH, Al-Deyab SS, Barakat NA. Facile synthesis of Ni-decorated multi-layers graphene sheets as effective anode for direct urea fuel cells. *Arab J Chem.* 2017;10(6):811–822.
- [9] Bleu Y, Bourquard F, Loir AS, Barnier V, Garrelie F, Donnet C. Raman study of the substrate influence on graphene synthesis using a solid carbon source via rapid thermal annealing. *J Raman Spectrosc.* 2019;50(11):1630–1641.
- [10] Akhavan O, Ghaderi E, Hashemi E, Rahighi R. Ultra-sensitive detection of leukemia by graphene. *Nanoscale.* 2014;6(24):14810–14819.

- [11] Chilukusha DC, Mboukam JJ, Maphiri VM, Manyala N, Msimanga M. Swift heavy ion irradiation of polyaniline-graphene nanocomposite films: structural and optical properties. *Carbon*. 2024;218:118650.
- [12] Mirzaee M, Dehghanian C, Bokati KS. One-step electrodeposition of reduced graphene oxide on three-dimensional porous nano nickel-copper foam electrode and its use in supercapacitor. *Electroanal Chem*. 2018;813:152–162.
- [13] Moshgi Asl S, Afshar A, Yaghoubinezhad Y. An electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/zinc nanocomposite coating through pulse-potential electrodeposition technique and the consequent corrosion resistance. *Corrosion*. 2018.
- [14] He W, Zhu L, Nan H, Liu H, Li W. Thin film of Zn/rGO nanocomposites fabricated by electrodeposition. *Mater Sci Eng*. 2013;32–35.
- [15] Du G, Wang X, Zhang L, Feng Y, Liu Y. One-step green synthesis of graphene–ZnO nanocomposites. *Mater Lett*. 2013;98:168–170.
- [16] Pan S, Liu X. ZnS–Graphene nanocomposite: synthesis, characterization and optical properties. *Solid State Chem*. 2012;191:51–56.
- [17] Henni A, Harfouche N, Karar A, Zerrouki D, Perrin FX, Rosei F. Synthesis of graphene–ZnO nanocomposites by a one-step electrochemical deposition for efficient photocatalytic degradation of organic pollutant. *Solid State Sci*. 2019;98:106039.
- [18] Chaiyakun S, Witit-Anun N, Nuntawong N, Chindaudom P, Oaew S, Kedkeaw C, Limsuwan P. Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Eng*. 2012;32:759–764.
- [19] Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, Alemany LB, Lu W, Tour JM. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*. 2010;4(8):4806–4814.
- [20] Pourhashem S, Vaezi MR, Rashidi A, Bagherzadeh MR. Exploring corrosion protection properties of solvent-based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel. *Corros Sci*. 2017;115:78–92.

- [21] Lavand AB, Malghe YS. Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped zinc oxide nanospheres. *Asian Ceram Soc.* 2015;3(3):305–310.
- [22] Saito E, Antunes EF, Pianassola M, Christovan FH, Machado JPB, Corat EJ, Trava-Airoldi VJ. Electrodeposition of zinc oxide on graphene tips electrochemically exfoliated and O₂-plasma treated. *Adv Mater Res.* 2014;975:179–183.
- [23] Das AK, Srivastav M, Layek RK, Uddin ME, Jung D, Kim NH, Lee JH. Iodide-mediated room temperature reduction of graphene oxide: a rapid chemical route for the synthesis of a bifunctional electrocatalyst. *Mater Chem A.* 2014;2(5):1332–1340.
- [24] Henni A, Harfouche N, Karar A, Zerrouki D, Perrin FX, Rosei F. Synthesis of graphene–ZnO nanocomposites by a one-step electrochemical deposition for efficient photocatalytic degradation of organic pollutant. *Solid State Sci.* 2019;98:106039.
- [25] Moshgi Asl S, Afshar A, Yaghoubinezhad Y. An electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/zinc nanocomposite coating through pulse-potential electrodeposition technique and the consequent corrosion resistance. *Corros.* 2018.
- [26] Zhang D, Yan H, Lu Y, Qiu K, Wang C, Tang C, Luo Y. Hierarchical mesoporous nickel cobaltite nanoneedle/carbon cloth arrays as superior flexible electrodes for supercapacitors. *Nanoscale Res Lett.* 2014;9:1–9.
- [27] Kaddeche CEA, Boutaleb Y, Amirat S, Lekoui F, Athmani S, Rehamnia R. Electrodeposition of zinc oxide-based nanostructured materials from chloride and nitrate electrolytes: Photocatalytic degradation of methylene blue. *Bull Chem Soc Ethiop.* 2026;40(6):1293–1308.
- [28] Li B, Liu T, Wang Y, Wang Z. ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *Colloid Interface Sci.* 2012;377(1):114–121.
- [29] Bao Q, Loh KP. Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices. *ACS Nano.* 2012;6(5):3677–3694.

- [30] Bai X, Wang L, Zong R, Lv Y, Sun Y, Zhu Y. Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization. *Langmuir*. 2013;29(9):3097–3105.
- [31] Wei A, Xiong L, Sun L, Liu Y, Li W, Lai W, Liu X, Wang L, Huang W, Dong X. One-step electrochemical synthesis of a graphene–ZnO hybrid for improved photocatalytic activity. *Mater Res Bull*. 2013;48(8):2855–2860.
- [32] Ezeigwe ER, Tan MT, Khiew PS, Siong CW. One-step green synthesis of graphene/ZnO nanocomposites for electrochemical capacitors. *Ceram Int*. 2015;41(1):715–724.
- [33] Lin J, Liu Y, Wang Y, Jia H, Chen S, Qi J, Qu C, Cao J, Fei W, Feng J. Designed formation of NiO@C@Cu₂O hybrid arrays as battery-like electrode with enhanced electrochemical performances. *Ceram Int*. 2017;43:15410–15417.
- [34] Qi JL, Lin JH, Wang X, Guo JL, Xue LF, Feng JC, Fei W. Low resistance VFG-Microporous hybrid Al-based electrodes for supercapacitors. *Nano Energy*. 2016;26:657–667.
- [35] Jia HN, Lin JH, Liu YL, Chen SL, Cai YF, Qi JL, Feng JC, Fei W. *J Mater Chem A*. 2017;21:10678–10686.
- [36] Haldorai Y, Voit W, Shim JJ. Nano ZnO@ reduced graphene oxide composite for high performance supercapacitor: green synthesis in supercritical fluid. *Electrochim Acta*. 2014;120:65–72.
- [37] Li Z, Zhou Z, Yun G, Shi K, Lv X, Yang B. High-performance solid-state supercapacitors based on graphene-ZnO hybrid nanocomposites. *Nanoscale Res Lett*. 2013;8:473.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé une approche innovante et éco-compatible pour l'élaboration de films minces nanocomposites à base de zinc (ZnO), du graphène et d'oxyde de graphène (GO), en utilisant la méthode de dépôt électrochimique. Le GO a été synthétisé par la méthode de Hummers et le graphène est synthétisé par exfoliation électrochimique, tandis que les films ZnO, ZnO/Graphène et ZnO/GO ont été déposés électrochimiquement sur des substrats conducteurs. L'intégration réussie des nanoparticules de ZnO avec les feuillets de graphène et l'oxyde de graphène a été confirmée par une caractérisation complète utilisant la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à la spectroscopie EDX, la spectroscopie FTIR et l'absorption UV-visible.

Les résultats ont mis en évidence une synergie remarquable entre le ZnO et le GO, qui confère au film nanocomposite une amélioration significative de ses performances photocatalytiques, notamment dans la dégradation du colorant organique (le méthylorange). L'incorporation de GO, grâce à sa structure tridimensionnelle, améliore à la fois l'absorption lumineuse et la séparation efficace des charges photoinduites (électron-trou), éléments clés d'un bon photocatalyseur.

Par ailleurs, les études électrochimiques menées par chronopotentiométrie et voltammétrie cyclique ont permis de déterminer que la formation des films se produit dans une fenêtre de potentiel de -0,8 à 1,2 V. Les tests de résistance à la corrosion dans une solution de NaCl à 3,5 % sur acier doux E24 ont montré que le revêtement ZnO/GO offre une protection efficace contre la dégradation corrosive. En effet, l'impédance électrochimique (EIS) a révélé une plus grande résistance au transfert de charge ($253 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et une plus faible capacité de double couche ($1,67 \times 10^{-3} \text{ F/cm}^2$), traduisant une adsorption efficace du GO sur la surface du métal, réduisant les défauts et bloquant les sites actifs de corrosion. D'autre part, l'électrode à base de ZnO/graphène présente une grande capacité spécifique. L'incorporation du graphène permet d'obtenir de meilleurs résultats que le ZnO seul, avec une valeur maximale de C_{sp} atteignant $842 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. Tous les résultats suggèrent que l'électrode/électrolyte ZnO/Graphène peut parfaitement être utilisé comme une bonne électrode de supercondensateur.

Cependant, cette étude présente certaines limites, notamment en ce qui concerne l'évaluation à long terme de la stabilité des revêtements et la reproductibilité du procédé de dépôt à l'échelle

industrielle. Ces aspects devront être approfondis dans le cadre de travaux futurs. Il serait également pertinent d'optimiser les paramètres de dépôt pour une meilleure uniformité des couches et d'élargir les tests photocatalytiques à une plus grande diversité de polluants organiques.

En conclusion, cette étude ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de matériaux multifonctionnels à base de ZnO/GO, applicables dans des domaines variés comme la dépollution, la protection contre la corrosion, l'énergie ou encore les dispositifs photovoltaïques. Ce travail constitue une contribution significative à l'avancement des matériaux intelligents et durables dans un contexte de transition énergétique et environnementale.