



HAL
open science

Électrodépôt de ZnO en milieux liquides ioniques : études physico-chimiques des différentes étapes

Rita Khalil

► **To cite this version:**

Rita Khalil. Électrodépôt de ZnO en milieux liquides ioniques : études physico-chimiques des différentes étapes. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université; Université Libanaise, 2018. Français. NNT : 2018SORUS307 . tel-02864834

HAL Id: tel-02864834

<https://theses.hal.science/tel-02864834>

Submitted on 11 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sorbonne Université
Université Libanaise

Ecole doctorale ED388

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques

**Électrodépôt de ZnO en milieux liquides ioniques : Études
physico-chimiques des différentes étapes**

Par Rita Mounir KHALIL

Thèse de doctorat de Chimie Physique et Chimie Analytique

Dirigée par Mme Mireille TURMINE et M. Ibrahim BOU MALHAM

Présentée et soutenue publiquement le 17 Octobre 2018

Devant un jury composé de :

Mme Micheline DRAYE, Professeur, Université Savoie Mont Blanc	Rapporteur
M. Roger LTEIF, Professeur, Université Saint Joseph de Beyrouth	Rapporteur
M. Fawaz EL-OMAR, Professeur, Université Libanaise	Examineur
M. Vincent VIVIER, Directeur de recherche, Sorbonne Université	Président
Mme Mireille TURMINE, MdC HDR, Sorbonne Université	Directeur de thèse
M. Ibrahim BOU MALHAM, Professeur, Université Libanaise	Directeur de thèse

À mes parents, Loulou et Mounir

À Maria-Thérèse et Rami

« Pour comprendre l'esprit et le cœur de quelqu'un, ne vous demandez pas ce qu'il a accompli, mais ce à quoi il aspire »

Gibran Khalil GIBRAN

Ce n'est que le début !

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier les membres du jury pour avoir accepté de participer à mon jury.

J'exprime mes sincères remerciements à Mme Micheline DRAYE et M. Roger LTEIF d'avoir accepté de juger mon travail. Que M. Fawaz EL-OMAR et M. Vincent VIVIER soient vivement remerciés de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je remercie M. François HUET, directeur du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, et, M. Michel NAKHL, directeur de la Plateforme de Recherche en Nanosciences et Nanotechnologie, de m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires.

Au terme de ma thèse, je tiens à remercier Mme Mireille TURMINE, ma directrice de thèse qui a dirigé mes travaux de recherche au LISE. J'ai apprécié sa gentillesse, sa rigueur scientifique et son esprit d'analyse qui m'ont permis d'acquérir des compétences dans plusieurs domaines, en particulier, en électrochimie.

Ma profonde gratitude à M. Ibrahim BOU MALHAM qui a dirigé ma thèse du côté libanais et sans qui, ce travail de thèse n'aurait pas pu être mené. Merci pour le soutien qu'il m'a apporté durant ces années lors desquelles nous avons partagé de bons et de mauvais moments. Je vous remercie pour la patience et le don de soi.

Un très grand merci à l'ensemble des personnes au LISE, en particulier, Mme Stéphanie DELBREL, Mme Françoise PILLIER et M. Cyrille BAZIN. Merci pour les caractérisations.

Que serait cette thèse sans mes collègues les doctorants et les stagiaires ? Mes plus profonds remerciements vont à mes collègues au sein de la Plateforme de Recherche en Nanosciences et Nanotechnologie qui m'ont toujours soutenue et encouragée.

Si je garde un excellent souvenir de mon séjour à Paris, c'est grâce à Mme Najwa MEHDI et à Mlle Hajar GHANNAM et Mme Nesrine CHAABENE. Mes remerciements vont aussi à tous ceux que j'ai fait connaissance à Paris.

Finalement, j'aimerais remercier Jésus Christ, mon sauveur, qui m'a donné la volonté et le courage pour la réalisation de ce travail.

Sommaire

Remerciements.....	6
Sommaire	8
Introduction.....	14
Chapitre I : Etat de l'art	18
1. Les liquides ioniques.....	18
1.1. Définition et historique	18
1.2. Généralités	19
1.3. Synthèse et purification des LI	22
1.4. Propriétés physico-chimiques des LI.....	25
2. Electrodeposition en milieu LI	32
3. Choix du LI.....	33
4. Electrodeposition de ZnO	34
5. L'oxyde de zinc.....	36
5.1. Propriétés structurales	36
5.2. Structure électronique de bande.....	38
5.3. Propriétés optiques.....	38
5.4. Propriétés électriques et magnétiques	40
5.5. Applications	40
Conclusion	42
Chapitre II : Techniques expérimentales	46
1. Synthèse des LI.....	46
2. Mesure de la masse volumique	47
3. Mesure de la viscosité dynamique	48
4. Mesure de la conductivité ionique	48
5. Techniques électrochimiques.....	49
5.1. Cellule électrochimique	49

5.2. Voltammétrie à balayage linéaire	50
5.3. Voltammétrie cyclique à balayage.....	50
5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	51
5.5. Chronoampérométrie	52
6. Etude de la morphologie, de la structure et des propriétés optiques des dépôts.....	53
6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	54
6.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	55
6.3. Propriétés optiques.....	57
Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des LI	60
1. Masse volumique des LI	60
2. Viscosité dynamique.....	62
3. Conductivité.....	66
4. Fenêtre électrochimique des quatre LI.....	70
5. Comportement électrochimique.....	71
Conclusion	75
Chapitre IV : Électrodépôts de ZnO en milieu LI.....	80
1. Electrodépôts de ZnO dans les LI : Réaction entre Zn^{2+} et le O_2^- provenant de la réduction de O_2	80
1.1. Etude par voltammétrie cyclique	81
1.2. Etude morphologique des dépôts	85
1.3. Etude structurale des dépôts.....	90
1.4. Etude des propriétés optiques des dépôts de ZnO	92
1.5. Etude du comportement électrochimique des dépôts de ZnO	94
2. Electrodépôts de ZnO dans les LI : Réaction entre Zn^{2+} et O^{2-} provenant de la réduction de NO_3^-	100
2.1. Etude par voltammétrie cyclique	100
2.2. Etude morphologique des dépôts réalisés en présence de nitrate	103
2.3. Etude structurale des dépôts réalisés.....	105

2.4. Etude des propriétés optiques des dépôts de ZnO	107
2.5. Etude du comportement électrochimique des dépôts de ZnO	109
Conclusion	113
Conclusion et perspectives.....	116
Annexe	120
1. Propriétés physico-chimiques des LI	120
2. Comportements électrochimiques du FcMeOH dans les LI purs	122
3. Synthèse du sel métallique Zn(TFSI) ₂	128
4. Références des produits chimiques utilisés.....	128
5. Spectromètres de masse du OMIMTFSI, DMIMTFSI et Zn(TFSI) ₂	129
Liste des figures	138
Liste des tableaux.....	142
Liste des abréviations.....	143
Références bibliographiques	144
Résumé.....	160
Abstract.....	161

Introduction

Introduction

Ces dernières années, l'attention prêté par la communauté scientifique à l'utilisation des liquides ioniques (LI) en tant que solvants innovants est très importante. Cet essor s'explique notamment par la nécessité de mettre au point des procédés plus respectueux de l'environnement.

Les LI se sont avérés être des milieux réactionnels très intéressants dans divers domaines de la synthèse organique des matériaux inorganiques, et plus particulièrement, sous forme de films [1, 2] par différentes techniques telles que la technique solvothermale [3], la technique ionothermale [4] et par électrodépôt [5]. En effet, leur large fenêtre électrochimique, leur conductivité électrique, leur pression de vapeur négligeable et leur bonne stabilité thermique, ont permis leur utilisation en tant que solvant pour l'électrodépôt de l'oxyde de zinc (ZnO) à haute température (supérieure à 100 °C). En outre, une des caractéristiques des LI est leur auto-assemblage, du fait de la coexistence, en leur sein, de domaines polaires et non-polaires [6, 7]. Les LI peuvent, à ce titre, être utilisés en tant qu'agents-modèles. Ils constituent une source importante d'ions qui interagissent avec la surface solide inorganique [2].

Le ZnO est un matériau semiconducteur qui intervient dans diverses applications technologiques. Il est caractérisé par sa multifonctionnalité [8] et possède une gamme riche de nanostructures [9]. Depuis les études menées par les groupes de Lincot et d'Izaki [10, 11], l'électrodépôt est considéré comme l'une des meilleures techniques de dépôt de ZnO. C'est une technique peu coûteuse et simple à mettre en œuvre. La structure cristalline et l'épaisseur de la couche mince déposée peuvent être ajustées en jouant sur des paramètres tels la composition de l'électrolyte, le potentiel de l'électrode, la densité de courant et la température [12].

Nous nous sommes intéressés à l'électrodépôt de couches minces de ZnO dans quatre LI hydrophobes afin de corréler les propriétés physico-chimiques des LI utilisés et la nature des films de ZnO déposés. Le premier objectif de notre travail a été la synthèse et l'étude des propriétés physicochimiques et électrochimiques des LI. Puis, nous avons déposé, par voie électrochimique, des couches minces de ZnO dans les LI synthétisés, pour étudier les relations potentielles entre les propriétés des LI et la nature des films de ZnO obtenus.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre porte sur l'état de l'art des LI en général, leur synthèse et leurs propriétés physico-chimiques. Nous présentons l'électrodépôt dans ces milieux et discutons le choix de la famille de LI utilisés. Nous exposons aussi l'état de l'art de l'oxyde de zinc et ses propriétés.

Le second chapitre présente les techniques expérimentales en discutant pour chacune d'elles le principe, le dispositif, ainsi que les modes opératoires que nous avons utilisés pour cette étude.

Dans le troisième chapitre sont étudiées les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des LI retenus pour cette thèse. En particulier, nous avons étudié la masse volumique, la viscosité dynamique, la conductivité, la fenêtre de stabilité électrochimique et le comportement électrochimique des LI synthétisés.

Le quatrième chapitre concerne l'électrodépôt du ZnO. Ces dépôts ont été réalisés à haute température (150°C) et en présence de deux sources d'oxygène (réduction du dioxygène gazeux ou des ions nitrate). Des études morphologiques, structurales et optiques de tous les dépôts ont été réalisées. En outre, nous avons étudié les performances électrochimiques des couches de ZnO pour leur utilisation dans les dispositifs électrochimiques. Enfin, nous discutons de l'effet de la nature du LI et de ses propriétés sur la nature du dépôt.

Chapitre I : Etat de l'art

Chapitre I : Etat de l'art

Dans ce chapitre, seront présentées des généralités sur les LIs, en particulier, leurs synthèses et leurs propriétés physico-chimiques. L'accent sera mis sur l'électrodéposition en milieu LI et sur le choix des LIs adéquats pour cette application. Notamment, nous avons reporté l'électrodéposition du ZnO en milieu LI ainsi qu'un aperçu général sur le ZnO et ses propriétés.

1. Les liquides ioniques

Pour pallier les inconvénients (toxicité, volatilité, inflammabilité) liés à l'utilisation des solvants organiques classiques dans un certain nombre de processus, les sels fondus sont des candidats intéressants. Cependant, ils ne peuvent être utilisés que pour des températures supérieures à leurs températures de fusion, généralement élevées. Parmi ces sels fondus, on distingue, les sels fondus à température ambiante, appelés aussi liquides ioniques (LI), généralement formés de l'association d'un cation organique et d'un anion inorganique, dont la température de fusion est inférieure à 100°C [13]. Ce sont de bons solvants, capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques et inorganiques. Les LI constituent une excellente alternative aux solvants conventionnels. En effet, certains LI sont non-volatils, ininflammables et présentent une grande stabilité thermique et chimique. Les LI ont des propriétés physico-chimiques facilement modulables (en jouant sur la nature du cation et de l'anion et de leur association), ils sont conducteurs et possèdent pour la plupart une large fenêtre électrochimique de 4 à 7 V [14]. Le principal inconvénient des LI est leur viscosité relativement élevée, ralentissant le transport de matière.

Un bref historique sera décrit dans ce chapitre dans le but de situer les domaines d'applications des LI. Puis, leurs propriétés physico-chimiques seront présentées et discutées afin d'orienter notre choix sur une famille de liquides ioniques adéquats pour l'électrodépôt de l'oxyde de zinc, objet de notre travail.

1.1. Définition et historique

La définition la plus simple d'un liquide ionique est un liquide constitué exclusivement d'ions, leurs arrangements sont contrôlés principalement par des forces coulombiennes [15] et dont la température de fusion est inférieure à 100°C. Dans la littérature, on trouve un grand nombre de LI. Ils sont caractérisés par la nature de la tête polaire du cation organique en interaction avec un anion organique ou inorganique. En se basant sur cette définition, il est envisageable

d'imaginer un nombre de combinaisons, presque infini, de cations et d'anions pouvant ainsi former des LIs, ce qui fait d'eux des liquides ioniques sur mesure.

Le premier LI a été identifié et caractérisé par Walden en 1914 en étudiant la conductivité électrique du nitrate d'éthylammonium [13]. En 1951, Hurley et al. ont fait la première synthèse de LI à base de chloroaluminate pour le développement de l'électrodépôt de l'aluminium à basse température [16], mais son principal inconvénient est son instabilité vis-à-vis de l'eau rendant difficile son utilisation. Il a fallu attendre les années 1970 pour voir les premières utilisations des LI, aux Etats-Unis pour des applications en électrochimie [17]. Au milieu des années 1980, ce nouveau type de composé a été utilisé comme solvant pour des synthèses organiques [18]. Depuis les années 1990 et jusqu'à nos jours, l'intérêt des chercheurs pour les LI est de plus en plus marqué en synthèse organique, catalyse, séparation/extraction [19] et, en particulier, en électrochimie. Et ceci s'observe à travers le nombre de publications sur ce sujet qui est en augmentation exponentielle ces dernières décennies. Ainsi, grâce à leurs propriétés uniques, les LI sont devenus incontournables comme électrolytes dans des cellules photovoltaïques, les piles à combustible [20], les supercondensateurs, le traitement de déchets nucléaires, la métallurgie extractive [21] et l'électrodépôt [22, 23].

En effet, les LI présentent de larges fenêtres électrochimiques, trois à cinq fois plus larges que celle de l'eau, et jouent le rôle simultané de solvant et d'électrolyte. Ainsi, ces sels fondus à température ambiante viennent remplacer les électrolytes aqueux puisqu'ils permettent de pallier les limitations en potentiel de réduction et d'oxydation du solvant. Les sels métalliques ayant un potentiel de réduction inférieur à celui de l'eau peuvent être réduits à condition de choisir, un LI ayant une limite cathodique suffisamment décalée [24].

La nature de l'anion du LI affecte la borne anodique et permet de jouer particulièrement sur la géométrie de coordination autour de l'ion métallique à déposer, ce qui va influencer son potentiel de réduction [25].

1.2. Généralités

Les possibilités de combinaison cation-anion, constituant un LI, sont de l'ordre du trillion [13]. Les recherches actuelles tentent de mieux cibler comment la nature chimique des ions affecte les propriétés des LI.

En effet, l'imidazolium, le pyrrolidinium, le pyridinium, le phosphonium, l'ammonium et le sulfonium sont les cations les plus utilisés (Figure 1).

Ils se subdivisent en deux catégories :

- Les cations cycliques : imidazolium, pyridinium et pyrrolidinium.
- Les cations à chaînes linéaires : phosphonium, ammonium et sulfonium.

Les LI les plus exploités et les plus utilisés ces dernières années, sont les sels à base d'imidazolium. Les imidazoliums peuvent être miscibles ou non dans l'eau selon la nature de l'anion. Le tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIMBF₄) est décrit comme un sel hydrophile, miscible en toute proportion dans l'eau [26], alors que l'hexafluorophosphate du 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIMPF₆) est un sel hydrophobe, peu miscible dans l'eau [27, 28].

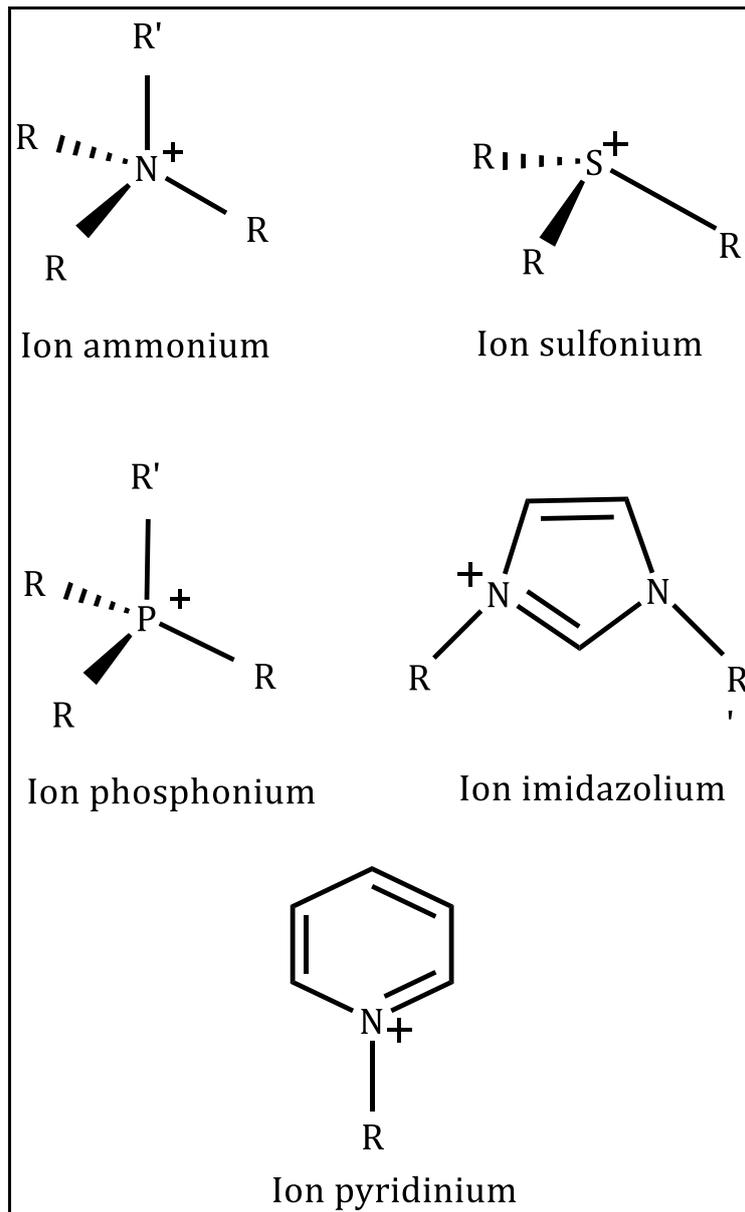


Figure 1- Exemples de cations constituant les LI.

La nature des anions qui composent les LI peut être divisée en trois groupes (Figure 2):

- Les anions polynucléaires qui composent la classe des LI dite de « première génération » formés d'un halogénoaluminate (comme le chloroaluminate AlCl_4^-).
- Les anions mononucléaires inorganiques tels que les halogénures (Cl^- , Br^- , ...).
- Les anions polynucléaires les plus récents sont inorganiques : nitrate (NO_3^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), tétrafluoroborate (BF_4^-); et organiques tels que le trifluorométhanesulfonate (Tf^-), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI^-) et le dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$) [15].

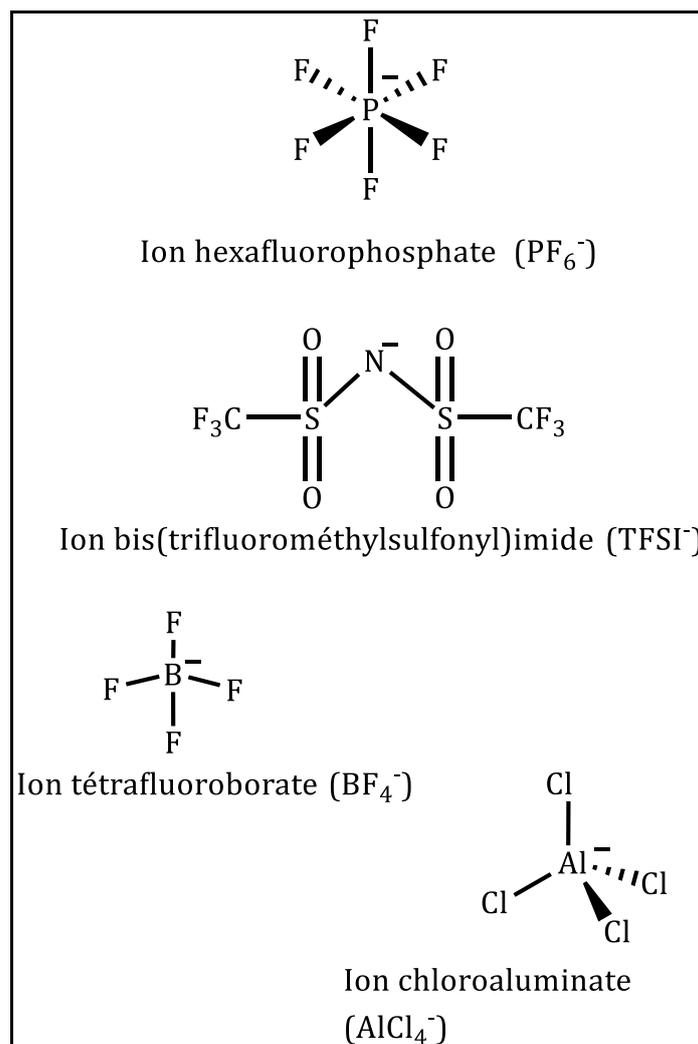


Figure 2- Exemples d'anions formant les LI.

1.3. Synthèse et purification des LI

La synthèse des LI est établie et de nombreux articles discutent la conception et la purification de ces sels fondus à température proche de l'ambiante. Dans cette partie, nous allons décrire les méthodes de synthèse de la famille des imidazolium. Ces méthodes font partie de la chimie organique simple. Nous rappelons que les LIs ont une tension de vapeur négligeable à des températures proches de l'ambiante, ce qui fait que leurs purifications constituent un défi majeur pour pouvoir exploiter leurs propriétés physico-chimiques intéressantes dans les différents domaines de la chimie et ses applications.

Deux types de réaction, la quaternisation et l'échange anionique, sont utilisés pour synthétiser les sels d'imidazolium. La quaternisation s'effectue généralement en une seule étape, conduisant à un LI avec un anion de type halogénure. L'échange de l'halogénure par un anion

polynucléaire se fait lors d'une deuxième étape : métathèse anionique. Lors de la première étape, le cation imidazolium est créé. Puis, par métathèse, l'anion souhaité est introduit pour former le LI désiré.

Lors de la première étape, le cation est créé soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'un des atomes d'azote du cycle d'imidazole par un halogénure d'alcane (Figure 3). La protonation des imidazoles par un acide mène directement aux sels d'imidazolium considérés, tandis que la substitution nucléophile d'un halogénure d'alcane sur l'imidazole conduit avec un bon rendement à l'halogénure d'alkylimidazolium correspondant [29].

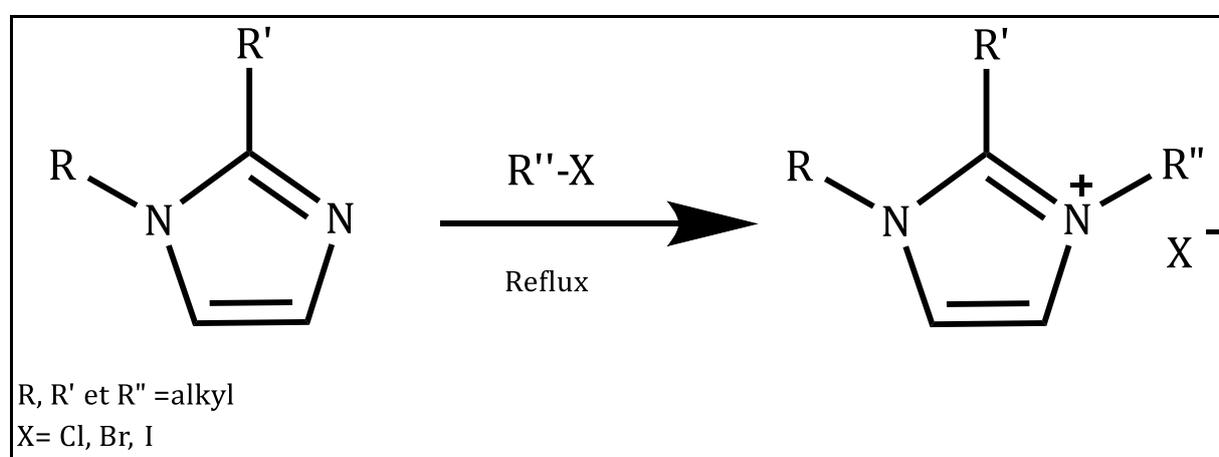


Figure 3- Réaction de quaternisation du noyau d'imidazole.

La substitution nucléophile par un halogénure d'alcane présente l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux peu coûteux. Mais, elle nécessite souvent une purification (généralement par distillation) des réactifs et des temps de réaction relativement importants. La réactivité des halogénures croît selon l'ordre suivant : $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, les fluorures ne pouvant pas être préparés de cette manière [15]. La réactivité des halogénures d'alcane diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. En général, l'utilisation d'un solvant n'est pas primordiale, puisque tous les réactifs sont liquides et miscibles l'un dans l'autre. Cependant, les halogénures sont peu miscibles dans les autres réactifs. Pour cela, les solvants sont utilisés pour garder un milieu réactif homogène. De plus, afin d'accélérer la vitesse de la réaction, on peut augmenter la température du milieu, le solvant permettra alors un meilleur transfert thermique. Lors de la synthèse de LI par addition nucléophile, le 1-méthylimidazole ($T_{\text{eb}}=472\text{K}$) n'ayant pas réagi est le composé le plus difficile à éliminer. Pour cela, il est commode d'ajouter un excès d'halogénure d'alcane limitant ainsi les traces de 1-méthylimidazole. Pour toutes les synthèses

réalisées au cours de ce travail, pour 1 équivalent de 1-méthylimidazole, 1,1 équivalent de bromoalcane a été ajouté. La décantation, en fin de réaction, permet d'éliminer l'excès de solvant et de réactifs, les sels d'alkylméthylimidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques et surtout insolubles dans le milieu réactionnel. Le sel d'alkylméthylimidazolium, une fois séparé, peut être purifié par recristallisation s'il est solide ou par lavage avec un solvant adéquat s'il est liquide à la température ambiante. Le produit est ensuite séché sous vide avant utilisation pour éviter toutes traces d'eau ou de solvants organiques.

L'échange d'anion est ensuite nécessaire pour remplacer l'halogénure par un anion perfluoré (Figure 4), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI) par exemple. Le sel de l'anion perfluoré (le LiTFSI par exemple) et l'halogénure d'alkylimidazolium sont dissous ensemble dans un solvant adéquat sous agitation et à température ambiante.

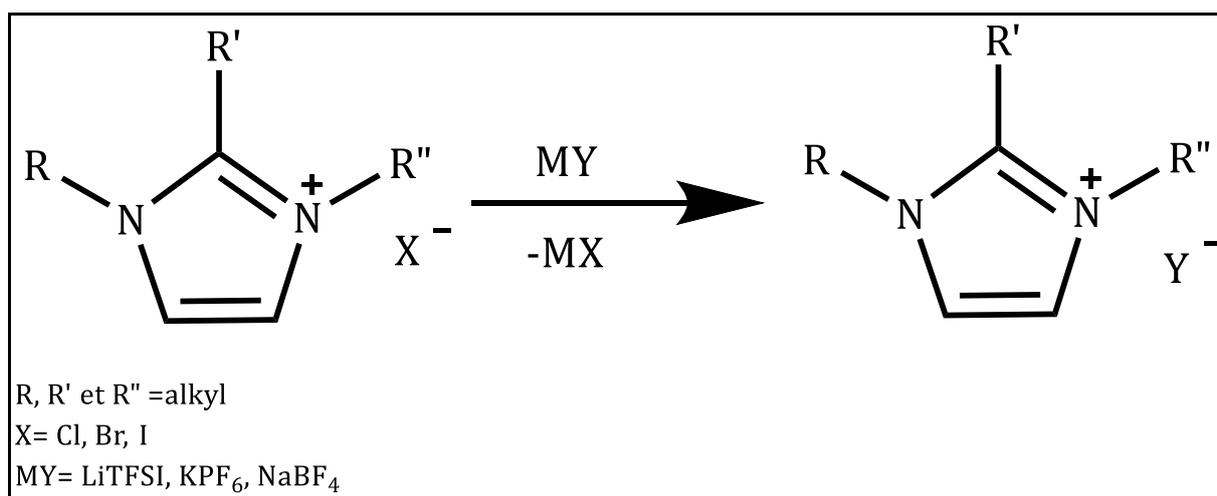


Figure 4- Réaction d'échange d'anions.

En fin de réaction, on obtient deux phases non-miscibles, la première contient le LI perfluoré et la seconde les réactifs non consommés et le produit secondaire de la réaction. Pour les sels hydrophobes, le fait de les laver abondamment avec de l'eau permet d'éliminer les traces de sels inorganiques dans ces LI. La présence d'ions halogénures doit être contrôlée pour s'assurer de la pureté des LI, car l'ensemble des propriétés physicochimiques de ces fluides peut être dramatiquement bouleversé par la présence de tels ions [30]. Un traitement sous vide est nécessaire pour éviter la contamination du LI par l'humidité de l'air. Finalement, l'eau constitue l'impureté la plus gênante pour les LI.

Les propriétés physico-chimiques des LI sont très sensibles à la nature des ions qui les constituent. On peut citer, par exemple, l'effet de la longueur de la chaîne alkyle, qui, à partir d'un certain nombre de carbone, va permettre la formation de nanostructures dans le LI que l'on peut appeler aux micelles [31]. La modulation simple des LI conduit à l'apparition de la terminologie de « liquides ioniques à tâche spécifique » [32]. Ces derniers sont conçus pour effectuer une tâche particulière. Ainsi, il est possible d'introduire un groupement thiol dans un LI afin de l'immobiliser sur une surface métallique et former une monocouche auto-assemblée (SAMs, self-assembled monolayer) ou une fonction vinyle afin de l'incorporer dans des polymères [33].

1.4. Propriétés physico-chimiques des LI

La compréhension de la relation entre la structure du cation et de l'anion s'avère importante afin de déterminer les propriétés physicochimiques des LI purs. D'où, la pureté de ces composés est un facteur primordial influençant les mesures des grandeurs physicochimiques. Du fait, la présence d'eau et/ou d'ions halogénure a un effet significatif sur la masse volumique, la viscosité, la fenêtre électrochimique, le point de fusion, le coefficient de diffusion et la conductivité [30, 34]. Ainsi, la connaissance de ces propriétés supportera le choix du LI le plus approprié en tant que solvant et électrolyte pour l'électrodéposition de l'oxyde de zinc.

1.4.1. Masse volumique

La masse volumique des LI connus est généralement supérieure à celle de l'eau et de la plupart des solvants organiques conventionnels. Pour les sels d'alkylméthylimidazolium, elle diminue quasiment linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation. Elle est inversement proportionnelle à la taille des ions constitutifs des LI. En effet, le sel d'alkylméthylimidazolium composé d'un cation avec une longue chaîne alkyle est moins dense qu'un même sel d'alkylméthylimidazolium portant une chaîne alkyle plus courte [26, 35-38].

En outre, Vranes et al. [39] ont comparé la masse volumique de deux LI : le butylméthylimidazolium et butylméthylpyrrolidinium ayant le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide comme anion. Ils ont étudié l'influence du cation sur la masse volumique en fonction de la température. Pour une même température, plus le cation est volumineux, plus la masse volumique est faible (Figure 5).

Tableau 1- Valeurs de la masse volumique d'une famille d'alkylimidazolium à différentes températures [38]

	$T = 293.15 \text{ K } \rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$		$T = 298.15 \text{ K } \rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$		$T = 313.15 \text{ K } \rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$		$T = 333.15 \text{ K } \rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	
	This work	Literature	This work	Literature	This work	Literature	This work	Literature
	<i>Ionic liquid (Family I) fit to $\ln \rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = a (T/kK) + b$</i>							
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ $a = -0.667; b = 0.614$	1.5197 ₇	1.5229 [9] 1.5234 [9] 1.5260 [12]	1.5147 ₁	1.5179 [9] 1.518 [13] 1.519 [14]	1.4996 ₁	1.5029 [9] 1.5034 [9] 1.5038 [12]	1.4797 ₇	1.4830 [9] 1.4835 [9] 1.4824 [12]
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ $a = -0.672; b = 0.562$	1.4408 ₂	1.4427 [9] 1.4402 [9] 1.43889 [15] 1.44051 [15]	1.4360 ₁	1.4379 [9] 1.436 [14] 1.43410 [15] 1.43573 [15] 1.43704 [16]	1.4216 ₉	1.42299 [16] 1.41978 [15] 1.42140 [15] 1.4235 [9] 1.4212 [9]	1.4026 ₃	1.40092 [15] 1.40255 [15] 1.4045 [9] 1.4024 [9]
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ $a = -0.671; b = 0.515$	1.3755 ₃	1.3751 [9] 1.3754 [17] 1.3750 [17]	1.3710 ₁	1.373 [14] 1.37081 [16] 1.3712 [17]	1.3572 ₅	1.3569 [9] 1.35701 [16]	1.3391 ₆	1.3388 [9] 1.33824 [16]
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ $a = -0.677; b = 0.477$	1.3234 ₃	1.3245 [9] 1.3281 [12]	1.3189 ₁	1.317 [14]	1.3055 ₅	1.3070 [9] 1.3056 [12]	1.2880 ₇	1.2895 [9] 1.2868 [12]
$[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ $a = -0.682; b = 0.449$	1.2828 ₁	1.2824 [9]	1.2783 ₉	-	1.2653 ₄	1.2653 [9]	1.2482 ₉	1.2483 [9]
$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{N Tf}_2]$ $a = -0.689; b = 0.424$	1.2490 ₉	-	1.2447 ₄	-	1.2318 ₉	-	1.2151 ₄	-
$[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ $a = -0.693; b = 0.400$					1.2006 ₀	-	1.1840 ₇	-

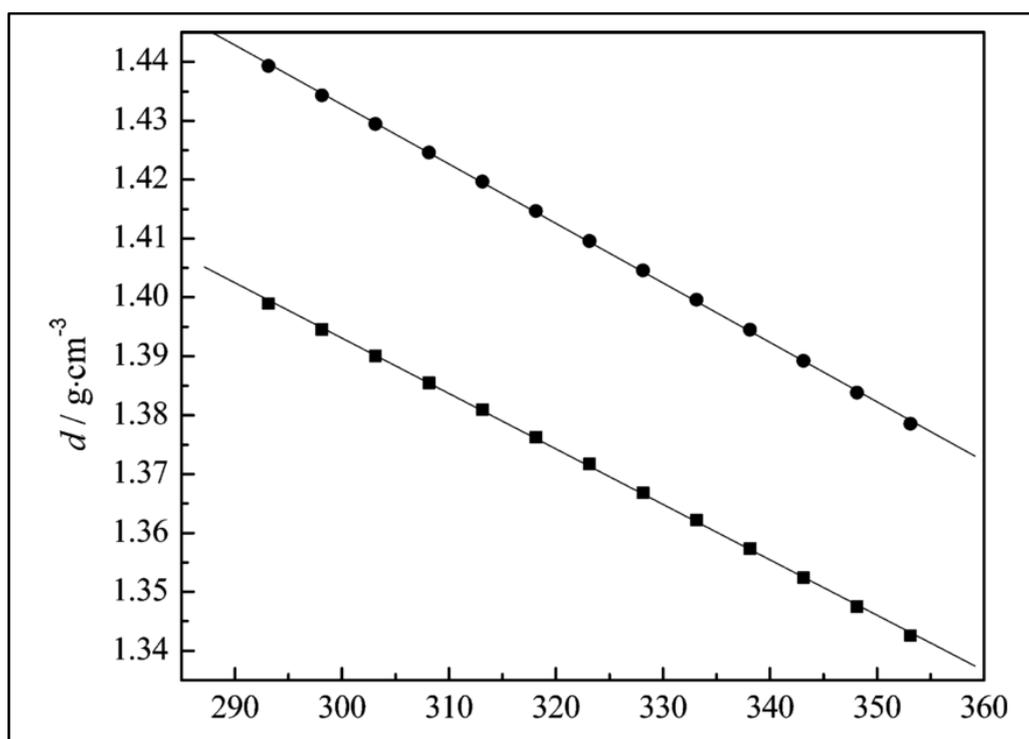


Figure 5- Variation de la masse volumique du butylméthylimidazolium ■ et du butylméthylpyrrolidium ● en fonction de la température [39].

1.4.2. Point de fusion

Le point de fusion d'un LI constitue un critère crucial pour son évaluation [40]. C'est ce paramètre qui a permis de donner le nom de **liquide ionique** à tout sel fondu à moins de 100°C. Sa structure est contrôlée par les forces électrostatiques dans le cas des LI ayant une courte chaîne alkyle et par les interactions de Van der Waals pour les longues chaînes alkyle.

Il est difficile de corréler le point de fusion avec la composition chimique du LI. Les principaux facteurs influençant la température de fusion sont la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogènes, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals [15]. Différents auteurs ont étudié les variations des températures de fusion des LI en fonction de la nature des anions et des cations.

Tableau 2- Variation du point de fusion en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du N-alkyl-N-méthylpyrrolidinium PYR_{1A}TFSI [41].

Alkyl side chain	Sample acronym	mp* (°C) [a]
H	PYR _{1H} TFSI	83.0 (±0.1)
<i>n</i> -Methyl	PYR _{1n1} TFSI	133.0 (±0.1)
<i>n</i> -Ethyl	PYR _{1n2} TFSI	90.1 (±0.1)
<i>n</i> -Propyl	PYR _{1n3} TFSI	9.1 (±0.1)
<i>sec</i> -Propyl	PYR _{1sec3} TFSI	99.8 (±0.1)
<i>n</i> -Butyl	PYR _{1n4} TFSI	-6.3 (±0.1)
<i>iso</i> -Butyl	PYR _{1iso4} TFSI	2.9 (±0.1)
<i>sec</i> -Butyl	PYR _{1sec4} TFSI	18.3* (±0.1)
<i>n</i> -Pentyl	PYR _{1n5} TFSI	10.4 (±0.1)
<i>n</i> -Hexyl	PYR _{1n6} TFSI	-1.6 (±0.1)
<i>n</i> -Heptyl	PYR _{1n7} TFSI	12.3 (±0.1)
<i>n</i> -Octyl	PYR _{1n8} TFSI	-15.2 (±0.1)
<i>n</i> -Decyl	PYR _{1n10} TFSI	+6.1 (±0.1)

La distribution des charges sur les ions est un des facteurs ayant un impact déterminant sur le point de fusion, des charges localisées favorisent généralement la formation de cristaux avec un plus grand point de fusion. Ainsi, il peut être avantageux d'utiliser des ions où il y a délocalisation de charges [42]. Aussi, des ions d'une taille plus importante où les charges sont délocalisées sur une plus grande région auront tendance à donner des LI avec des points de fusion faibles.

En outre, un des facteurs clés expliquant le point de fusion des LI est le fait que leurs constituants sont généralement asymétriques [43]. Cette asymétrie exerce un effet défavorable sur l'empaquetage des ions, rendant ainsi plus difficile l'obtention de structures cristallines

bien ordonnées et d'énergie réticulaire importante, ce qui résulte en un plus faible point de fusion.

La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations a une grande influence sur le point de fusion. Ainsi, les sels d'alkylméthylimidazolium sont regroupés en deux catégories selon que la chaîne hydrocarbonée possède moins ou plus de 8 atomes de carbone [44]. Pour un anion donné, le point de fusion, diminue quand la longueur de la chaîne augmente [45] pour les sels ayant une chaîne alkyle de moins de 8 atomes de carbone. Par contre, le point de fusion augmente avec la longueur de la chaîne alkyle pour les chaînes ayant une chaîne alkyle de plus de 8 atomes de carbone. De plus, pour un cation donné, le point de fusion change avec la nature de l'anion [46, 47] pour les sels de la première catégorie selon l'ordre suivant : $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$; et pour les sels de la seconde catégorie selon $\text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$.

1.4.3. Viscosité

La viscosité des LI est déterminée par leur tendance à établir des liaisons hydrogènes et par la force des interactions de Van der Waals [22]. Ainsi, la viscosité est une fonction des interactions intermoléculaires et de l'encombrement stérique entre le cation et l'anion du LI. La nature des interactions prédominantes varie selon la nature du sel. En plus, la présence d'impuretés telles que l'eau et les solvants résiduels provenant des étapes de synthèse et de purification influence drastiquement la viscosité du sel.

Yu et al. ont montré que la viscosité du LI dépend de la nature du cation et de l'anion [48], et est essentiellement liée à la nature des interactions inter-ioniques entre les deux constituants du sel. De plus, l'effet de chaque type d'interactions varie en fonction de la température. Ainsi, les liaisons de Van der Waals prédominent à faible température et l'effet de l'organisation géométrique des ions se manifeste à haute température [48].

La délocalisation de la charge sur l'anion semble favoriser une faible viscosité par l'affaiblissement de la liaison hydrogène avec le cation (exemple l'anion TFSI⁻).

La longueur de la chaîne alkyle portée par le cation est un paramètre influençant la viscosité. En effet, une longue chaîne alkyle conduit à une viscosité élevée par rapport à une chaîne alkyle courte positionnée au même endroit sur la molécule [36].

En ce qui concerne l'électrodépôt, la viscosité du LI contrôle le transport de matière dans la solution ainsi que la morphologie et l'épaisseur des dépôts obtenus. Ceci est dû au fait que les

cations et les anions affectent la croissance des grains ainsi que leur assemblage. Les cations sont adsorbés à la surface de l'électrode et donc la structure de la double couche dépendra principalement du cation.

La loi d'Arrhenius et la loi de Volger-Tammann-Fulcher (VTF) ont été établies pour étudier et prévoir les variations de la viscosité en fonction de la température. Les LI ayant un cation asymétrique et sans groupement fonctionnel sur la chaîne alkyle obéissent à la loi d'Arrhenius [13, 49], tandis que, les LI portant un cation symétrique et de faible masse molaire suivent la loi VTF. En plus, les valeurs de température de transition vitreuse obtenues à partir de la loi VTF diminuent lorsque la taille du cation et la masse molaire augmentent [38]. Des mesures de la viscosité en fonction de la température d'un certain nombre de sels d'alkylméthylimidazolium ont été réalisées à l'aide de deux viscosimètres différents, l'un basé sur une chute d'une bille et l'autre basé sur un système rotatif (un rhéomètre). Ces études ont montré que la viscosité de ces LI suit la loi VTF et que l'augmentation de la viscosité est proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle [36].

La présence d'impuretés et la calibration de la température du système de mesure sont les principales causes permettant d'expliquer les différences entre les diverses valeurs de viscosité reportées dans la littérature pour un même LI.

1.4.4. Coefficient de diffusion

Cette propriété est liée au déplacement des ions soit d'une manière individuelle, soit sous forme de paires d'ions. Le coefficient de diffusion et le nombre de transport de chaque ion décrivent le transport de matière. En fait, les méthodes d'analyse électrochimiques permettent de mesurer le coefficient de diffusion d'une espèce ionique en se basant sur les lois de diffusion, appelées les lois de Fick.

Lorsqu'on applique un potentiel électrique à une électrode, on observe un déplacement des ions présents dans la solution par migration. Ce phénomène va induire une modification de la couche à proximité de l'électrode. Ce changement affecte les propriétés physicochimiques du LI proche de l'interface et a des effets sur la structure et les caractères de la double couche [12]. Anouti et al. ont effectué des mesures du coefficient de diffusion par des techniques RMN dans deux LI ayant le même cation mais deux anions différents, ils ont montré que le cation et les anions ont le même coefficient de diffusion comme s'ils étaient unis en une paire d'ions.

L'ajout d'un sel au LI n'a pas d'effet sur le coefficient de diffusion de l'électrolyte dans le cas du ferrocène/ferricinium dû aux interactions entre le ferrocène et le cation imidazolium du LI [50].

Selon Bard, la mobilité d'un ion est définie comme étant sa vitesse limite dans un champ électrique. Quand un champ électrique est appliqué, la vitesse de l'ion, dans un premier temps, augmente puis se stabilise à une valeur constante. La mobilité des ions sera confrontée non seulement à la force du champ électrique mais aux forces de frottement essentiellement dues à la viscosité du milieu. Ce mouvement brownien a été étudié par Einstein- un déplacement dans un liquide (stagnant) composé de molécules de plus faible taille que l'espèce de déplacement. Le rayon hydrodynamique de l'espèce en mouvement est alors déterminé en appliquant l'équation de Stokes-Einstein (Eq.1) reliant le coefficient de diffusion de l'espèce considérée à la viscosité dynamique de l'ensemble de la solution.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

T est la température (K).

r est le rayon hydrodynamique de l'espèce (m).

η est la viscosité dynamique du liquide (Pa.s).

1.4.5. Conductivité

La conductivité ionique est l'aptitude d'un milieu électrolytique à laisser passer le courant électrique, de grandes valeurs de conductivités étant associées à une bonne conduction. Quand une différence de potentiel est imposée entre deux électrodes baignant dans un électrolyte, un champ électrique est créé et le courant résultant est alors assuré par le déplacement des ions. Plus le milieu est visqueux moins grande sera la mobilité ionique. La conductivité ionique est un paramètre d'une grande importance en termes d'applications pour un électrolyte [51], notamment puisqu'elle est inversement reliée à la résistance équivalente en série du système [43]. Les LI ont la meilleure conductivité de l'ensemble des solvants non-aqueux ($\sim 10 \text{ mS.cm}^{-1}$) [52]. Par contre, ils sont moins conducteurs que les électrolytes aqueux concentrés dont la conductivité provient de la dissociation des sels ajoutés dans les solvants.

La conductivité d'une espèce ne dépend pas uniquement du nombre d'ions mais aussi de leur mobilité. En particulier, la taille des ions (cations/anions) constituant le LI affecte sa

conductivité. Les ions volumineux réduisent la mobilité de l'ion, ce qui explique la diminution des conductivités. Par exemple, les LIs portant l'anion TFSI⁻ sont moins conducteurs que ceux portant l'anion CH₃CO₂⁻ moins volumineux [53]. En plus, la formation des paires d'ions ou d'agrégations d'ions entraînent la diminution de la conductivité.

La présence des impuretés telles que l'eau influence la conductivité des LI. En effet, La conductivité d'un mélange (LI+eau) peut atteindre une valeur de 98 mS.cm⁻¹, tandis que les LI purs ont des conductivités moindres allant jusqu'à 30 mS.cm⁻¹ pour les plus conducteurs à 25°C [54]. On notera que l'ajout du méthanol, de l'acétone et de l'acétonitrile diminue la conductivité [55].

La dépendance de la conductivité à la température est déterminée par la fluidité, puisque la viscosité est la seule force empêchant le mouvement d'un ion sous un gradient de potentiel fixe [51, 56]. Ainsi, l'augmentation de la température diminue la viscosité et augmente la conductivité.

1.4.6. Fenêtre électrochimique

La stabilité électrochimique des LI est donnée par leur fenêtre électrochimique relativement large, en comparaison à celle de l'eau. La plupart des LI ont des fenêtres électrochimiques entre 3 et 6 V [15]. Cette propriété a été exploitée dans le domaine des piles à combustible [57].

En effet, la fenêtre électrochimique est une des caractéristiques les plus importantes dans des applications électrochimiques. La fenêtre des LI fait de ces sels des solvants intéressants pour des applications telles que l'électrodépôt [13, 58], les batteries [20] ou les supercondensateurs [52] en remplacement des solvants organiques moléculaires ou des sels fondus à haute température.

La fenêtre électrochimique correspond généralement au domaine de potentiels compris entre les murs d'oxydation et de réduction des espèces qui constituent l'électrolyte. Pour les LI, la limite cathodique correspond à la réduction du cation alors que la borne anodique est limitée par l'oxydation de l'anion [59-61]. Elle dépend principalement de la nature chimique de l'électrolyte, des impuretés et du matériau de l'électrode, et dans une moindre mesure de la vitesse de balayage en potentiel et de la température. La fenêtre électrochimique est aussi sensible aux impuretés. La présence d'un faible pourcentage d'eau dans les LIs réduit considérablement sa fenêtre électrochimique [61], par exemple, la fenêtre du tétrafluoroborate

du 1-butyl-3-méthylimidazolium a été réduite de 4,1 V à 1,95 V avec l'ajout de 3% d'eau [62, 63]. De plus, la présence des traces d'halogènes réduit aussi la fenêtre électrochimique car les halogènes s'oxydent plus facilement que l'anion du LI [42].

Dans le cas de l'électrodépôt, le LI sera choisi en fonction de sa limite cathodique. Ainsi, pour les LIs portant le cation imidazolium, la réduction de ce cation est liée à l'acidité de son hydrogène ; la déprotonation de ce dernier est très difficile à cause de sa faible acidité, ce qui se traduit par une réduction difficile de ce cation, et donc une augmentation la fenêtre électrochimique du LI [59].

2. Electrodepôt en milieu LI

Au cours de ces dernières années, les LI sont de plus en plus utilisés pour l'électrodépôt de semiconducteurs [13, 64, 65]. Les processus qui étaient impossibles dans les milieux conventionnels deviennent envisageables en milieu LI. Ils possèdent une large fenêtre électrochimique [15] et une stabilité thermique importante [66]. Le caractère aprotique de la plupart des LIs permet également d'éviter les problèmes liés à la présence des ions hydronium [8] qui conduisent à la formation des bulles de dihydrogène [67] durant les électrolyses. Les dépôts possèdent ainsi de meilleures propriétés mécaniques [9-11]. Certains sont très peu volatils et ininflammables ce qui présentent un avantage certain vis-à-vis de l'environnement et méritent la dénomination de solvants verts [13].

Depuis plus de trois décennies, l'électrodépôt de semiconducteurs a été conduit dans divers solvants tels que les solutions aqueuses, les solvants organiques et les sels fondus à haute température (pour les dépôts de Si, Ge et GaAs) [68-70]. Malgré les nombreux avantages des électrolytes aqueux (coût faible, ininflammabilité, solubilité élevée des sels et faible viscosité permettant un transport de matière rapide), ils ne peuvent pas être systématiquement utilisés comme électrolytes étant donné le faible domaine d'électro-activité de l'eau et de son point d'ébullition égal à 100°C. De tels électrolytes sont donc inutilisables pour des applications électrochimiques nécessitant des températures supérieures à 100°C ou mettant en jeu des éléments difficilement réductibles. Les solvants organiques présentent l'inconvénient d'être volatils et pour certains toxiques. En outre, ils ont une faible conductivité ionique engendrant une chute ohmique importante dans l'électrolyte [24]. Les sels fondus à haute température possèdent des stabilités thermiques élevées (>800°C) et des domaines d'électro-activité importants. Ils possèdent également une grande conductivité électrique et permettent de

solubiliser des quantités importantes des sels métalliques grâce au pouvoir coordonnant des halogénures. L'inconvénient majeur de ce type d'électrolytes est leur température de fusion élevée pouvant atteindre plus de 700°C, ce qui implique une consommation énergétique importante afin de chauffer le sel et contrebalancer l'énergie du réseau. De plus, leur réactivité chimique vis-à-vis de l'air et de l'eau présente dans l'atmosphère peut conduire à la formation de gaz toxiques et corrosifs. Les LI apparaissent donc comme les meilleurs candidats pour l'électrodépôt des semiconducteurs [57].

Un verrou important pour l'électrodépôt est la faible solubilité des sels métalliques dans certains LI, en particulier, dans les LI stables vis-à-vis l'eau et l'air. Il en est ainsi des liquides portant l'anion TFSI, caractérisés par leur grande stabilité électrochimique et leur faible viscosité – par rapport aux autres LI, mais une constante diélectrique plus faible ($\epsilon=10$) que celle de leur homologue halogéné ($\epsilon=15$)[71]. A titre de comparaison, la constante diélectrique de l'eau est de 78. Par ailleurs, les anions des LI sont faiblement coordonnants, notamment, l'anion TFSI. Le pouvoir coordonnant de l'anion du LI est plus faible que celui du sel métallique, la dissociation des ions du sel est ainsi défavorisée. Le fait d'utiliser des sels métalliques possédant le même anion que celui qui constitue le sel fondu à température ambiante permet d'atteindre des solubilités élevées et d'avoir des vitesses de dépôt équivalentes à celles obtenues en milieu aqueux. Donc, la solution est d'utiliser des précurseurs spécifiques aux LI utilisés portant le même anion que le LI [13]. Ces précurseurs sont obtenus par dissociation anodique du métal dans le LI possédant l'anion TFSI.

3. Choix du LI

Dans le but de réaliser des dépôts de semiconducteurs par électrochimie tel que le ZnO, le LI doit avoir par des propriétés physico-chimiques convenable à cette technique de dépôt. Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, la combinaison cation-anion fixe ces propriétés.

Ainsi, les propriétés du LI désiré sont :

- Une large fenêtre électrochimique ;
- Un caractère dissociant suffisant pour faciliter la solubilité des composés précurseurs ; des éléments à déposer. En fait, la vitesse de dépôt dépend de la solubilité du précurseur ;
- Une faible viscosité (par rapport aux autres LI) dans le but d'avoir une mobilité ionique élevée de l'électrolyte et des espèces électro-actives ;

- Un caractère hydrophobe pour limiter la quantité d'eau. Ceci permet d'éviter les problèmes liés à la présence des ions hydronium tels que la formation du dihydrogène affectant la qualité du dépôt [72] ;

A partir de ce point bibliographique, nous avons sélectionné l'anion et la famille de cations. En ce qui concerne l'anion, notre choix s'est porté sur le bis (trifluorométhanesulfonyl) imide, TFSI⁻. Il confère au LI une basse température de fusion, une stabilité électrochimique importante, une faible viscosité et un caractère hydrophobe.

Pour les cations, nous avons choisi les LI de la famille imidazolium conférant une large fenêtre et une bonne conductivité au LI. Peu de données sont disponibles sur l'électrodépôt de ZnO dans les sels d'imidazolium. Ces LI ont une fluidité et une conductivité importante, en particulier, les 1-alkyl-3-méthylimidazolium. Des travaux sur le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du 1-alkyl-3-méthylimidazolium ont montré que l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du cation permet de diminuer la viscosité dynamique du LI [36]. Nous nous sommes donc orientés vers les sels d'imidazolium avec des longueurs de chaînes alkyles différentes.

4. Électrodépôt de ZnO

Le ZnO est un matériau semiconducteur [73], biocompatible [74, 75] et qui a des propriétés optiques [76], photocatalytiques [77] et piézoélectriques [9] intéressantes. Il est ainsi utilisé dans une large gamme d'applications technologiques comme les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes [78, 79], les nanogénérateurs, les détecteurs de gaz [80] et les photoanodes [81]. Il a suscité depuis de nombreuses années un grand intérêt à cause de sa nature multifonctionnelle [5] provenant de la combinaison de ses propriétés physiques [82].

Il existe différentes techniques de déposition de ZnO parmi lesquelles on peut citer le dépôt physique en phase vapeur (PVD)[83] et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [84-86]. Ces deux techniques sont très au point mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures comme elles sont effectuées sous vide poussé [12] et à haute température. L'électrodépôt de ZnO se présente comme étant une technique peu coûteuse et simple à mettre en œuvre. En fait, la structure cristalline et l'épaisseur de la couche mince déposée peuvent être ajustées en jouant sur des paramètres tels que la composition de l'électrolyte, le potentiel de l'électrode, la densité du courant et la température [12].

Peulon et al. [11, 87] ont traité l'électrodépôt cathodique de ZnO dans un électrolyte aqueux saturé en O₂ contenant un sel de zinc. Izaki et al. [10, 88] ont rapporté son électrodéposition à partir d'une solution aqueuse contenant le nitrate de zinc. Un nombre relativement important de publications a montré que la forme et les propriétés des films obtenus varient en changeant certains paramètres tels que la concentration de Zn et du précurseur O, la température et le type du substrat. Quelques études ont été aussi faites dans des solutions non-aqueuses comme les carbonates du polypropylène [89], le diméthylsulfoxyde [90] et les liquides ioniques [1, 5, 91, 92].

En 2009, Azaceta et al. [5] ont utilisé un LI aprotique, le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium (PYR₁₄TFSI), sursaturé en O₂ et contenant le sel de zinc (Zn(TFSI)₂) pour électrodéposer du ZnO en imposant un potentiel de -1,6 V (par rapport à Fc/Fc⁺) à 100°C. Le ZnO est le résultat de la réaction entre Zn²⁺ et l'O₂⁻ provenant de la réduction de l'O₂. Les films ainsi électrodéposés ont un comportement semiconducteurs et présentent des émissions photoluminescentes à température ambiante. Les auteurs ont aussi étudié l'effet de la température et de la concentration du sel de zinc sur la morphologie et la structure cristalline du ZnO électrodéposé [91]. En outre, ils ont préparé des films de ZnO hybrides avec le même LI, mais en utilisant le sel Zn(TFSI)₂ avec le nitrate du 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium (PYR₁₄NO₃) [1].

Doan et al. [93] ont fait un dépôt de zinc en utilisant le PYR₁₄TFSI avec le Zn(TFSI)₂ comme électrolyte, ensuite le dépôt de zinc s'est oxydé à l'air à haute température.

Tulodziecki et al. [92] ont aussi électrodéposé du ZnO en milieux liquides ioniques mais en utilisant le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIMTFSI) et le trifluorométhanesulfonate du 1-butyl-3-méthylimidazolium.

On observe que les LI aprotiques peuvent remplacer les électrolytes aqueux afin d'éviter la formation des ions hydroxydes à partir de la réduction de l'eau. En outre, les pressions de vapeur négligeables de ces sels fondus permettent de faire un dépôt à de haute température améliorant ainsi la qualité du ZnO en diminuant les défauts intrinsèques, sensibles à la température [5].

5. L'oxyde de zinc

5.1. Propriétés structurales

Le zincite, reconnu dans la communauté scientifique comme étant l'oxyde de zinc (ZnO), cristallise sous forme Rocksalt (même structure que le chlorure de sodium NaCl), blende de zinc ou Würtzite [94]. Cette diversité de structures cristallographiques est due à l'existence de natures différentes de liaisons dans le cristal. Ainsi, la différence d'électronégativité existant entre les atomes d'oxygène et de zinc permet au ZnO de se présenter comme un semiconducteur à caractère polaire covalent ou semiconducteur à caractère ionique.

A température et pression ambiante, le ZnO prend la structure Würzite ayant une maille hexagonale appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$ (noté aussi C_{6v}^4) [95]. Les atomes de zinc sont tétracoordonnés [96]. Cette structure est composée d'empilement de doubles couches d'atomes d'oxygène et d'atomes de zinc compactes, selon l'axe c [97]. En fait, ce sont deux sous-réseaux hexagonaux qui s'interpénètrent et qui sont formés d'atomes d'oxygène et de zinc en translation parallèle à l'axe c de la maille, de coefficient de translation égal à $3/8c$.

Les paramètres de la maille élémentaire sont $a=3,2496 \text{ \AA}$, $c=5,2042 \text{ \AA}$ et $\beta=120^\circ$ [98], avec un rapport $c/a=1,601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a=1,633$) (Figure 6) [99].

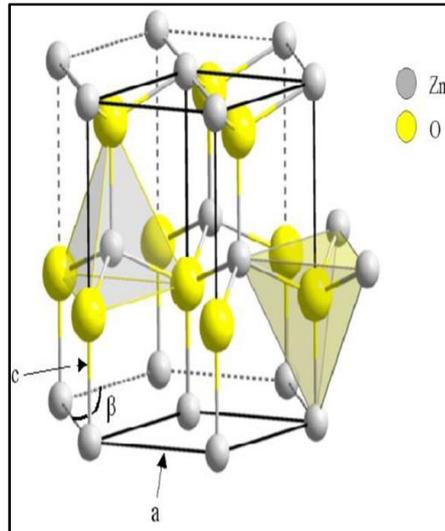


Figure 6- Structure Würtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O.

En site tétraédrique, quatre atomes d'oxygène entourent un atome de zinc et inversement. En effet, la liaison entre l'oxygène et le zinc est caractérisée par un caractère ionique à cause de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Des faces tétraédriques d'oxygène forment les plans $(00\bar{1})$, alors que les sommets tétraédriques de zinc forment les plans (001) . Les faces parallèles à l'axe c sont non polaires $[100]$.

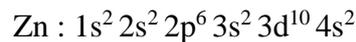
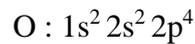
Tableau 3- Caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

Réseau	Hexagonal Würtzite
Paramètres de maille	$a=3,2499 \text{ \AA}$ $c=5,2060 \text{ \AA}$ $c/a=1,6019$
Distance entre le O^{2-} et Zn^{2+} les plus voisins	Suivant l'axe c , $d=1,96 \text{ \AA}$ Pour les autres, $d=1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour la coordination tétraédrique	Zn neutre= $1,31 \text{ \AA}$
Liaison covalente	O neutre= $0,66 \text{ \AA}$
Liaison ionique	$Zn^{2+}=0,6 \text{ \AA}$ $O^{2-}=1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour coordination tétraédrique	$Zn^{2+}=0,7 \text{ \AA}$ $O^{2-}=1,24 \text{ \AA}$

Dans le tableau 3, sont représentées les caractéristiques les plus importantes du ZnO. En s'appuyant sur les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion figurant dans le tableau, on peut conclure que la structure est ouverte. Ceci est dû au fait que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [101], et laissent des espaces vides de rayon 0,95 Å. Dans des conditions précises, les atomes de zinc en excès viennent se loger en position interstitielle, ce qui explique certaines propriétés comme le caractère semiconducteur, photoconducteur, luminescent et les propriétés chimiques du ZnO [102].

5.2. Structure électronique de bande

Comme les atomes de zinc et d'oxygène appartiennent respectivement aux groupes II et VI du tableau périodique, les structures électroniques de bande d'oxygène et de zinc sont [103] :



La bande de valence du ZnO semiconducteur est formé par les états 2p de l'oxygène, alors que les états 4s du zinc forment la bande de conduction.

Ainsi, la largeur de la bande interdite du ZnO est de 3,37 eV [95, 104], ce qui a permis de le classer parmi les semiconducteurs à large gap. Ceci correspond à un seuil d'absorption proche de l'ultraviolet (UV). Il est ainsi possible qu'un électron de la bande de conduction se désexcite et émette un photon UV. Un électron libre peut être créé dans la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence, lorsque l'énergie d'excitation est supérieure ou égale à celle du gap. Ainsi, une interaction coulombienne lie les deux particules et forme l'exciton ayant une énergie estimée à 60 meV. Cette énergie de liaison (~25 meV) est supérieure à l'énergie thermique à température ambiante. D'où, l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement.

5.3. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction, sous la forme massive, est égal à 2 [105]. En couche mince, son indice de réfraction ainsi que son coefficient d'absorption dépendent des conditions d'élaboration. Dans la littérature, l'indice de réfraction varie entre 1,70 et 2,20 [106]. Xu et al. ont montré que le coefficient d'absorption diminue et l'énergie de la bande interdite augmente en améliorant la stœchiométrie du ZnO [107]. En

outre, le ZnO dopé est classé parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO), d'où son utilisation en luminescence.

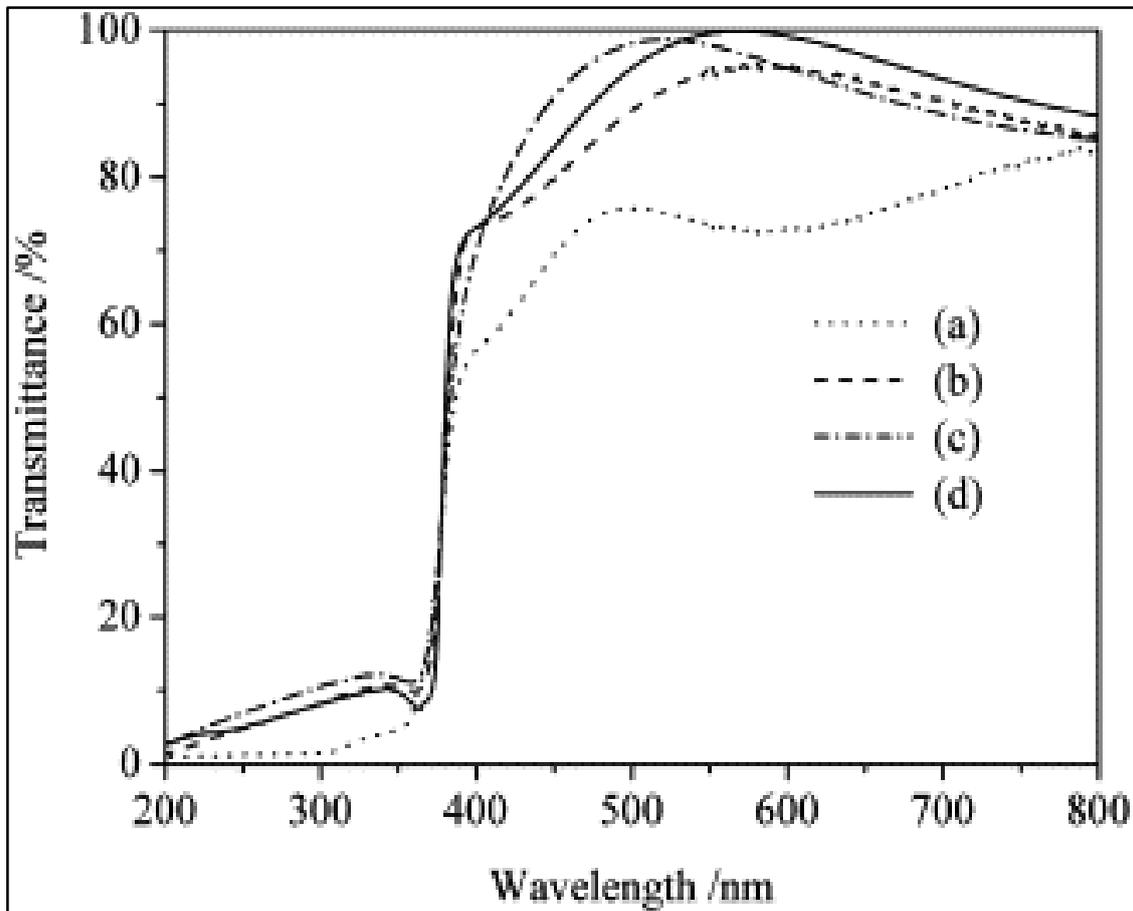


Figure 7- Evolution de la transmission sur une couche mince de ZnO déposée sur du quartz à différentes températures en fonction de la longueur d'onde [108].

Ainsi, sous l'action d'un bombardement d'électrons ou d'un faisceau lumineux hautement énergétique ($E > 3,4$ eV), ZnO émet des photons, et différentes bandes de luminescence peuvent être observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement vert avec $\lambda \sim 550$ nm). Dans le cas des couches minces, les défauts interstitiels du zinc et les lacunes d'oxygène sont les causes de la luminescence visible [109].

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté n_o ; et elle se propagera suivant la seconde direction avec

une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté n_e .

5.4. Propriétés électriques et magnétiques

A l'état pur, l'oxyde de zinc est un semiconducteur de type n. En le dopant, sa résistivité électrique est modifiée. Ceci se fait par introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle ou en créant des lacunes d'oxygène. En effet, les atomes de zinc en position interstitielle et les lacunes d'oxygène, se comportent comme des donneurs d'électrons et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [110]. Des paramètres technologiques tels que le traitement thermique influent les valeurs de la résistivité électrique du ZnO de manière qu'elles varient entre 10^{-4} et 10^{-12} $\Omega \cdot \text{cm}$ [111, 112]. Xu et coll. [107] ont montré une variation différente de la résistivité électrique du ZnO en fonction de la température du dépôt. Le nombre de porteurs libres ainsi que leur mobilité contrôle la résistivité électrique. En effet, la mobilité dépend de la température du recuit insitu et de la taille des cristallites de ZnO [112]. En augmentant la température de 160°C à 300°C, la mobilité du ZnO augmente de $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et arrive à $22 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et la taille des cristallites passe de 145 nm à 275 nm. Au-delà de 300°C, la mobilité diminue de $22 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $19 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et la taille des cristallites diminue de 275 nm à 270 nm [113]. Dans le cadre des recherches des propriétés magnétiques des matériaux appelés « Semiconducteurs magnétiques dilués », des études ont été faites sur les couches minces de ZnO dopé avec des métaux de transition [114] : les propriétés magnétiques du ZnO sont améliorées par ce dopage [115].

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Cette dernière appartient au groupe de symétrie P63mc qui ne présente pas de centre de symétrie. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Un dipôle électrique apparaît ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse).

5.5. Applications

Il existe de nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines, parmi lesquelles on citera :

5.5.1. Cellules solaires

Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des films de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière et ils empêchent le courant de fuite. Par ailleurs en dopant ces nanofils avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules [116].

5.5.2. Diodes électroluminescentes

Depuis l'obtention expérimentale de l'émission laser du ZnO dans le domaine UV à la température ambiante [8], d'importants travaux de recherche ont été menés pour résoudre le problème du dopage p du ZnO, indispensable pour la réalisation des jonctions PN à partir desquelles seront développés des lasers et des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV.

5.5.3. Capteurs chimiques et détecteurs mécaniques

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, telles que l'absorption de surface. En effet, la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application en tant que capteur chimique ou d'humidité [85]. Il est aussi utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques [117].

5.5.4. Générateurs d'électricité

Les propriétés piézoélectriques des nanofils de ZnO sont aussi exploitées dans le cas des nanogénérateurs de courant piézoélectrique, et ceci par la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, grâce à la déformation aisée de ces nanofils.

5.5.5. Vitrages intelligents et couches de revêtement anti UV

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultraviolet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. De plus, il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [118] : elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique ; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO. Ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages

intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi, on pourrait contrôler l'éclairage à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres.

Conclusion

Nous avons examiné dans ce chapitre les généralités ainsi que les propriétés physico-chimiques des LI. Comme nous cherchons à utiliser ces derniers en tant que solvants et électrolytes pour l'électrodéposition de ZnO, nous nous sommes dirigés vers le choix d'une famille d'imidazolium portant l'anion TFSI donnant ainsi le caractère hydrophobe aux LI.

Chapitre II : Techniques **expérimentales**

Chapitre II : Techniques expérimentales

Suite à l'étude bibliographique détaillée dans le chapitre précédent et en se basant sur les propriétés désirées, nous avons synthétisé quatre LI hydrophobes appartenant à la famille des imidazoliums. Nous avons ensuite réalisé des caractérisations physico-chimiques et électrochimiques de ces LI purs dans le but de déterminer les facteurs influençant la réalisation des dépôts de ZnO. Nous allons présenter, en premier temps, la synthèse des LI. Ensuite, les techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser ces LI purs seront décrites, en particulier, celles permettant de mesurer la masse volumique, la viscosité dynamique et la conductivité.

La cellule électrochimique utilisée sera décrite, ainsi que les différentes techniques mises en œuvre pour la caractérisation électrochimique et pour la réalisation des dépôts de ZnO au cours de ces travaux de thèse comme la voltammétrie à balayage linéaire, la voltammétrie cyclique, les mesures d'impédance électrochimique ainsi que la chronoampérométrie.

La dernière partie de ce chapitre porte sur la description des techniques de caractérisation morphologique, structurale et optique des dépôts réalisés.

1. Synthèse des LI

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, nous nous sommes orientés vers les sels d'imidazolium ayant des longueurs de chaînes alkyles différentes et un caractère hydrophobe, porté par la nature de l'anion TFSI. Ainsi, nous avons synthétisé le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du 1-éthyl-3-méthylimidazolium EMIMTFSI, du 1-butyl-3-méthylimidazolium BMIMTFSI, du 1-octyl-3-méthylimidazolium OMIMTFSI et du 1-décyl-3-méthylimidazolium DMIMTFSI. Les quatre sels ont été synthétisés selon le même protocole opératoire. Ils sont préparés par échange d'anions à partir des bromures du 1-alkyl-3-méthylimidazolium. Ces derniers ont été préparés à partir de la réaction de quaternisation du 1-méthylimidazole avec un excès du 1-bromoalcane (éthane, butane, octane ou décane) dans l'acétate d'éthyle utilisé comme solvant. Le mélange est porté à reflux pendant 24 h. Nous observons la formation de deux phases : la phase supérieure contient les réactifs n'ayant pas réagi, elle est transvasée dans un autre récipient, tandis que la phase inférieure, formée par le sel d'imidazolium, est lavée trois fois à l'acétate d'éthyle dans le but d'éliminer les réactifs n'ayant pas réagi, en particulier le 1-méthylimidazole. L'acétate d'éthyle résiduel est éliminé

sous vide, à 70°C. Le sel d'imidazolium obtenu est de couleur jaune pâle. Les LIs, les bromures du 1-alkyl-3-méthylimidazolium sont obtenus avec un rendement massique de 80%.

Le lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide LiTFSI est ajouté au bromure du 1-alkyl-3-méthylimidazolium en solution dans l'eau dans un rapport molaire 1 : 1 afin de former le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du 1-alkyl-3-méthylimidazolium. Le mélange, mis sous agitation à température ambiante pendant 4 jours, présente deux phases. La phase supérieure, contenant le bromure de lithium LiBr dans l'eau sera décantée et éliminée. La phase inférieure, contenant le LI désiré, est lavée par plusieurs ajouts de petits volumes d'eau, jusqu'à ce que la phase aqueuse (contrôlée par un test au nitrate d'argent) ne présente plus d'ions bromure. Les traces d'eau sont éliminées, d'une part, par l'évaporateur rotatif, puis par lyophilisation pendant 24 h. Tous les LI que nous avons synthétisés ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et par spectrométrie de masse.

La teneur en eau des sels ainsi synthétisés a été mesurée par la méthode de Karl Fischer en utilisant le coulomètre C20 de Mettler Toledo. C'est en 1935 que ce chimiste allemand avait inventé cette méthode. Elle consiste à doser l'eau présente dans une solution par une réaction avec l'iode. Les quantités d'eau de nos échantillons étant faibles, la version coulométrie a été choisie. Le coulomètre C20 permet de déterminer une teneur en eau comprise entre 1 ppm et 5%.

Tableau 4- Teneur en eau dans chacun des quatre LIs synthétisés

LI	Teneur en eau (ppm)
EMIMTFSI	0,53±0,01
BMIMTFSI	0,46±0,01
OMIMTFSI	0,33±0,01
DMIMTFSI	0,37±0,01

2. Mesure de la masse volumique

La masse volumique est mesurée en utilisant un densimètre à tube vibrant Anton Paar, modèle DMA 5000, opérant à pression atmosphérique. Le calibrage interne de l'appareil est réalisé en mesurant la masse volumique de l'eau bidistillée.

Lors de la mesure, le liquide est introduit lentement à l'aide d'une seringue dans le densimètre afin d'éviter la formation de bulles d'air. La température est contrôlée par un module Peltier à $\pm 10^{-3}$ K, comme la masse volumique dépend de la température. La reproductibilité de la mesure de la masse volumique est de $\pm 10^{-6}$ g.cm⁻³.

Les mesures de la masse volumique de chaque LI ont été prises tous les 5 K sur une plage de 293 à 333 K.

3. Mesure de la viscosité dynamique

L'inconvénient majeur des LI est leur viscosité élevée. Elle contrôle notamment le mouvement des ions de l'électrolyte vers l'électrode de travail, et dépend fortement de la température, d'où vient l'importance d'étudier sa variation en fonction de la température. Comme nous avons synthétisé quatre LI portant différentes longueurs de chaîne alkyle, nous avons pu mettre l'accent sur l'effet de la longueur de la chaîne cationique sur le comportement physico-chimique des LI. En outre, cette étude nous a permis de corréler les mesures expérimentales de la viscosité dynamique avec les lois décrivant leurs variations phénoménologiques en fonction de la température.

Les mesures de la viscosité dynamique de chaque LI pur ont été faites à l'aide d'un viscosimètre à bille Anton Paar, Lovis 2000M/ME qui est basé sur la chute d'une bille en acier dans un tube capillaire contenant le liquide. L'appareil couvre une large gamme de températures et d'angles de déviation. Le contrôle de la température est fait par un système Peltier à $\pm 10^{-3}$ K. La gamme de température étudiée est comprise entre 298 K et 333 K, avec une mesure réalisée toute les 5 K.

4. Mesure de la conductivité ionique

Comme la conductivité de l'électrolyte est proportionnelle à la mobilité des ions et que le dépôt dépend du transport des ions dans l'électrolyte, nous avons étudié l'évolution de la conductivité des LI purs en fonction de la température, tout en mettant en relief l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la conductivité.

Ainsi, nous avons mesuré la conductivité ionique de chaque LI avec un conductimètre CDM230 de MeterLabTM, Radiometer analytical. Ceci a été fait à l'aide d'une cellule de conductivité formée de deux plaques de platine, de Radiometer Analytical CDC741T-6, avec une sonde de température (2-pole Pt sensor, $K=1,0 \text{ cm}^{-1}$, glass body).

Avec une solution standard de KCl de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C , nous avons calibré la cellule expérimentale, et sa constante était de $1,0358 \text{ cm}^{-1}$. La température des échantillons a été contrôlée par un cryothermostat avec une stabilité thermique de $\pm 0,03^\circ\text{C}$. Pour une température donnée, un temps de 20 min est nécessaire pour que l'échantillon atteigne

l'équilibre thermique, alors qu'il a fallu 40 min de temps de passage d'une valeur de température à une autre.

5. Techniques électrochimiques

Dans cette partie, nous présentons la cellule électrochimique à trois électrodes que nous avons réalisées au LISE. Ensuite, nous discutons les techniques électrochimiques qui nous ont permis d'étudier les propriétés des LI purs, et de réaliser l'électrodépôt de ZnO et de le caractériser électrochimiquement.

5.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée a été faite sur mesure au LISE. Elle est conçue en verre pyrex avec un volume interne 8 mL et munie d'une double paroi pour mettre la circulation du liquide caloporteur avec un thermostat/cryostat. Les expériences de l'étude des comportements électrochimiques des LI et de caractérisation électrochimique des dépôts ont été réalisées à 25°C.

Le dispositif à trois électrodes permet une mesure du potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et un passage de courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Pour l'étude des propriétés électrochimiques des LI purs, plusieurs matériaux d'électrodes de travail ont été utilisés : l'or (de diamètre, $\Phi=200\ \mu\text{m}$), le platine ($\Phi=100\ \mu\text{m}$) et le carbone ($\Phi=11\ \mu\text{m}$). Chacune de ces électrodes a été soigneusement nettoyée par polissage mécanique et sa surface a été activée en balayant à $100\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pendant 10 min entre -1 et 1,3V dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration $0,1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La contre-électrode est une grille de platine de surface $1\ \text{cm}^2$. En ce qui concerne le choix de l'électrode de référence, nous avons dû la fabriquer pour pouvoir travailler dans les LI purs. En effet, il est impossible d'utiliser les électrodes de référence usuelles qui contiennent de l'eau qui risque de contaminer le milieu d'étude. Ainsi, l'électrode de référence conçue est formée du couple Ag/Ag^+ . Elle consiste en un fil d'argent plongé dans une première jonction contenant du LI saturé en nitrate d'argent AgNO_3 , terminée par un verre fritté. Une deuxième jonction contenant le LI pur vient protéger la solution de travail de toute contamination par des ions contenus dans la première jonction. Toutes les études du comportement électrochimique des LI ont été effectuées dans une boîte à gants sous argon.

Pour la réalisation des dépôts de ZnO, l'électrode de travail est le substrat d'oxyde d'étain dopé fluor (FTO) de surface 1 cm^2 sur lequel nous avons fait le dépôt. Le substrat conducteur est nettoyé suivant le protocole décrit par C. Badre [96]. Il est immergé dans un récipient d'acétone placé dans une cuve à ultrasons pendant 5 min. Cette opération est renouvelée en remplaçant l'acétone par l'éthanol absolu. Après un lavage abondant à l'eau, le FTO est plongé pendant 2 min dans l'acide nitrique 45% dans la cuve à ultrasons. Il est ensuite rincé avec de l'eau bidistillée et séché à l'air.

La contre-électrode est un barreau de zinc afin de compenser la perte des ions Zn^{2+} de l'électrolyte lors du dépôt.

5.2. Voltammétrie à balayage linéaire

La voltammétrie à balayage linéaire est une technique d'analyse électrochimique qui consiste à appliquer un potentiel $E(t)$ variant linéairement au cours du temps et mesurer l'intensité qui en résulte.

5.3. Voltammétrie cyclique à balayage

La voltammétrie cyclique est un cas particulier de la voltammétrie à balayage linéaire de potentiel. Elle consiste à imposer un balayage de potentiel en fonction du temps. Cette technique permet de rendre compte de la cinétique des phénomènes électrochimiques.

La cinétique d'une réaction électrochimique est contrôlée, d'une part, par le transfert électronique entre l'électrode et les espèces de l'électrolyte et, d'autre part, le transport de la matière de l'électrolyte jusqu'à la surface de l'électrode. Trois modes de transport de la matière interviennent : la migration, la diffusion et la convection.

- La migration est le déplacement des espèces chargées dans un gradient de potentiel (champ électrique dans l'électrolyte).
- La diffusion est le déplacement des espèces selon un gradient de concentration.
- La convection correspond au déplacement forcé des espèces induit, par exemple, par le mouvement de rotation dû à une électrode tournante.

Dans le cas d'une limitation par la diffusion, le coefficient de diffusion des espèces est calculé d'après l'équation de Randles-Sevcik :

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec I_p est le courant du pic (A).

n est le nombre de moles d'électrons transférés par mol de réactif.

A est la surface de l'électrode (cm^2).

D est le coefficient de diffusion du soluté ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

C est la concentration du soluté ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

v est la vitesse de balayage ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est une technique de caractérisation qui permet d'étudier la fonction de transfert de systèmes électrochimiques. Afin de pouvoir considérer que la mesure est effectuée sur un système linéaire invariant dans le temps, on applique une perturbation de très faible amplitude autour d'un point de fonctionnement supposé alors quasi-stationnaire (système à l'équilibre) pendant la mesure (Figure 8). Dans ces conditions, il est possible d'obtenir une réponse électrique fiable correspondant à l'état du système au moment de la perturbation [119]. Cette méthode est une généralisation de la mesure de la résistance électrique à l'aide de la loi d'Ohm appliquée aux tensions alternatives. Elle a souvent été utilisée pour la caractérisation des phénomènes de relaxation des électrolytes et des interfaces électrode/électrolyte [24]. Les signaux utilisés sont de faibles amplitudes afin de minimiser les phénomènes de polarisation des électrodes qui surviennent en courant continu et de prévenir des réactions parasites susceptibles de changer la composition du milieu. Dans ce cas, une excitation en tension à la pulsation ω donne une réponse en courant à la même fréquence. L'amplitude en courant ainsi que son déphasage ϕ permettent de déterminer l'impédance de la cellule électrochimique. Les équations de la tension imposée ainsi que celle de la réponse mesurée en courant sont données par :

$$U(\omega) = U_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$I(\omega) = I_0 \exp(i(\omega t + \phi)) \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec U_0 et I_0 les amplitudes des signaux en tension et en courant. L'impédance s'écrit alors :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) \quad (\text{Eq. 5})$$

L'impédance du système est tracée dans le plan de Nyquist avec la partie réelle $Re(Z)$ en abscisse et l'opposé de la partie imaginaire $Im(Z)$ en ordonnée.

Grâce à cette technique, plusieurs grandeurs peuvent être mesurées comme la conductivité, les nombres de transport, la résistance des couches de passivation à l'interface électrode/électrolyte...

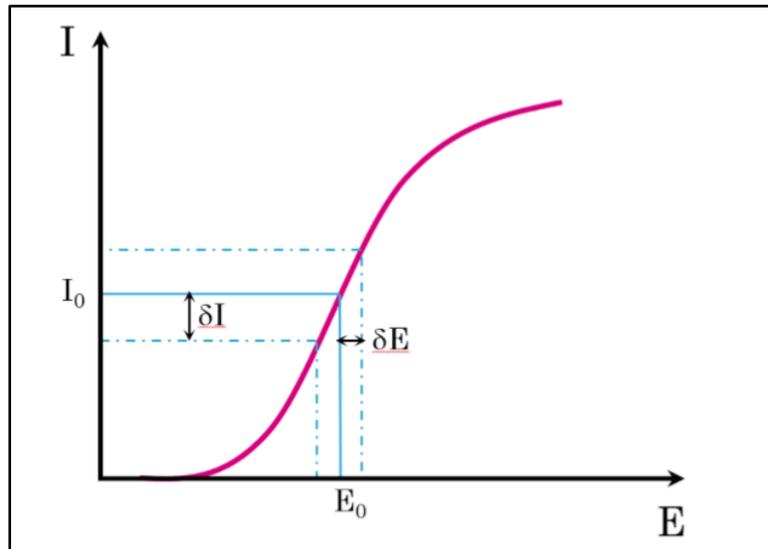


Figure 8- Signal caractéristique d'une perturbation électrochimique [120].

5.5. Chronoampérométrie

L'électrolyte que nous avons choisi est formé du sel métallique $Zn(TFSI)_2$ dans le LI (EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI ou DMIMTFSI). Pour la réalisation des dépôts, nous avons utilisé la chronoampérométrie qui consiste à imposer un potentiel contrôlé par le potentiostat GAMRY 600+.

Cette méthode électrochimique consiste à imposer ou fixer un potentiel et enregistrer les variations du courant en fonction du temps. Un des intérêts de cette méthode, dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, est de permettre de mettre en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [121].

Le schéma théorique (Figure 9) de la courbe courant-temps pour une germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

- La zone I (temps court) correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes,
- La zone II correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode,
- La zone III (temps longs) traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé.

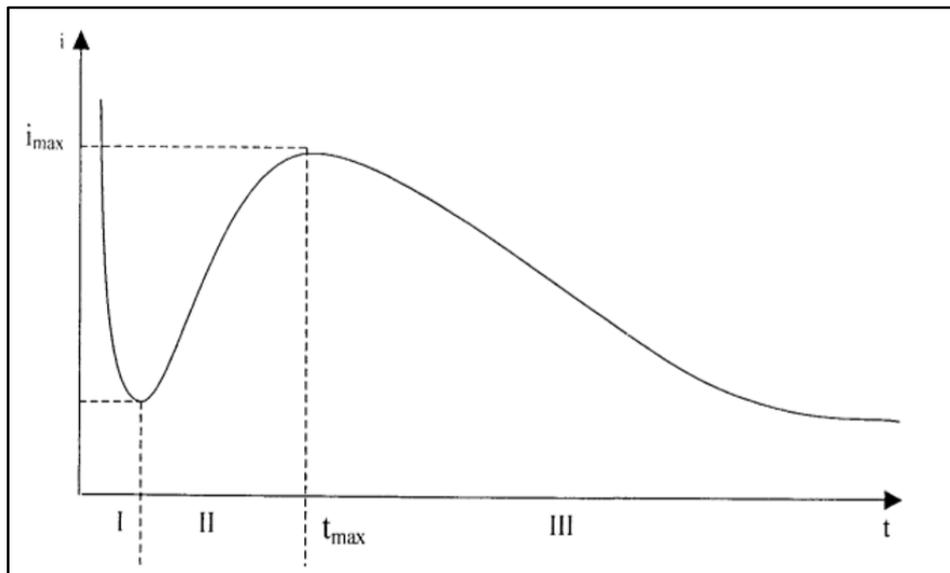


Figure 9- Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

6. Etude de la morphologie, de la structure et des propriétés optiques des dépôts

Afin d'étudier la morphologie et la composition des dépôts, et pour comparer les résultats en fonction des conditions expérimentales de l'électrodépôt telles que la nature du bain électrolytique, la concentration du sel métallique et la source du O^{2-} dans l'électrolyte, nous avons réalisé des analyses de la surface des dépôts par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX). Chacune de ces techniques nous a apporté une information sur la morphologie de la surface et/ou la composition chimique des dépôts réalisés. La MEB consiste à réaliser des images haute résolution montrant la morphologie de la surface. Elle permet aussi de déterminer la nature des éléments à la surface par la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Cependant, cette analyse élémentaire ne nous donne pas une analyse structurale du dépôt. Pour cette raison, nous avons fait des analyses par diffraction des rayons X qui nous a permis d'étudier l'état de cristallinité du dépôt.

Les propriétés optiques, en particulier, la transmittance et l'absorbance, ont été également étudiées afin de déterminer à l'énergie de gap du ZnO électrodéposé.

6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Sa résolution est supérieure à la microscopie optique. En effet, les photons utilisés en microscopie optique sont remplacés par des électrons balayant la surface de l'échantillon. Ainsi, la longueur d'onde est inférieure à celle du photon et donc la résolution est plus élevée.

Les électrons, dont l'énergie est comprise entre 1 et 40 keV, balayent la surface et excitent l'échantillon. Les interactions entre les électrons et l'échantillon conduisent à des émissions des électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X. Les électrons secondaires et rétrodiffusés donnent des informations sur la morphologie de la surface (traduit sous la forme d'images) alors que les rayons X informent sur la composition (EDX).

La figure 10 schématise un microscope électronique à balayage. Il est ainsi constitué de :

- Une colonne maintenue sous un vide suffisant.
- Un canon à électrons comprenant une source et un dispositif à haute tension, accélérateur des électrons.
- Un ensemble de lentilles électroniques destinés à former un pinceau fin et intense.
- Un condensateur final et un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser sur la surface à examiner un fin pinceau d'électrons presque parallèle.
- Un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage.
- Un porte-objet mobile en platine.
- Un détecteur d'électrons principalement secondaires et un dispositif d'amplification du signal, rapide et à faible bruit.
- Un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

Les analyses pour les vues de surface et des coupes transversales ont été faites sur nos échantillons avec un microscope haute résolution à canon à émission de champ SEM-FEG ultra 55 Zeiss. Il est aussi muni d'un détecteur EDX pour les rayons X.

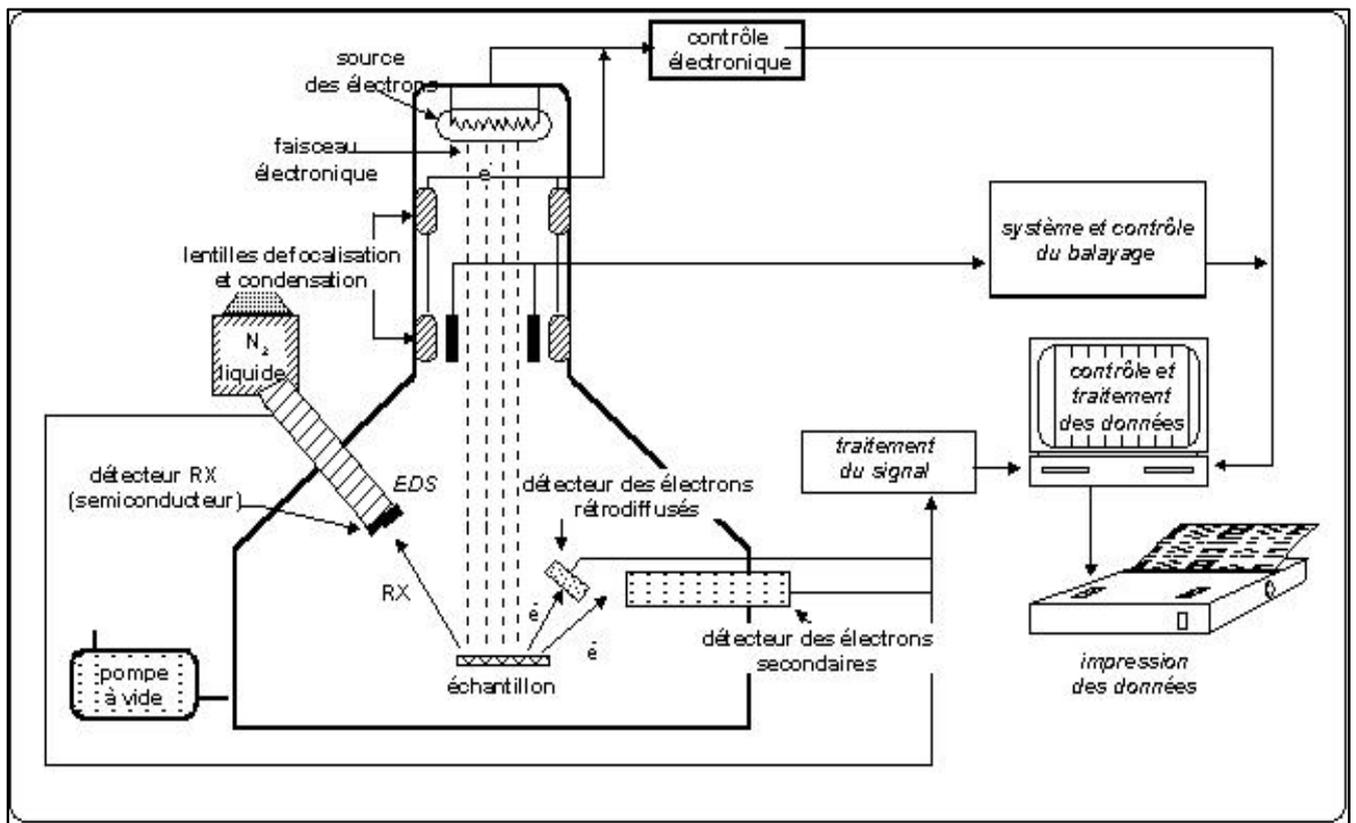


Figure 10- Principe d'un microscope électronique à balayage.

Source : <http://www.lrmh.fr/Microscopie-electronique-a.html>

6.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'identification et de caractérisation de la structure cristalline des matériaux. Elle donne des informations sur la nature de la structure cristalline des dépôts. L'appareillage que nous avons utilisé comprend un générateur de haute tension (60 kV maximum), courant (60 mA maximum), un tube à RX (anticathode cuivre), un refroidissement à eau, un détecteur CCD et un ensemble électronique chargé de piloter le goniomètre et d'enregistrer les diffractogrammes.

Le tube à rayons X et le bras du détecteur CCD sur la tête du goniomètre pivotent d'un angle θ au cours des acquisitions.

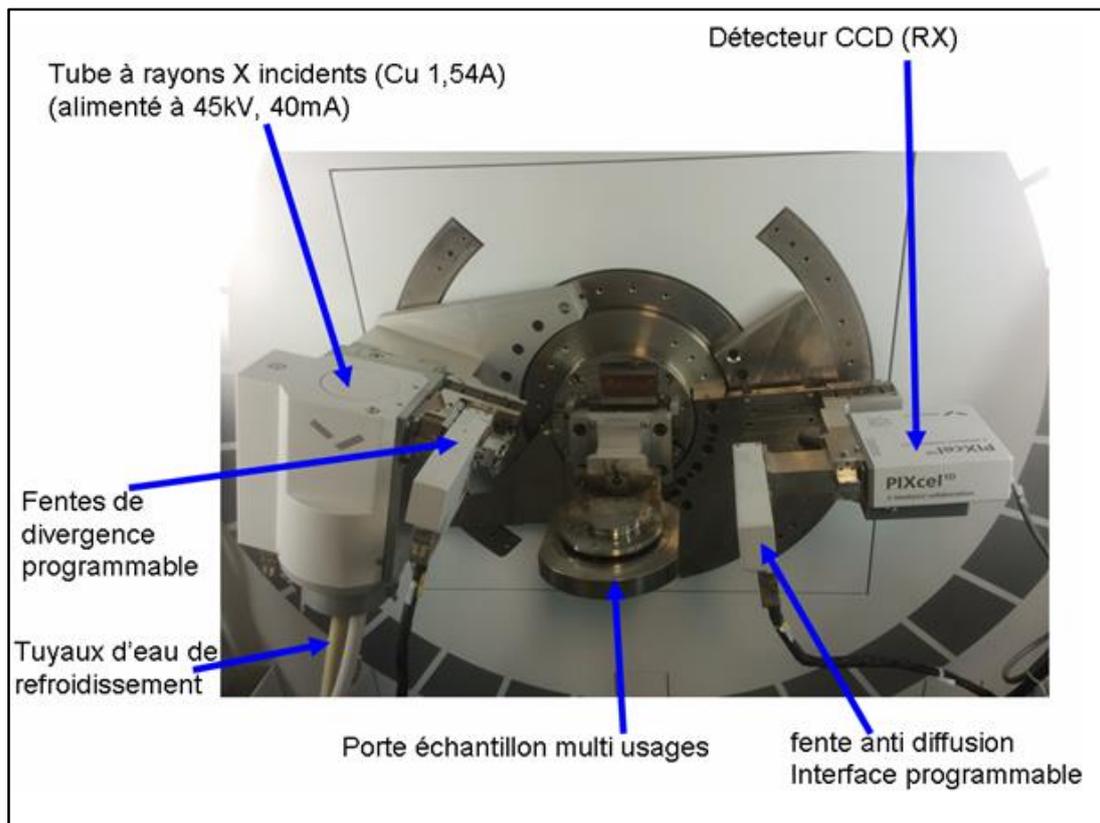


Figure 11- Vue en détail du porte échantillon en tête goniométrique avec un tube RX, fentes programmables et détecteur.

Source : [\[https://www.lise.upmc.fr/diffractionx\]](https://www.lise.upmc.fr/diffractionx)

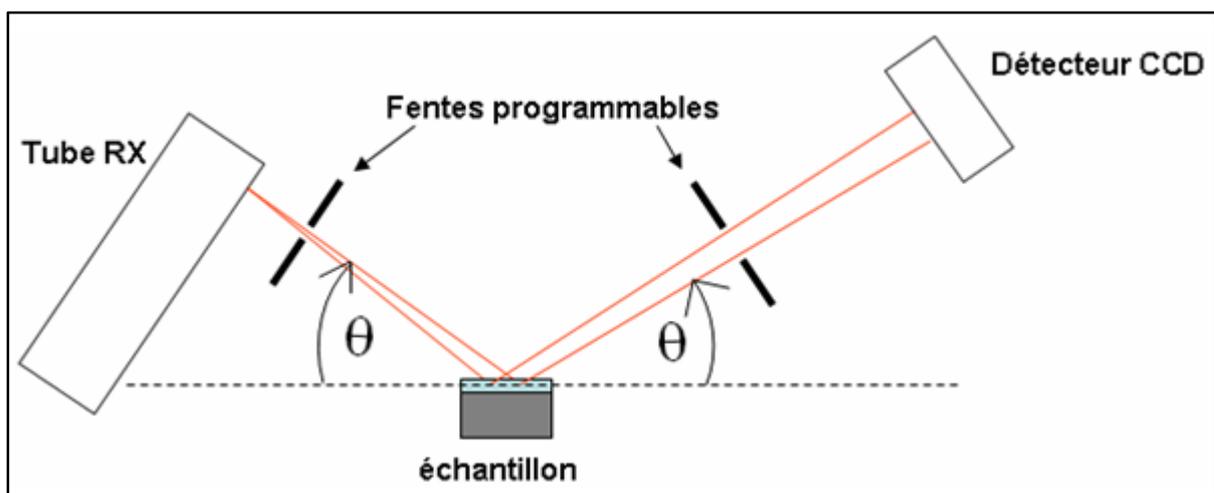


Figure 12- Schéma du trajet optique des rayons X en mode goniométrique.

Source : [\[https://www.lise.upmc.fr/diffractionx\]](https://www.lise.upmc.fr/diffractionx)

Les pics de diffraction sont déterminés par la loi de Bragg selon l'équation suivante :

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec n est l'ordre de réflexion.

λ est la longueur d'onde des rayons X (cm^{-1}).

d est la distance inter-réticulaire (cm).

θ est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre à rayons X Empyrean Panalytical. Le tube à anode de cuivre est de longueur d'onde $K\alpha$ (mélange $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$) $\lambda=1,5425 \text{ \AA}$.

6.3. Propriétés optiques

La transmittance et l'absorbance optique de nos échantillons ont été mesurées à température ambiante avec un spectrophotomètre U-4001 Research-Grade, UV-Vis-NIR de Hitachi. Il est équipé d'une sphère d'intégration de 60 mm, d'une table optique et d'un accessoire de réflexion spéculaire de 45° pour la mesure de transmittance et absorbance des échantillons solides. La gamme spectrale de ce spectrophotomètre s'étend entre 175 et 2600 nm. Lors de nos études, toutes les mesures de transmittance et d'absorbance optique ont été réalisées entre 300 et 500 nm.

**Chapitre III : Etude des
propriétés physico-
chimiques et
électrochimiques des LI**

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des LI

Dans ce chapitre, nous étudions les caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques des LI synthétisés et l'effet de la longueur de la chaîne alkyle cationique sur leurs comportements en tant que milieu réactionnel. En particulier, nous présentons les mesures de la masse volumique, la viscosité dynamique et la conductivité ionique des sels de 1-alkyl-3-methylimidazolium purs en fonction de la température. De point de vue électrochimie, nous avons déterminé la fenêtre de non-électroactivité, le coefficient de diffusion ainsi que le transfert de charge du ferrocène-méthanol FcMeOH, pris comme molécule sonde [122] dans ces LIs.

1. Masse volumique des LI

Des mesures de masse volumique en fonction de la température et de la longueur de la chaîne alkyle attachée au cation ont été réalisées. Les variations des masses volumiques, ρ , du EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI sur une gamme de température allant de 293 K à 333 K sont présentées sur la figure 13. Nous observons une variation linéaire de ρ en fonction de la température pour tous les LI synthétisés. Deux effets importants sont observés sur cette figure. Tout d'abord, dans la gamme de température étudiée, la pente de la masse volumique est indépendante de la longueur de la chaîne cationique. En outre, quand la longueur de la chaîne alkyle augmente, les LI présentent des difficultés à s'arranger et les liaisons d'hydrogène intermoléculaires associées à la taille augmentent [37]. La distance moyenne entre les ions augmente quand la longueur de la chaîne alkyle augmente, ce qui diminue la force des liaisons d'hydrogène intramoléculaires. D'après les mesures de masse volumique, le coefficient d'expansion thermique α est défini selon :

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Eq. 7})$$

Avec v , le volume molaire du LI et T la température. Le tableau 4 regroupe les coefficients d'expansion thermique des LI étudiés.

Ainsi, quand la chaîne alkyle augmente, le coefficient d'expansion thermique augmente, mais sa valeur est inférieure à celle publiée dans la littérature [27, 38]. Cette augmentation est due au fait que les LI avec de longues chaînes alkyles révèlent un faible degré de liaisons

hydrogène. Nous avons remarqué que la variation de α avec la longueur de la chaîne alkyle n'est pas linéaire.

A titre comparatif, nous avons listé les valeurs de la littérature dans le tableau 16 en annexe. Les différences entre les valeurs de la masse volumique obtenue par les autres auteurs sont essentiellement dues à la présence d'impuretés (eau et halogénures, généralement), et aux problèmes expérimentaux de contrôle de température [58]. Fautes de purification (présence de traces d'eau et d'halogénures) ainsi que les problèmes expérimentaux liés à la stabilisation de température sont à l'origine des écarts entre les valeurs de la masse volumique rapportées dans la littérature.

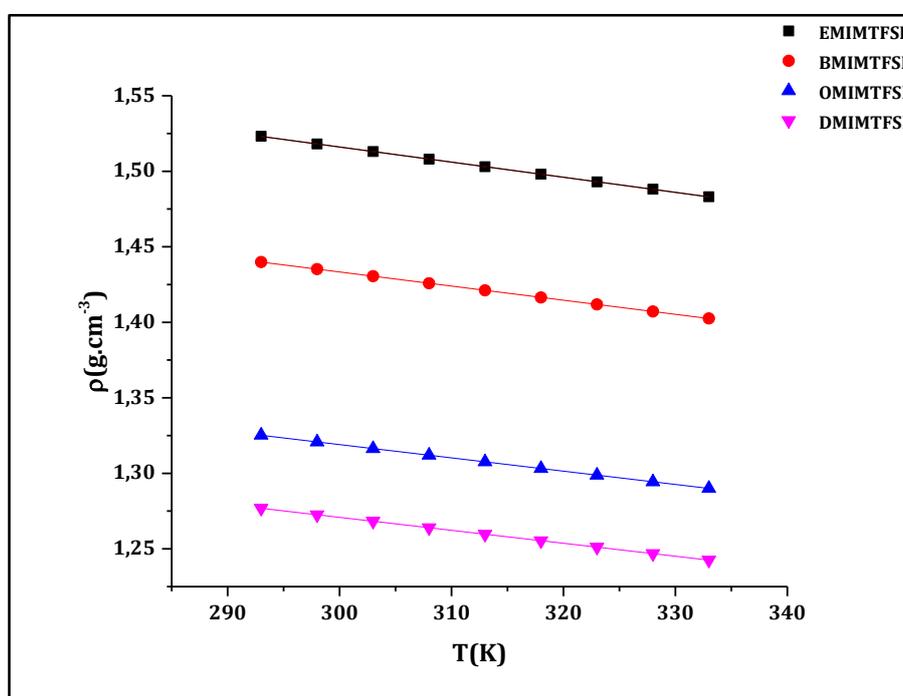


Figure 13- Variation de la masse volumique du EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI en fonction de la température.

Tableau 5- Coefficient d'expansion thermique du EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI.

LI	$\alpha_p \cdot 10^{-4} \text{ (K}^{-1}\text{)}$
EMIMTFSI	6,577±0,003
BMIMTFSI	6,660±0,003
OMIMTFSI	6,725±0,005
DMIMTFSI	6,812±0,005

2. Viscosité dynamique

Nous avons effectué des mesures de la viscosité dynamique, η , des sels synthétisés en fonction de la température et de la longueur de la chaîne alkyle.

La viscosité est une grandeur physique qui décrit la résistance d'un fluide à l'écoulement lors de l'application d'une contrainte extérieure. Elle s'exprime en mPa.s. L'étude la viscosité fait partie de la science rhéologique qui étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées, en prenant compte de la vitesse d'application de ces contraintes ou plus généralement de leur variation au cours du temps. La viscosité mesurée est la viscosité dynamique, elle s'exprime par le rapport entre la contrainte de cisaillement et son gradient de vitesse. Elle traduit, ainsi, la résistance du fluide à l'écoulement.

Généralement, les fluides sont classés en deux familles, les fluides newtoniens et les fluides non newtoniens. Le fluide newtonien a une viscosité indépendante de la contrainte de cisaillement appliquée. Sinon, le fluide est non newtonien.

La viscosité dynamique des LI est largement supérieure à celle de l'eau ($\eta_{\text{Eau}}=0,86$ mPa.s à 298 K). Typiquement, elle varie entre 30 et 50 mPa.s à 298 K, mais dans certains cas, elle peut atteindre quelques centaines de mPa.s. Cette viscosité élevée, caractéristique des LI, est leur principal inconvénient pour de nombreuses applications. La figure 14 présente la variation de la viscosité dynamique des quatre LIs en fonction de la température. Nous observons que la viscosité de cette famille de LI augmente avec le nombre de carbone constituant la chaîne alkyle cationique, ce qui est un effet normal des forces de Van der Waals.

Il est clair que la viscosité augmente d'une manière non linéaire avec la longueur de la chaîne alkyle. Un certain nombre de travaux dans la littérature traduit cette variation. Bonhôte et al. [59] ont expliqué que l'augmentation de la viscosité est causée par l'augmentation des interactions de Van der Waals entre les chaînes alkyles pour une série homologue. Tokuda et al. [123] ont proposé d'utiliser le terme « ionicité » pour expliquer ce comportement. D'où, l'ionicité est la proportion d'ions contribuant à la conductivité ionique des espèces. En fait, ces auteurs montrent une relation directe entre l'ionicité et la viscosité. Une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle diminue l'ionicité et ceci à cause de l'augmentation des interactions de Van der Waals existant entre les chaînes cationiques.

En 2007, Triolo et al. [124] ont montré que les sels d'imidazolium portant des chaînes alkyles de plus de six carbones présentent la formation de nanodomains. Ainsi, pour les chaînes courtes, la formation des nanodomains est impossible car la partie non polaire n'est pas suffisamment large. Dans la littérature, des modèles théoriques et des expressions empiriques ont été élaborés pour représenter la variation de la viscosité dynamique des LIs en fonction de la température [35]. Dans une première approximation, la variation de η en fonction de la température dérive de l'approche d'Eyring [125], dans laquelle les liquides sont supposés avoir une structure quasi-cristalline [126]. Les molécules se déplacent et occupent les places vacantes dans la maille, ce qui fait qu'une couche de liquide coule par rapport à une autre couche. Les molécules contenues dans le liquide ont besoin d'atteindre une barrière d'énergie de potentiel pour couler. L'énergie d'activation d'écoulement est équivalente à cette barrière. Elle est indépendante de la température, mais elle est influencée par les forces externes agissant sur le liquide.

La variation de la viscosité dynamique en fonction de la température suit la loi d'Arrhenius [126-129] donnée selon l'équation suivante :

$$\ln(\eta) = \ln(A) + \frac{E_{\eta}}{RT} \quad (\text{Eq. 8})$$

Avec A est une constante pré-exponentielle (mPa.s).

E_{η} est l'énergie d'activation (J.mol^{-1}).

R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T est la température (K).

La constante A correspond à la viscosité du LI quand la température tend vers l'infini. L'énergie d'activation est liée à la taille des molécules et aux interactions entre elles. En fait, la loi d'Arrhenius est limitée aux LI ayant un cation assymétrique. La figure 15 présente l'ajustement des données expérimentales par la loi d'Arrhenius pour les quatre LIs étudiés. Le tableau 5 compare les énergies d'activation obtenues d'après la loi d'Arrhenius. En fait, les interactions solvophobiques entre les groupes alkyles causent des hétérogénéités nanométriques, elles augmentent lorsque le nombre d'atomes de carbone formant l'architecture moléculaire des ions augmentent. En outre, les liaisons hydrogène et les forces électrostatiques jouent un rôle très important dans la création des nanostructures [82]. L'existence de ces

nanostructures provoque une diminution de la mobilité des ions dans le LI [130]. Comme les viscosités des LI étudiés sont principalement gouvernées par les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogène, une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle et la présence des chaînes volumineuses réduisent le degré de rotation des molécules. Ceci est la cause pour laquelle l'énergie d'activation augmente quand la longueur de la chaîne alkyle augmente.

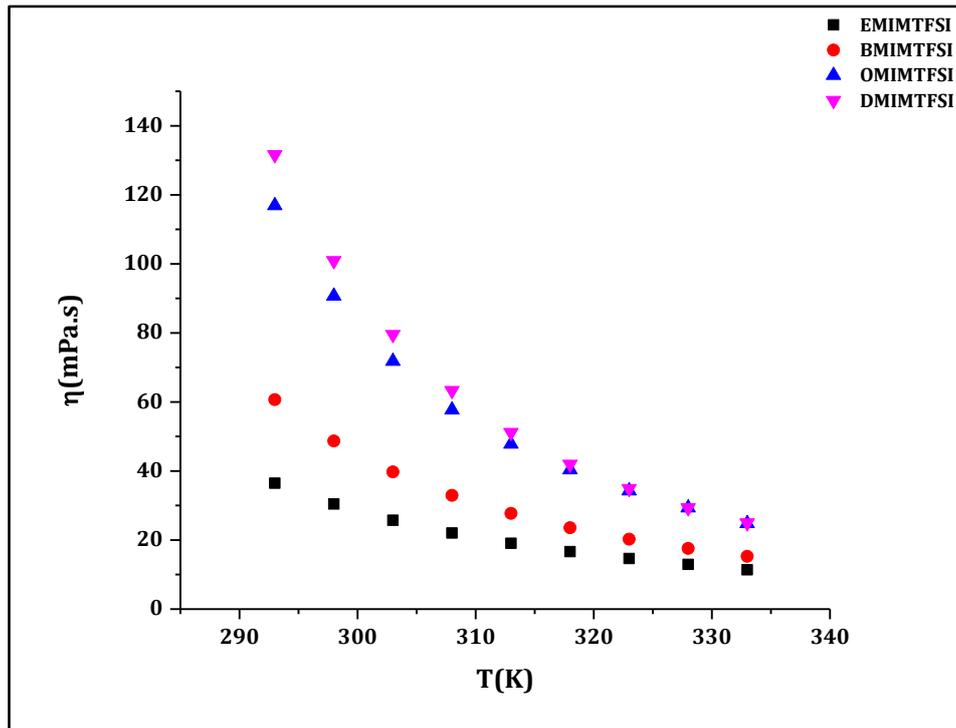


Figure 14- Variation de la viscosité dynamique des quatre LI en fonction de la température.

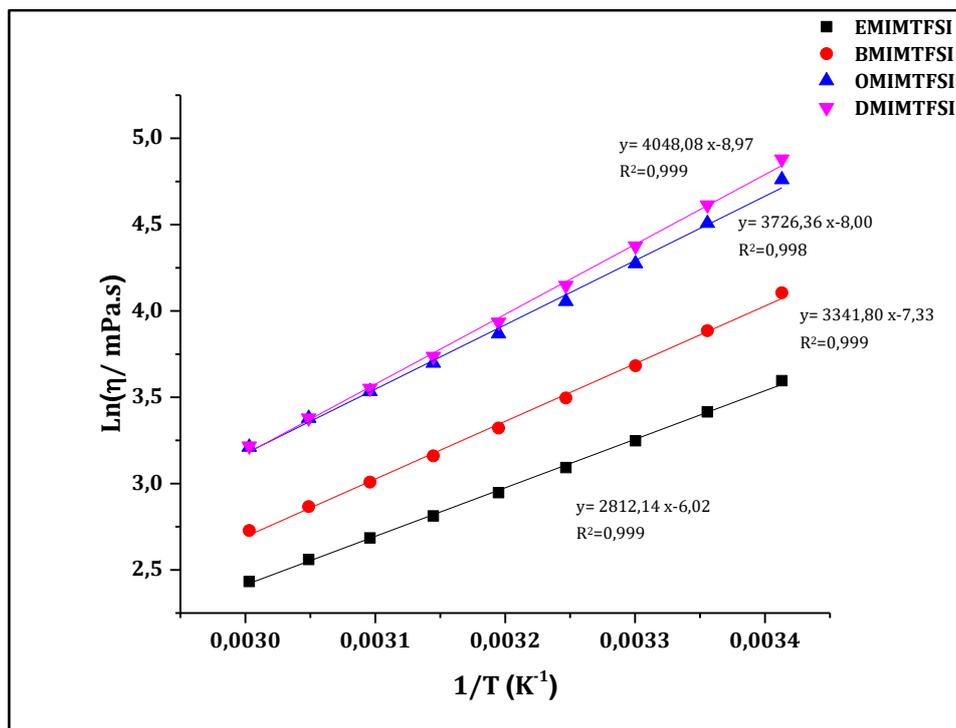


Figure 15- Ajustement des données expérimentales par la loi d'Arrhenius pour le EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI.

Tableau 6- Les valeurs des énergies d'activation et des coefficients pré-exponentiels du EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI calculés d'après la loi d'Arrhenius

LIs	E_{η} (kJ.mol ⁻¹)	Ln (A/mPa.s)
EMIMTFSI	23,38±0,28	-6.02±0,11
BMIMTFSI	27,78±0,45	-7,33±0,17
OMIMTFSI	30,98±0,65	-8,00±0,25
DMIMTFSI	33,65±0,52	-8,97±0,20

3. Conductivité

De la même manière que la viscosité, les variations de la conductivité (σ) des quatre LI sur une gamme de température allant de 20 à 60 °C sont reportées sur la figure 16. Nous avons constaté une diminution de la conductivité, pour une température donnée, quand la longueur de la chaîne alkyle cationique augmente.

En effet, la viscosité des LI joue un rôle crucial sur leur conductivité. En combinant l'équation de Nernst-Einstein (Eq.10) qui relie le coefficient de diffusion D des porteurs de mobiles, et l'équation de Stokes-Einstein (Eq.11) définissant une relation entre le coefficient de diffusion des espèces-modèles sphériques de rayon r et la viscosité η

$$\Lambda = \frac{z^2 e_0 F D}{K_B T} = \frac{z^2 N_A e_0^2 D}{K_B T} \quad (\text{Eq. 9})$$

Avec Λ est la conductivité équivalente (S.cm².mol⁻¹).

z est le numéro de valence des porteurs de charge.

e_0 est la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ C).

N_A est le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹).

K_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹).

F est la constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹).

$$D = \frac{K_B T}{6 \pi r \eta} \quad (\text{Eq. 10})$$

En prenant $\sigma = \Lambda \frac{n}{V}$ où n est le nombre de moles des porteurs de charge et $N=n.N_A$ est le nombre des porteurs de charge présent dans un volume V , on trouve la relation suivante :

$$\sigma = \frac{z^2 e_0^2 N}{6\pi V r \eta} \quad (\text{Eq. 11})$$

En conclusion, la conductivité σ est inversement proportionnelle à la viscosité η . C'est la raison pour laquelle la variation de la conductivité en fonction de la température suit aussi la loi d'Arrhenius :

$$\ln(\sigma) = \ln(A') - \frac{E_\sigma}{RT} \quad (\text{Eq. 12})$$

A' est la constante pré-exponentielle et E_σ est l'énergie d'activation correspondant à la conductivité. La figure 16 présente la variation de la conductivité des quatre LI en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius. Le tableau 6 regroupe les énergies d'activation correspondant à la conductivité, calculées à partir de l'équation 13 (Eq. 13).

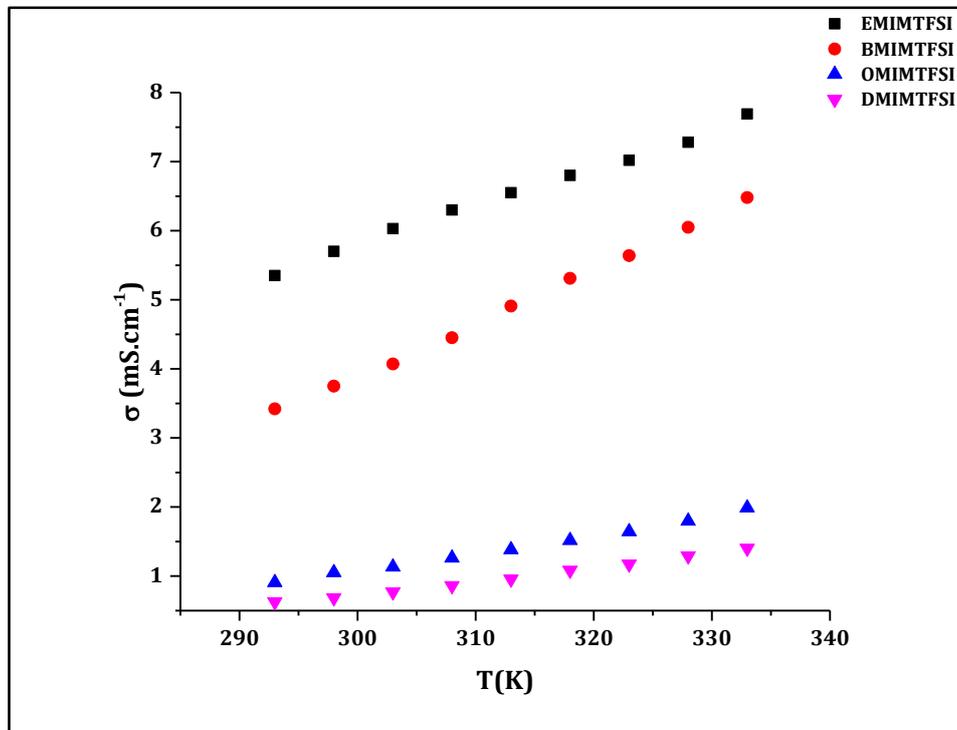


Figure 16- Variation de la conductivité de EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI en fonction de la température.

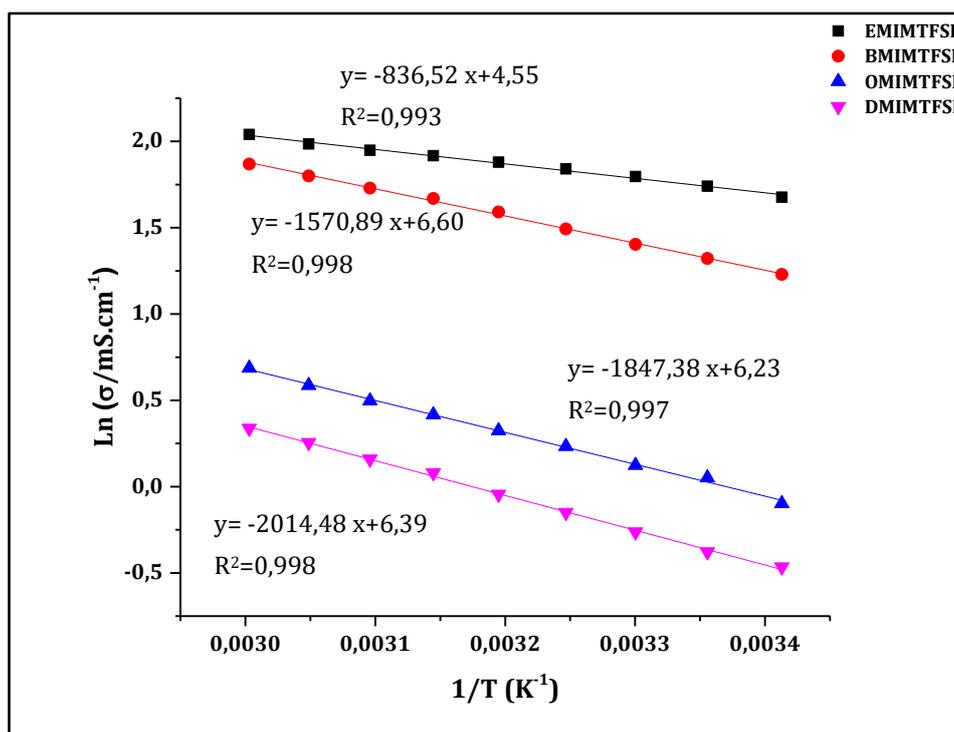


Figure 17- Ajustement des données expérimentales par la loi d'Arrhenius.

Tableau 7- Les valeurs des énergies d'activation correspondant à la conductivité et des coefficients pré-exponentiels de EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI calculés d'après la loi d'Arrhenius.

LIs	E_{σ} (kJ.mol ⁻¹)	$\ln(A'/\text{mS.cm}^{-1})$
EMIMTFSI	6,95±0,21	4,55±0,08
BMIMTFSI	13,06±0,20	6,59±0,08
OMIMTFSI	15,36±0,28	6,23±0,10
DMIMTFSI	16,75±0,25	6,39±0,09

La conductivité et la viscosité dynamique sont reliées par la loi de Walden [24, 42, 131] donnée par l'équation 14 :

$$\sigma \cdot V_m \cdot \eta = \text{Constante} \quad (\text{Eq. 13})$$

La relation permet de calculer la conductivité équivalente Λ , exprimée en S.cm².mol⁻¹, à partir de la relation, $\Lambda = \sigma \frac{M}{\rho}$.

Avec M est la masse molaire (g.mol⁻¹).

ρ est la masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Lors de la caractérisation de Walden, les LI sont comparés à une solution de KCl de concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ représentant la dissociation complète cation-anion conduisant à une conductivité « idéale » [24]. Dans le cas où la variation de la conductivité équivalente en fonction de la fluidité est corrélée avec celle du KCl, les cations et les anions composant le LI sont séparés et la conductivité est alors idéale : ces LI sont alors de bons LI. Quand cette variation est en dessous des valeurs du KCl, on est alors en présence de mauvais LI et leur conductivité est faible. Une partie des cations et des anions forment des paires d'ions.

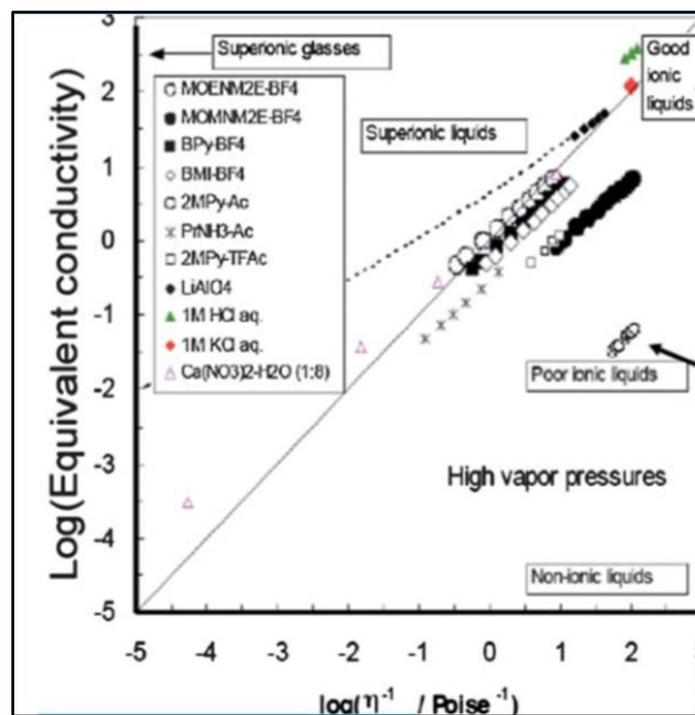


Figure 18- Représentation de Walden montrant la classification des LI en superioniques, bons et mauvais sels [131].

Comme les deux énergies d'activation, E_η et E_σ , ne sont pas égales, l'équation de Walden $\Lambda\eta = \text{constante}$ n'est pas vérifiée, et le mécanisme de conduction électrique à travers les LI ne peut pas être considéré comme totalement ionique. Les solutions ioniques composées d'ions larges et de faibles coordination dans les solvants et régies par des interactions ions-solvants non spécifiques, obéissent à la loi de Walden. La variation selon la loi de Walden de la conductivité équivalente des LI étudiés en fonction de la fluidité est légèrement au-dessous de celle du KCl, cela signifie que nos LI sont subioniques. Ainsi, tout se passe comme si seule une fraction du sel est dissociée en ses ions constitutifs, d'où la différence entre les mesures et la droite modèle donnerait une indication sur le taux de dissociation et donc de paires d'ions.

En outre, nous avons observé une augmentation du couple conductivité/fluidité avec la température. En effet, quand la température augmente, les ions formant les LI ont tendance à former des paires au lieu de s'éloigner, en se basant uniquement sur la théorie de répulsion des ions en fonction de la température. La distance inter ionique augmente avec la température, ainsi, on provoque le mouvement des cations et des anions. Par conséquent, on observe la formation de plus de paires d'ions.

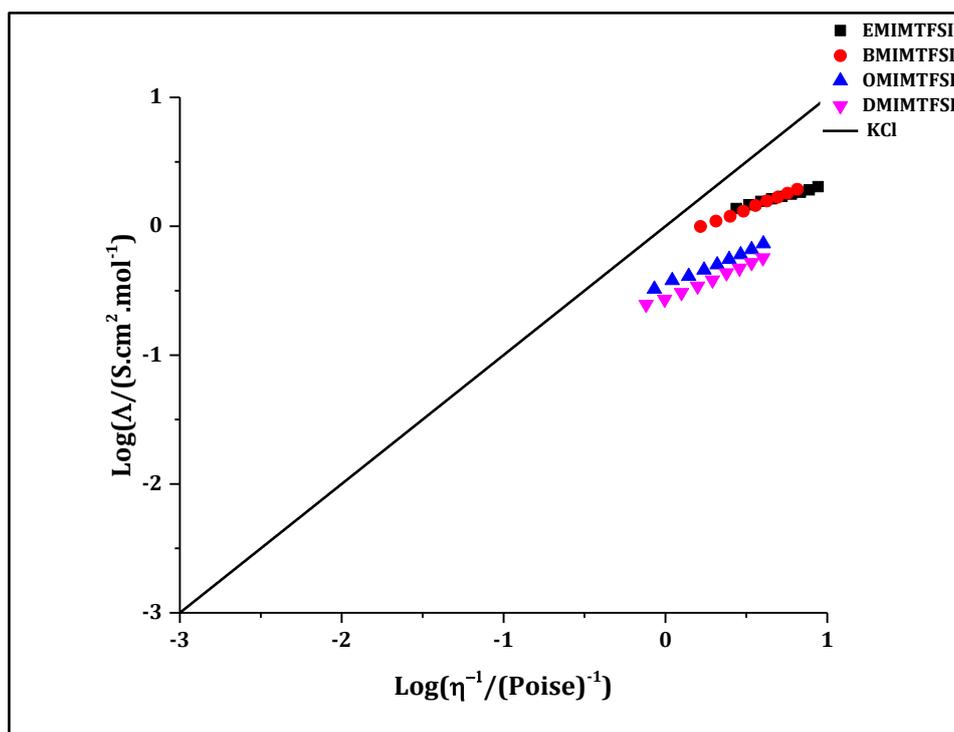


Figure 19- Représentation de Walden de EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI.

4. Fenêtre électrochimique des quatre LI

La fenêtre électrochimique est définie comme étant l'intervalle de potentiel observé entre le potentiel de réduction du cation organique et celui de l'oxydation de l'anion composant le LI [24]. Une large fenêtre électrochimique fait des LI de bons électrolytes pour des applications électrochimiques intéressantes [5]. La majorité des LI possède une fenêtre électrochimique supérieure à 4V [122, 132]. Nous avons déterminé la largeur de la fenêtre électrochimique de chacun des quatre LIs que nous avons synthétisés par voltammétrie à balayage linéaire (LSV Linear Sweep Voltammetry) en utilisant la cellule électrochimique à trois électrodes déjà décrite dans le chapitre II. Les voltammogrammes obtenus à une vitesse de balayage de 5

mV.s⁻¹ sont présentés sur la figure 20. Nous avons trouvé que la fenêtre électrochimique des quatre LIs s'étend de 4,5 à 5 V.

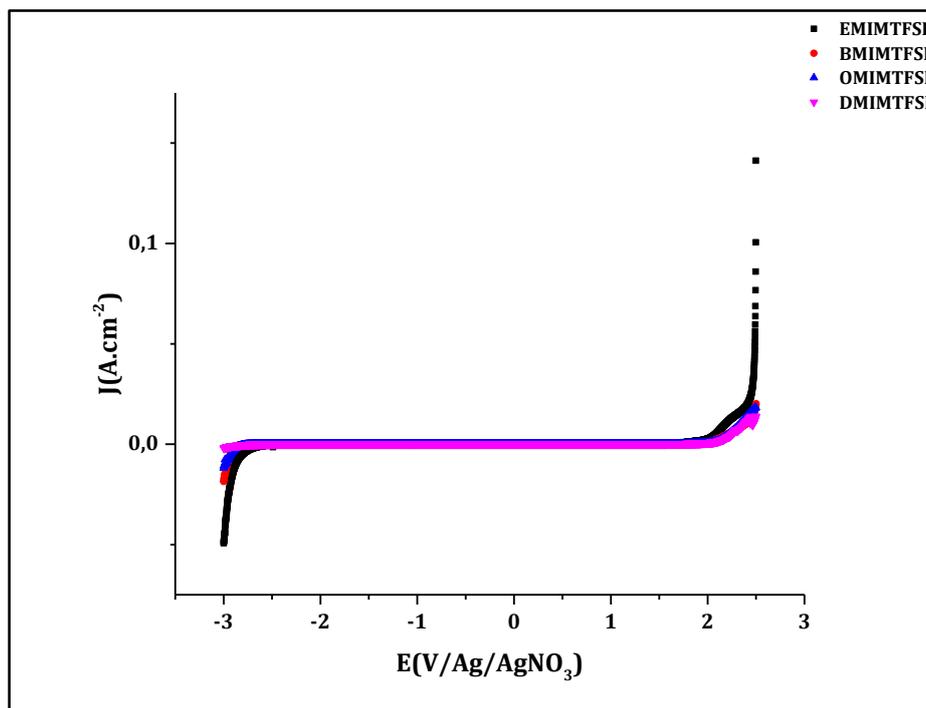


Figure 20- Voltammogrammes de EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI obtenus en utilisant une microélectrode d'or ($\Phi=200 \mu\text{m}$) à 298 K avec une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹.

5. Comportement électrochimique

Nous avons déterminé le coefficient de diffusion D du ferrocène-méthanol FcMeOH dans chacun des quatre LI que nous avons synthétisés. Le FcMeOH a été choisi comme molécule sonde-modèle. Il a été aussi utilisé comme molécule sonde-modèle dans les électrolytes aqueux [133, 134], et comme milieu réducteur pour étudier l'état de surface ainsi que l'électrochimiluminescence dans les LIs [135]. Il est soluble dans une certaine catégorie de LI (de l'ordre du mmol.L⁻¹), ce qui nous permis d'étudier le comportement électrochimique des LI synthétisés. Nous avons utilisé les quatre LI ayant différentes longueurs de chaînes alkyles attachées au cation. Ce changement influence la structure des ions, ce qui implique une modification cruciale dans les propriétés des LI [34]. La voltammétrie cyclique a été utilisée pour étudier les transferts électroniques et de masse du FcMeOH dans les LI en utilisant les microélectrodes de travail citées dans le chapitre II.

La figure 21 présente les voltammogrammes cycliques obtenus pour FcMeOH dans le DMIMTFSI à 298 K pour une variation de vitesse de balayage allant de 10 à 2000 mV.s⁻¹ avec la microélectrode d'or.

Pour chacun des cas, nous observons un pic d'oxydation ainsi qu'un pic de réduction. Pour chaque vitesse de balayage, le rapport entre la densité du courant du pic anodique $J_{p,a}$ et celle du pic cathodique $J_{p,c}$ est presque égal à 1. De plus, $J_{p,a}$ est proportionnelle à la racine de la vitesse de balayage, $v^{1/2}$ (Figure 21), ce qui montre que le transfert de masse du FcMeOH de l'électrolyte à la surface de l'électrode est contrôlé par la diffusion. Un résultat similaire a été obtenu pour EMIMTFSI, BMIMTFSI et OMIMTFSI (voir Annexe).

En effet, nous n'observons pas le comportement classique attendu pour une microélectrode (une sygmoïde). Nous remarquons que les voltammogrammes obtenus (figure 21) ressemblent à ce qu'on observe dans le cas d'une macroélectrode. Ceci est dû à la viscosité du milieu.

La différence entre le potentiel du pic anodique et celui du pic cathodique, ΔE_p , est supérieure à 59 mV pour toutes les vitesses de balayage. Ceci montre que la résistance ohmique affecte la réponse voltammétrique de chacun des LI, ou que le système est lent. Des résultats similaires ont été obtenus pour le FcMeOH dans les trois autres LI étudiés.

Le coefficient de diffusion D du FcMeOH dans les LIs étudiés a été déterminé à partir des voltammogrammes cycliques, et après avoir utilisé l'équation de Randles-Sevcik (dans le cas des microélectrodes de travail) :

$$J_p = 2,99 \times 10^5 \times \alpha^{\frac{1}{2}} \times C_0 \times D^{\frac{1}{2}} \times v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. 14})$$

Avec J_p est la densité du courant du pic (A.cm⁻²).

D est le coefficient de diffusion (cm².s⁻¹).

C_0 est la concentration du FcMeOH en solution (mol.cm⁻³).

v est la vitesse de balayage (V.cm⁻¹) et $\alpha = \frac{nF}{RT}$ à 298 K.

Nous avons remarqué que le coefficient de diffusion diminue quand la longueur de la chaîne alkyle attachée au cation augmente (Tableau 7). Ceci est dû au fait que le LI ayant une longue chaîne alkyle attachée au cation est relativement visqueux, ce qui rend la mobilité du FcMeOH dans le LI plus difficile.

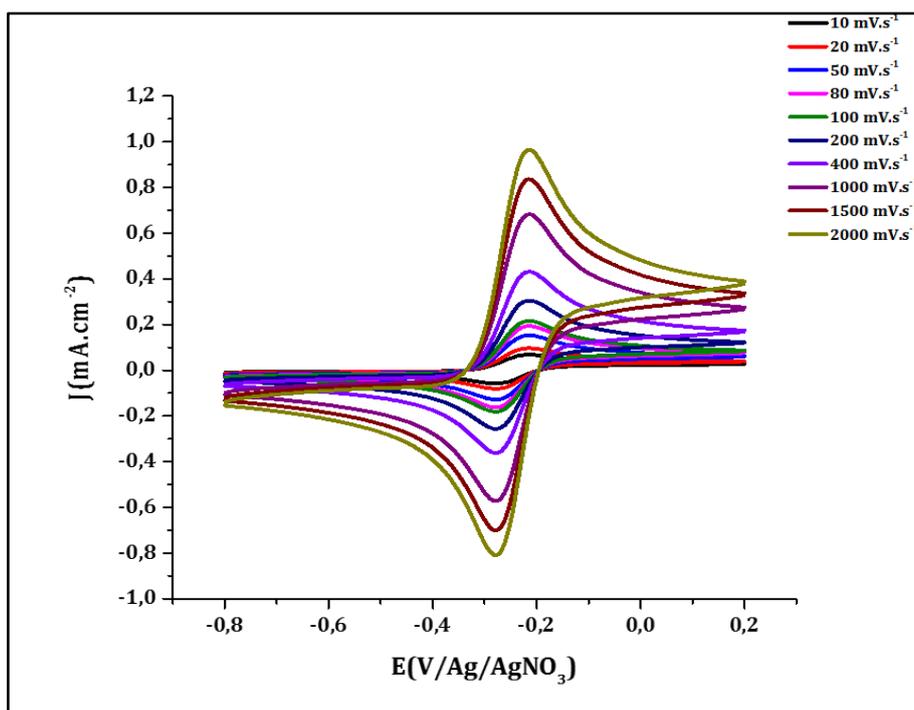


Figure 21- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le DMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage avec la microélectrode d'or ($\Phi=200 \mu\text{m}$).

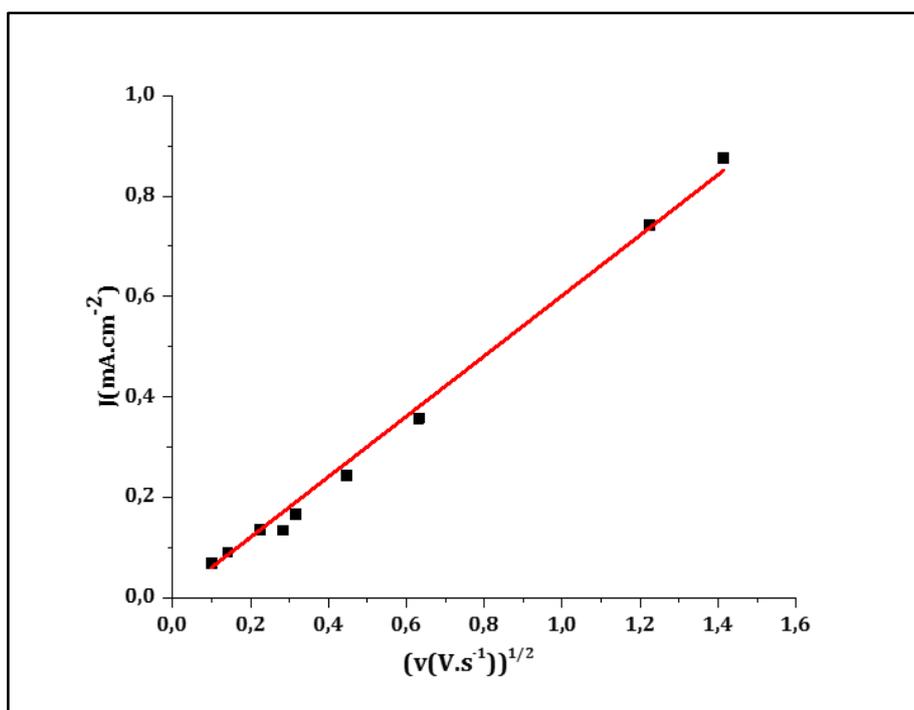


Figure 22- Vérification de la proportionnalité entre $J_{p,a}$ et $v^{1/2}$ dans le cas du FcMeOH dans DMIMTFSI avec la microélectrode d'or.

Tableau 8- Variation du coefficient de diffusion du FcMeOH dans le EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI.

LIs	$D_{\text{FcMeOH}} (10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	η (mPa.s) à 25 °C
EMIMTFSI	3,45±0,02	30,4±0,2
BMIMTFSI	2,67±0,01	48,7±0,1
OMIMTFSI	1,69±0,01	90,7±0,5
DMIMTFSI	0,43±0,01	100,9±0,3

Il est très important d'étudier le transfert d'électrons à travers l'interface électrode/électrolyte, il existe différentes méthodes pour mesurer le taux de transfert électronique. A partir des voltammogrammes cycliques, nous avons pu estimer les résistances de transfert de charge, R_{TC} , du ferroceneméthanol dans chacun des LI.

La constante de vitesse de transfert de charge, k_0 , a été déterminée à partir de l'équation 18. Cette grandeur diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente (Tableau 9).

$$R_{\text{TC}} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (\text{Eq. 15})$$

Avec $i_0 = k_0 F A C$ où A est la surface de l'électrode (cm^2).

C est la concentration du FcMeOH dans chacun des LIs ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

F est la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Tableau 9- Variation de la résistance de transfert de charge et de la constante de transfert de charge de chaque LI sur l'électrode d'or

LI	$R_{\text{TC}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$k_0 \cdot 10^{-4} (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$
EMIMTFSI	130	4,1
BMIMTFSI	233	2,3
OMIMTFSI	293	1,8
DMIMTFSI	320	1,7

En effet, la viscosité des LIs affecte la capacité des ultramicroélectrodes à atteindre un régime stationnaire. Ceci a été bien prouvé quand nous n'avons pas obtenu des réponses en utilisant

l'ultramicroélectrode UME de carbone de diamètre 11 μm . Le régime stationnaire est atteint quand la condition suivante est vérifiée :

$$v \ll \frac{RTD}{nFa^2} \quad (\text{Eq. 16})$$

Avec R est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

T est la température (K).

n est le nombre d'électrons transférés au cours de la réaction.

a est le rayon de l'ultramicroélectrode (cm).

F est la constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹).

v est la vitesse de balayage (V.s⁻¹).

Pour le BMIMTFSI, le régime stationnaire est obtenu pour une vitesse de balayage inférieure à 20mV.s⁻¹ avec une ultramicroélectrode de rayon 5,5 μm . Malgré cette condition, nous n'avons pas pu atteindre le régime stationnaire à 1mV.s⁻¹.

La longueur de la chaîne alkyle affecte la viscosité des LIs et influence fortement une des principales étapes du processus électrochimique, à savoir le transport de masse des produits solubles.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la longueur de la chaîne alkyle attachée au cation sur les propriétés physico-chimiques et les propriétés de transport d'une famille de bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-alkyl-3méthylimidazolium pour des chaînes alkyles comprenant respectivement 2, 4, 8 et 10 carbones sur une gamme de température comprises entre 273 et 333 K. Nous avons mesuré la masse volumique des LI et calculé leurs coefficients d'expansion thermique.

La variation de la viscosité dynamique des LI ainsi que leur conductivité ont été étudiées et nous avons déterminé les énergies d'activation tout en vérifiant la loi d'Arrhenius.

En outre, l'effet de la viscosité des LI sur le transport de masse a été étudié en utilisant le FcMeOH comme molécule sonde-modèle.

Chapitre IV : Électrodépôts de ZnO en milieu LI

Chapitre IV : Électrodépôts de ZnO en milieu LI

Après l'étude des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des LI et après avoir mis l'accent sur l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur ces propriétés, nous consacrons ce chapitre à l'électrodépôt de ZnO dans les LI que nous avons étudiés précédemment.

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'effet de la longueur de la chaîne alkyle liée au cation des LI sélectionnés sur la structure, la morphologie et les propriétés des couches minces de ZnO électrodéposées. Les premiers essais de dépôt de ZnO en milieu LI, réalisés à 60°C n'ont pas été fructueux. Il a fallu augmenter la température jusqu'à 150°C pour observer un dépôt. Nous avons ainsi déposé du ZnO dans chacun des LI : EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI respectivement, sur des substrats en verre revêtus d'oxyde d'étain dopé en fluor (FTO) à partir d'un sel de zinc et de deux sources différentes d'oxygène : le bullage direct de dioxygène gazeux [91] ou la réduction de l'ion nitrate (NO_3^-) [1] comme précurseurs.

1. Electrodépôts de ZnO dans les LI : Réaction entre Zn^{2+} et le O_2 provenant de la réduction de O_2

Les films de ZnO ont été préparés par électrodépôt à potentiel constant à partir d'une solution du LI contenant 50 mmol.L⁻¹ de sel métallique $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ saturée en dioxygène gazeux. L'électrolyte (LI+ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$) subit un barbotage de O_2 pendant 2 h avant de procéder à l'électrodépôt à potentiel imposé. La cellule électrochimique formée de trois électrodes, que nous avons utilisée, a été décrite dans le chapitre II. Le sel métallique $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ a été choisi pour éviter tout échange d'anions parasites avec le LI. Nous n'avons pas utilisé d'agitation mécanique puisque le bullage d' O_2 induit une certaine convection dans l'électrolyte. Le dispositif du montage est présenté sur la figure 23.

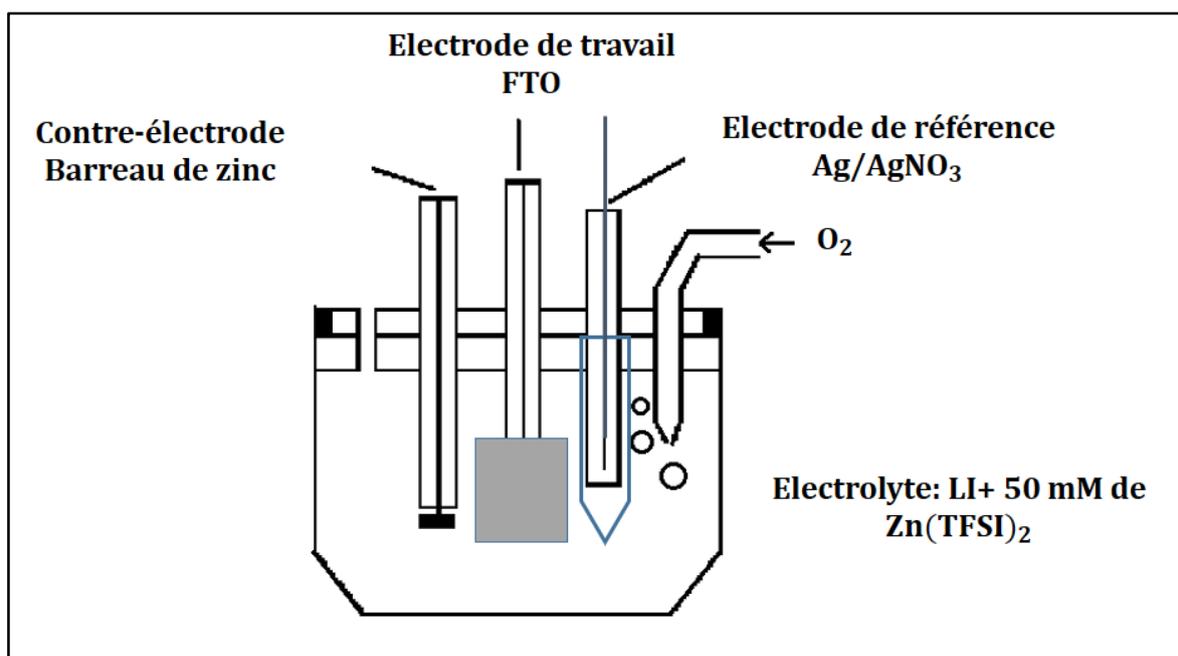


Figure 23- Cellule électrochimique à trois électrodes utilisée pour la réalisation des dépôts de ZnO à 150 °C pendant 2 h.

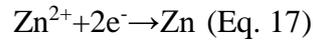
Les électrodépôts ainsi que les voltammétries cycliques ont été réalisés en utilisant le potentiostat GAMRY 600+.

1.1. Etude par voltammétrie cyclique

Les comportements électrochimiques des précurseurs (O_2 et $Zn(TFSI)_2$) dans les électrolytes ont été analysés par voltammétrie cyclique. Nous avons imposé des balayages en potentiel à l'électrode de travail immergée dans la solution électrolytique composée de 50 mmol.L⁻¹ de sel métallique $Zn(TFSI)_2$ dans le LI, afin d'étudier la réaction et de déterminer les plages de potentiel pour la réalisation des dépôts.

Le balayage en potentiel a été fait en respectant la fenêtre de stabilité électrochimique du LI. Pour le LI saturé en O_2 (courbe bleue de la figure 24), au cours du balayage cathodique, une vague de réduction apparaît vers -0,9V/Ag/AgNO₃, puis on observe une diminution importante de la densité du courant vers les potentiels inférieurs à -1,7V/Ag/AgNO₃. Une vague anodique est aussi observée vers -1V/Ag/AgNO₃. En s'appuyant sur les travaux de Katayama et al. [139] et Evans et al. [140], ces deux vagues peuvent être attribuées au couple redox O_2/O_2^- . La variation de la densité du courant cathodique aux potentiels inférieurs à -1,7V/Ag/AgNO₃ peut être due à la réduction des ions O_2^- en O_2^{2-} .

Pour la solution contenant le LI avec 50 mmol.L⁻¹ de Zn(TFSI)₂ sous un bullage d'argon Ar, nous avons observé la réduction de Zn²⁺ en zinc métallique qui s'écrit :

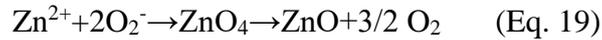


Au cours du balayage cathodique, la vague de réduction des ions Zn²⁺ en Zn débute vers -1,25V/Ag/AgNO₃. Lors du balayage retour, on observe un pic d'oxydation qui correspond à la redissolution du zinc déposé sur le FTO (courbe noire de la figure 24).

Au cours du balayage cathodique pour l'électrolyte complet (LI+Zn(TFSI)₂+O₂), la vague de réduction commence vers -1V/Ag/AgNO₃ et est suivie d'une seconde vague vers -1,7V/Ag/AgNO₃. Cette première vague correspond à la réduction du dioxygène en O₂⁻, qui en présence de Zn²⁺ conduira à la réaction suivante :



En se basant sur les travaux de Katayama et al. [139], la deuxième vague correspond à la réduction des ions O₂⁻ en O₂²⁻. L'absence du couple Zn/Zn²⁺ lors du balayage anodique indique l'absence de la réduction de Zn²⁺ en Zn au cours du balayage cathodique (courbe rouge de la figure 24). Ainsi, la stabilité du couple redox O₂/O₂⁻ est perturbée en présence de Zn²⁺ et la réaction qui aura lieu avec le O₂⁻ généré est :



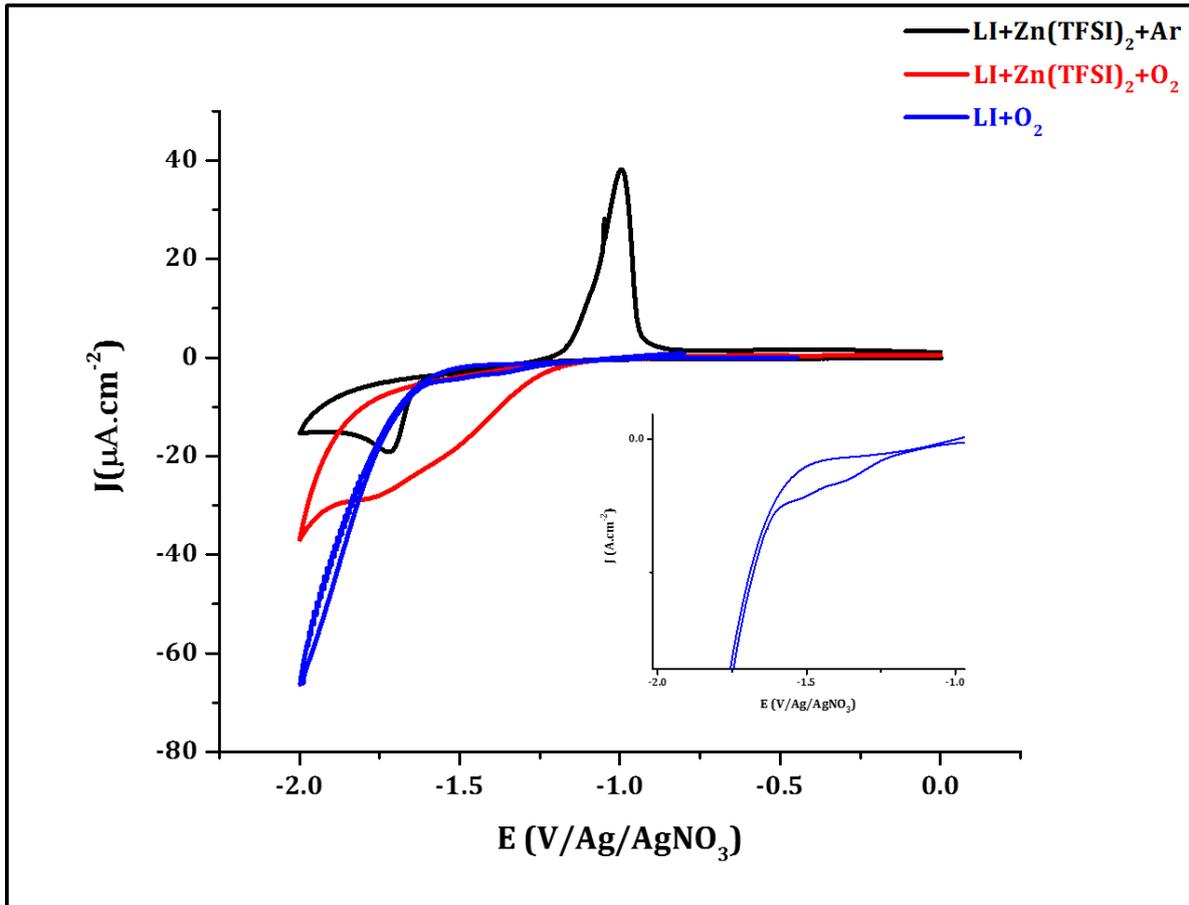


Figure 24- Voltammogrammes cycliques réalisés sur le substrat de FTO de l'électrolyte composé de 50 mmol.L^{-1} de Zn(TFSI)_2 dans le BMIMTFSI à 150°C avec une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} .

Les électrodépôts ont été réalisés en imposant un potentiel fixe de $-1,6\text{V/Ag/AgNO}_3$ à 150°C pendant 2 h. Les courbes chronoampérométriques $J=f(t)$ représentées sur la figure 25 ont toutes la même allure. Le courant décroît (en valeur absolue) au début du processus, ce qui est dû à la charge de la double couche électrochimique et également au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. Par conséquent, nous avons obtenu des couches très fines et transparentes à l'œil nu, comme le montre la figure 2, après 2 h.

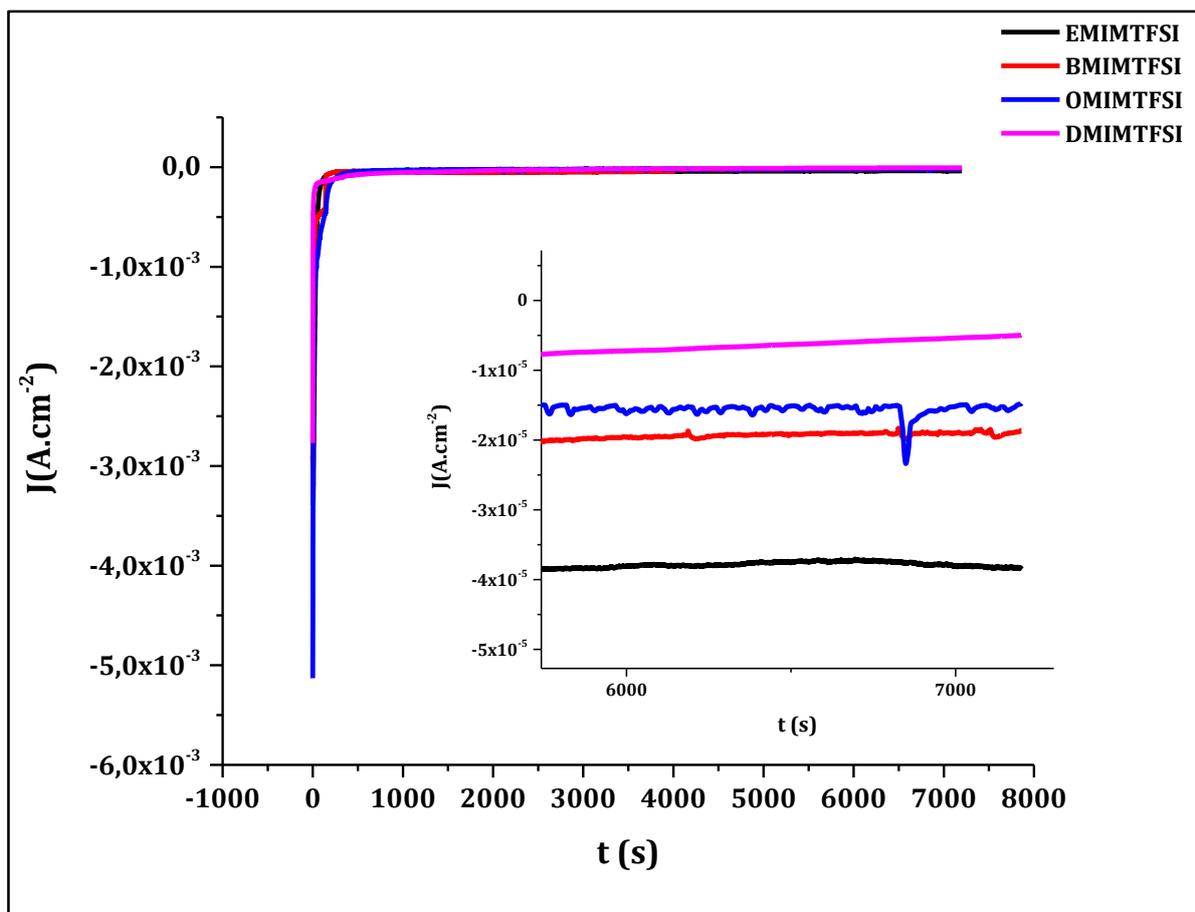


Figure 25- Variation de la densité de courant lors de la formation du film de ZnO sur le FTO dans les quatre LIs en appliquant un potentiel de $-1,6\text{V}/\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ pendant 2 h à 150°C .

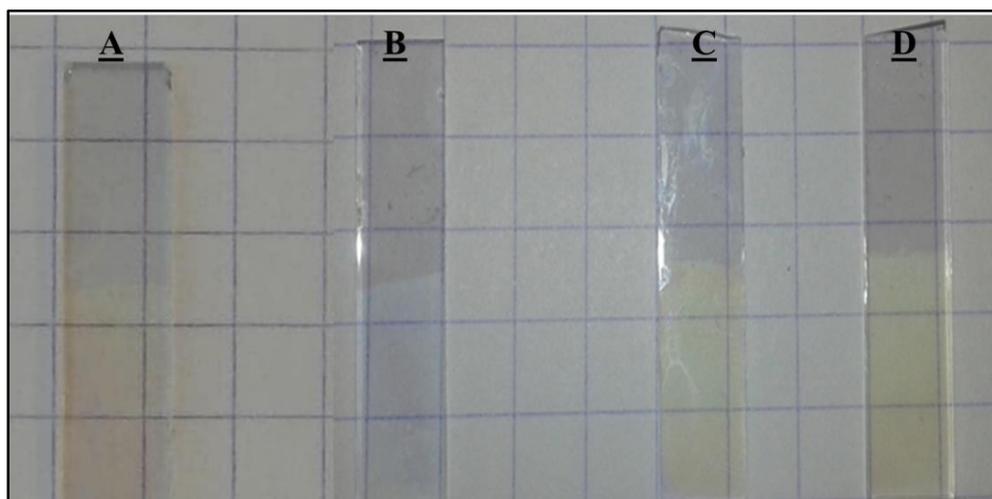


Figure 26- Dépôts de ZnO réalisés dans EMIMTFSI (A), BMIMTFSI (B), OMIMTFSI (C) et DMIMTFSI (D) après 2 h.

1.2. Etude morphologique des dépôts

La morphologie des couches minces électrodéposées a été étudiée par la microscopie électronique à balayage. Les dépôts réalisés dans les différents sels d'imidazolium ont été observés et les images sont regroupées figure 27.

Les couches minces réalisées dans chacun des LIs utilisés sont formées de nanocristallites de ZnO. Ces films sont compacts et couvrent toute la surface qui a été plongée dans l'électrolyte. Il est clair que l'épaisseur de la couche mince de ZnO électrodéposé dépend fortement de la longueur de la chaîne alkyle attachée au cation du LI. Ainsi, elle augmente lors de l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle (Tableau 10).

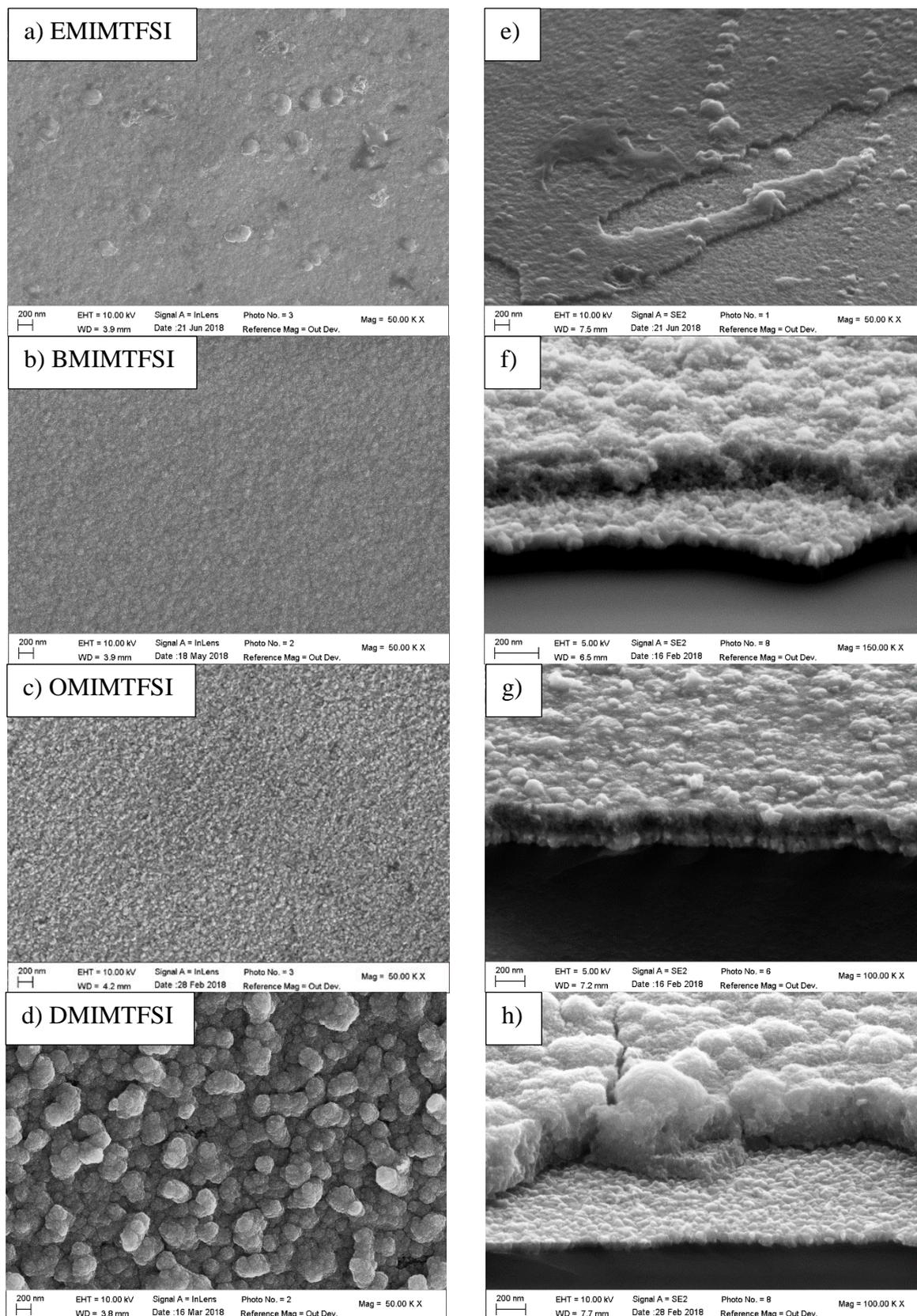


Figure 27- Micrographies MEB en vue de face (à gauche) et en plan incliné (à droite) des couches minces de ZnO obtenues dans EMIMTFSI (a-e), BMIMTFSI (b-f), OMIMTFSI (c-g) et DMIMTFSI (d-h).

Tableau 10- Variation de l'épaisseur du dépôt de ZnO en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation.

LI	Epaisseur (nm)
EMIMTFSI	71,5±0,1
BMIMTFSI	170,5±0,1
OMIMTFSI	260,5±0,2
DMIMTFSI	386,5±0,5

Certains LI peuvent s'apparenter à des tensioactifs [141]. En effet, les 1-alkyl-3-méthylimidazolium possèdent un caractère amphiphile très marqué dès lors que le nombre de carbones dans la chaîne alkyle augmente [142]. Ceci peut alors conduire à la formation d'agrégats comme ceux formés par les tensioactifs cationiques. En effet, les LIs portant de longues chaînes cationiques ont la capacité de s'organiser et former des micelles et des cristaux lyotropes en présence d'eau [143-146]. Ceci est dû au fait que les cations des sels d'imidazolium sont formés de deux régions spécifiques :

1. Une tête polaire où la charge ionique réside.
2. Une région non-polaire formée par la chaîne alkyle.

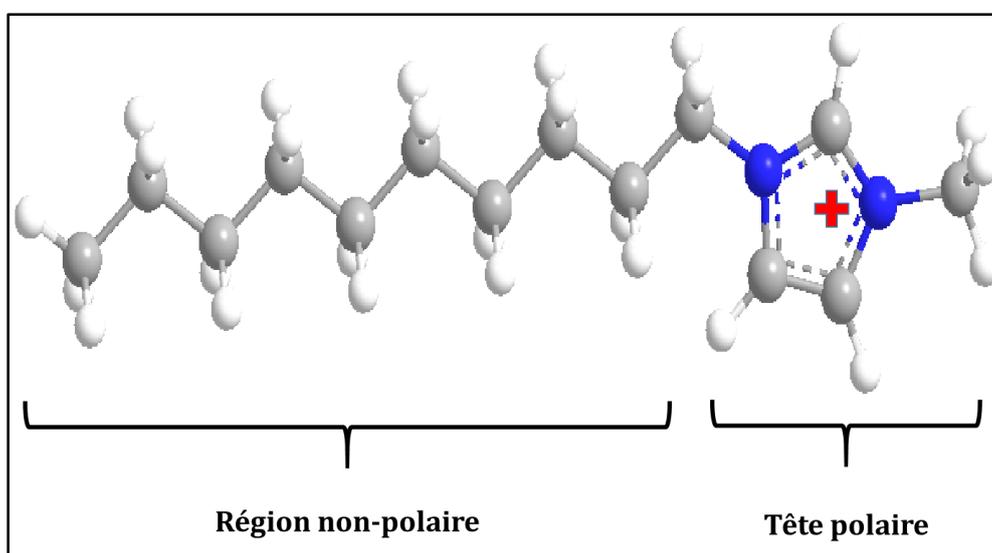


Figure 28- Cation du 1-décyl-3-méthylimidazolium.

Les têtes polaires interagissent ensemble par π -stacking pour former des agrégats et on aura une association des anneaux d'imidazolium chargés, écrantés par les anions, pour former des

régions polaires. Ainsi, les chaînes alkyles attachées aux cations s'étendent à l'extérieur des régions, et on peut aussi avoir des interactions de type Van der Waals pour les longues chaînes alkyles.

L'organisation des molécules formant le LI a été étudiée par Hardacre et al. [147] qui ont supposé l'existence de structures dans lesquelles les anions et les cations sont disposés alternativement.

Etant donné que le substrat sur lequel nous avons fait le dépôt est chargé négativement (potentiel cathodique imposé), l'interface substrat-LI fournit alors l'environnement requis pour l'assemblage des composants du LI et la formation des agrégats. Ainsi, la tête polaire du cation sera attirée par le substrat. Plus les chaînes alkyles sont longues et plus les zones non-polaires seront importantes. Lors de la polarisation, la probabilité de présence d'ion Zn^{2+} à l'électrode est faible et ce, quel que soit le LI considéré, du fait de répulsion entre les cations du LI et l'ion Zn^{2+} . On peut donc supposer que le sel de zinc est probablement présent dans la partie non-polaire des couches de LI proches de la surface du substrat permettant ainsi la réaction entre le Zn^{2+} présent dans le LI et le O_2^- formé par la réduction du dioxygène à la surface de l'électrode. Les résultats nous montrent que plus la chaîne alkyle est longue, plus la réaction entre le Zn^{2+} et le O_2^- est favorisée, conduisant à des dépôts plus épais.

Afin de valider notre hypothèse et de montrer que le dépôt de ZnO est favorisé par une assistance d'une couche de tensioactifs adsorbés électrostatiquement, nous avons effectué des dépôts de ZnO dans le BMIMTFSI contenant 50 mmol.L^{-1} de $Zn(TFSI)_2$ en présence de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de tensioactifs cationiques ou anioniques dans une solution saturée en O_2 , à 60°C , en imposant un potentiel de $-1,6\text{V}/\text{Ag}/\text{AgNO}_3$, pendant 2 h. A cette température, il n'y a pas de formation de ZnO dans le LI seul. Nous avons choisi cette température car les tensioactifs se dégradent facilement à haute température. En présence d'un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium, aucun dépôt n'est détecté. Par contre, si on utilise un tensioactif cationique, tel que le bromure du dodécyltriméthylammonium, un dépôt de ZnO d'une épaisseur de 109 nm est obtenu (Figure 29). Ceci illustre le fait que dans les LI, l'électrodépôt du ZnO est favorisé par l'existence d'une couche de cation amphiphile adsorbé à la surface du substrat. Dans le cas du LI pur, il semblerait qu'il soit nécessaire d'augmenter la température afin de diminuer significativement la viscosité afin de permettre la formation de cette couche adsorbée électrostatiquement.

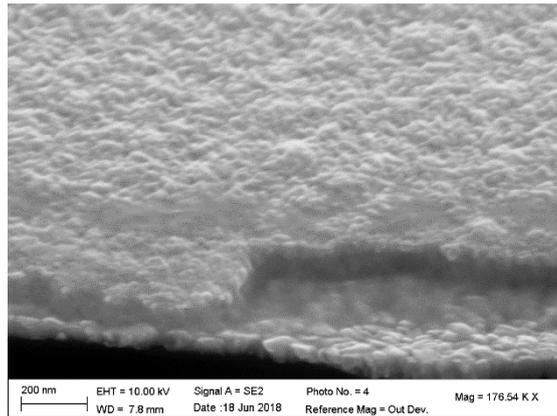


Figure 29- Image MEB du plan incliné du dépôt de ZnO électrodéposé en présence du tensioactif cationique dans le BMIMTFSI à 60°C.

De plus, les analyses par EDX de tous les dépôts de ZnO réalisés montrent que le rapport [O]/[Zn] est supérieur à 1. Ceci indique que les dépôts sont excédentaires en oxygène.

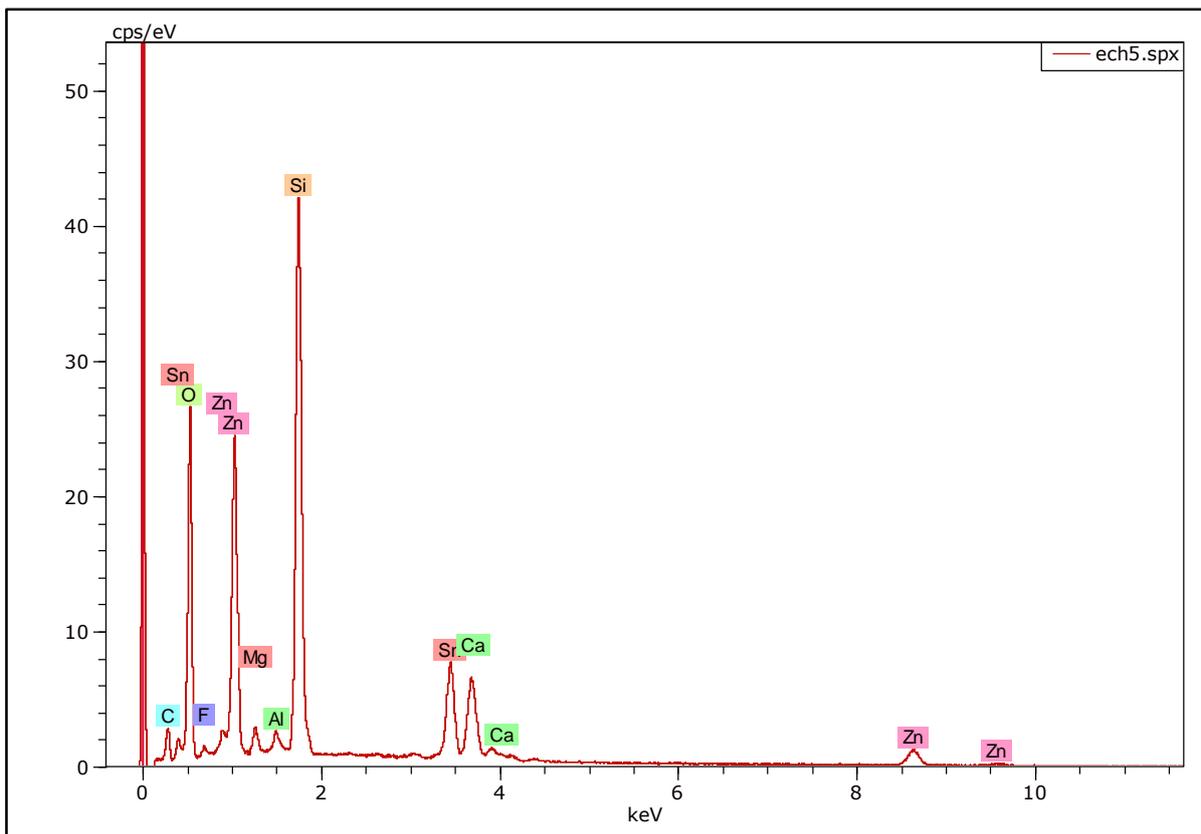


Figure 30- Graphe montrant l'analyse EDX du dépôt de ZnO réalisé dans le BMIMTFSI avec 50 mmol.L⁻¹ saturé en O₂ à 150°C.

1.3. Etude structurale des dépôts

La structure des dépôts obtenus a été étudiée par la diffraction des rayons X (DRX). La figure 32 montre les diffractogrammes X des dépôts réalisés sur le substrat de FTO.

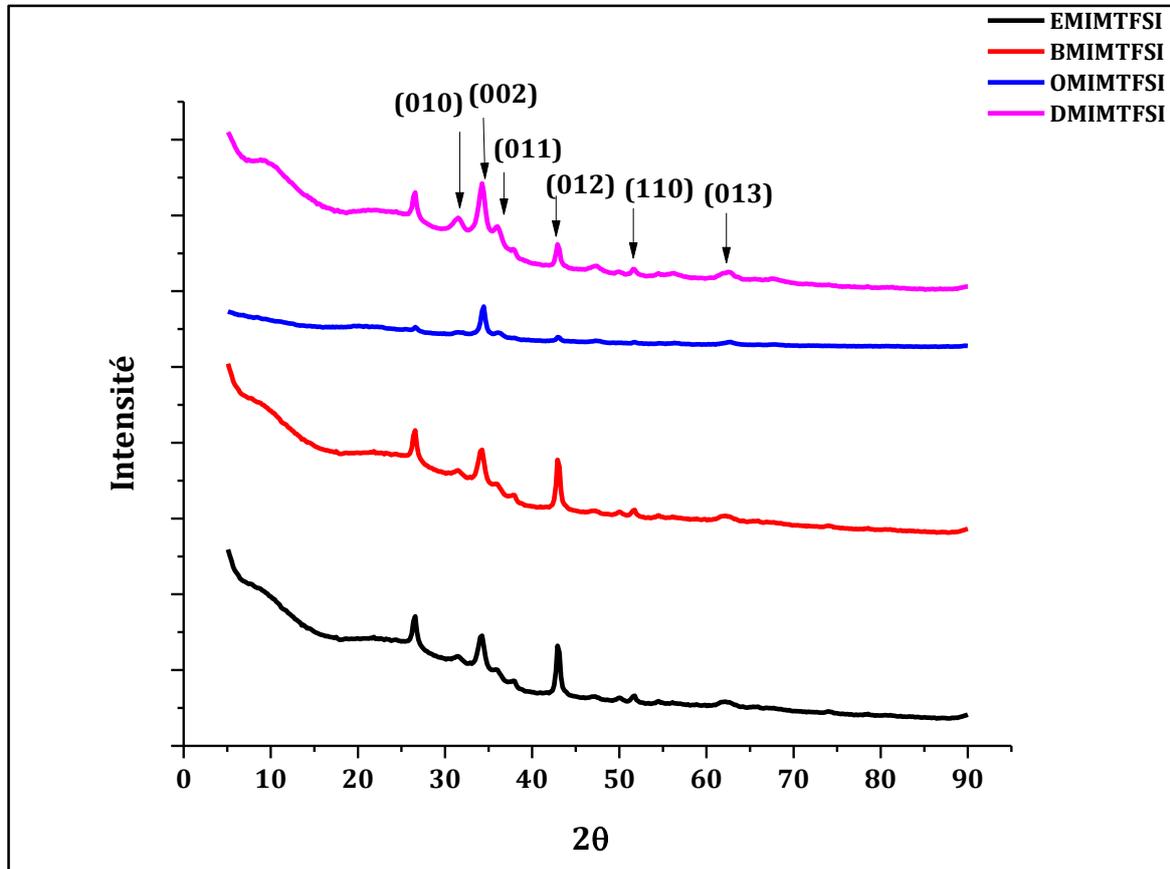


Figure 31- Diffractogrammes X des dépôts de ZnO réalisés dans le EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI.

Les pics de diffraction caractéristiques de la phase Wurtzite du ZnO ont été détectés indiquant l'électrodépôt de ZnO. Donc, de petits cristaux de ZnO se sont assemblés pour former des agglomérats de centaines de nanomètres. Nous remarquons qu'il n'y a pas d'orientation cristalline préférentielle.

Les paramètres de maille du ZnO Wurtzite (maille hexagonale), a et c, ont été calculés en utilisant la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{Eq. 20})$$

avec n l'ordre de diffraction.

λ la longueur d'onde du rayon X.

d la distance interréticulaire des plans (h k l).

θ l'angle de diffraction.

Pour une diffraction du premier ordre, d est exprimée en fonction des indices de Miller (h k l) et des paramètres de mailles (a et c) [148] selon :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq. 21})$$

Les paramètres de mailles a et c ont été calculés à partir des plans (0 1 0) et (0 0 2). Ainsi, on trouve a=3,253 Å et c=5,207 Å. Les valeurs des paramètres a et c sont légèrement supérieures aux valeurs obtenues dans la littérature pour le ZnO pur (a= 3,249 Å et c= 5,206 Å) [148].

La taille moyenne des cristallites a été calculée en utilisant la formule de Scherrer :

$$d = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 22})$$

avec λ la longueur d'onde du rayon X (nm).

β la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (rad).

θ l'angle de diffraction (rad).

Ainsi, nous avons déterminé la taille moyenne des cristallites de ZnO électrodéposés dans chacun des LI pour le pic (0 0 2) (Tableau 11).

Des valeurs similaires (différence <10%) ont été obtenues pour les dépôts réalisés dans les quatre LIs utilisés soulignant une faible anisotropie dans la forme du cristal. Ceci indique que le mécanisme de croissance de ZnO dans EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI est différent du mécanisme qui a lieu en milieu aqueux où les cristaux sont anisotropes [11, 149].

Tableau 11- Tailles des cristallites de ZnO électrodéposés dans EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI.

LI	Taille des cristallites (nm)
EMIMTFSI	21,8
BMIMTFSI	18,2
OMIMTFSI	18,2
DMIMTFSI	18,2

1.4. Etude des propriétés optiques des dépôts de ZnO

La figure 32 montre le spectre de la transmittance optique des échantillons électrodéposés dans les quatre LI étudiés. Ces échantillons présentent des transmittances supérieures à 80% dans le spectre de la lumière visible.

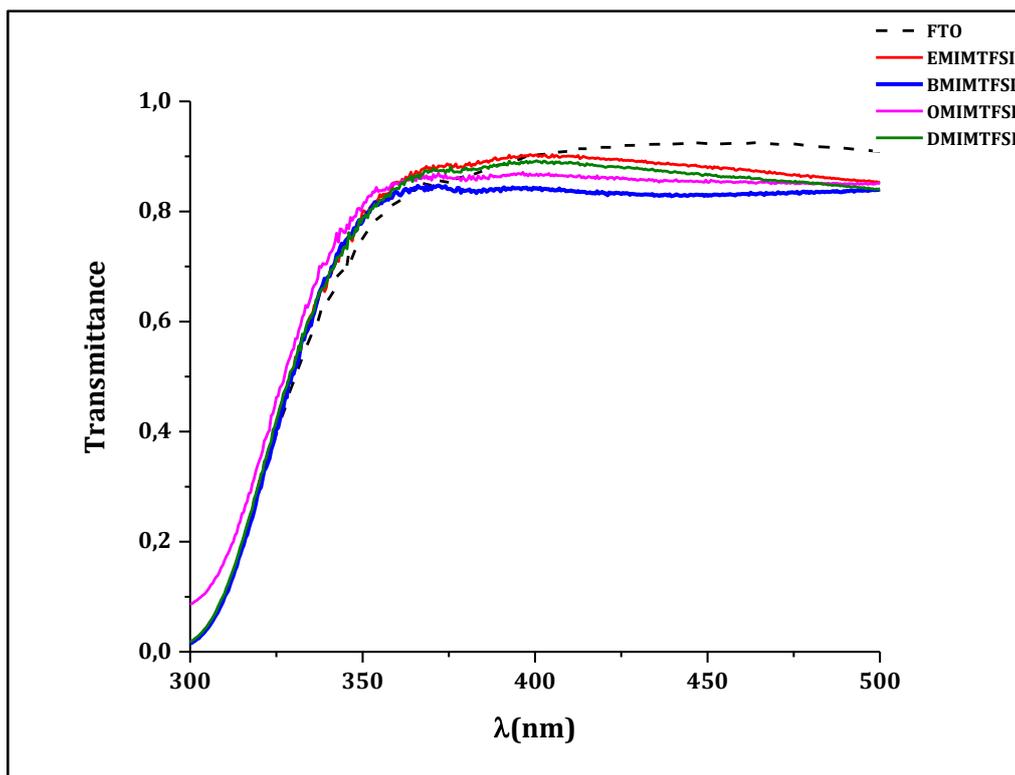


Figure 32- Spectres de transmittance optique des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LI.

Le coefficient d'absorption A est relié à l'énergie de gap E_g par la relation suivante :

$$(Ah\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (\text{Eq. 23})$$

Avec $h\nu$ l'énergie du photon (eV).

E_g est ainsi estimée par l'extrapolation de l'équation 23 comme le décrit le modèle de Tauc [150].

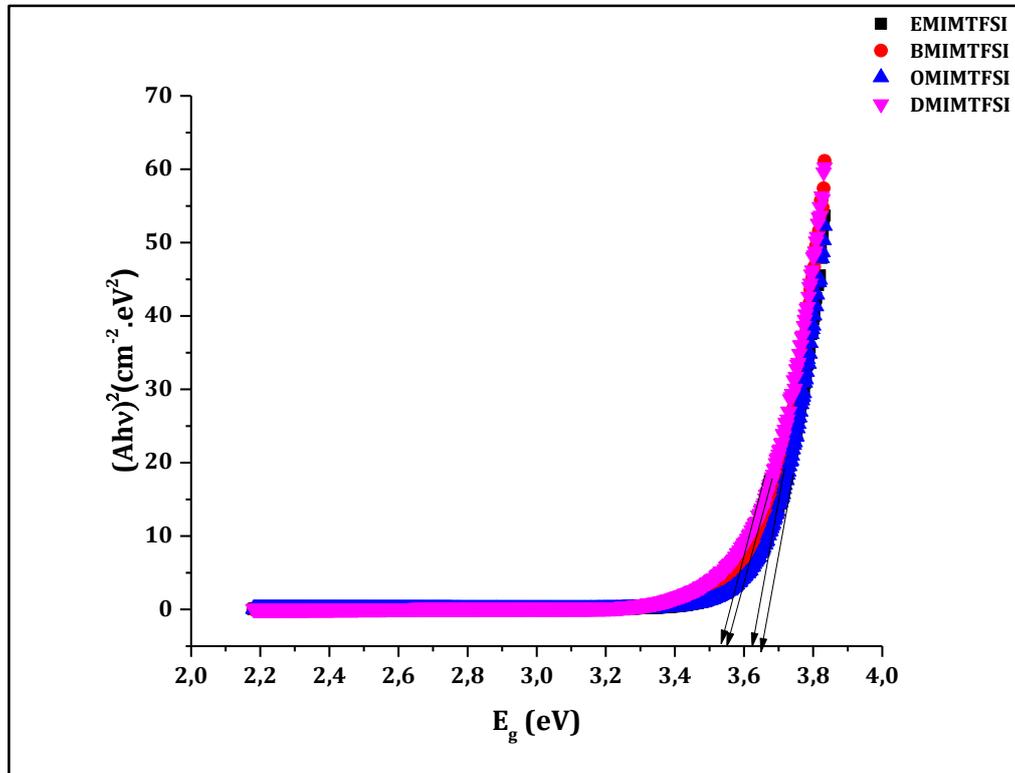


Figure 33- Détermination de l'énergie de gap E_g par extrapolation à partir de la variation $(Ah\nu)^2$ en fonction de l'énergie de gap pour les couches minces de ZnO

Les valeurs de l'énergie de gap obtenues sont supérieures à la valeur rapportée pour le ZnO pur à température ambiante 3,37 eV. Généralement, les modifications des propriétés optiques, en particulier la largeur de la bande interdite, sont causées par plusieurs facteurs tels que le confinement quantique, la taille du grain, les paramètres structuraux, la concentration des porteurs de charge, la présence des impuretés ou des défauts intrinsèques [151], ou même une variation de la stœchiométrie [152]. Pour le ZnO, l'effet du confinement quantique s'observe quand la taille des cristallites est suffisamment petite (de l'ordre du rayon de Bohr 2 à 5 nm), ainsi la structure électronique du matériau change. Dans notre cas, cet effet n'est pas la cause de l'élargissement de la bande interdite vu que la taille de cristallites est largement supérieure aux valeurs critiques.

La bande interdite est modifiée par le dopage : elle se rétrécit ou elle s'élargit selon la nature du dopant [153]. En particulier, les interactions entre les porteurs libres de charge d'une part, ou entre les porteurs libres de charge et les impuretés ioniques d'autre part [151, 154] causent le rétrécissement de la bande interdite du ZnO. La présence des impuretés induit une variation de la concentration des porteurs de charge conduisant à un élargissement de la bande interdite. En particulier, ceci a été expliqué comme étant l'indisponibilité des niveaux les plus bas de la bande de conduction [154], que l'on appelle l'effet Burstein-Moss.

En outre, nous remarquons que les valeurs de l'énergie de gap des couches de ZnO réalisées (Tableau 12) diminuent lors de l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Ceci est dû au fait que l'épaisseur du dépôt augmente quand la longueur de la chaîne alkyle attachée au cation augmente. Marotti et al. [155] ont montré que l'énergie de gap est inversement proportionnelle à l'épaisseur du dépôt. En effet, quand l'épaisseur de la couche augmente, la cristallinité s'améliore et le dopage substitutionnel est favorisé (la concentration des porteurs de charge augmente avec l'épaisseur) [156].

Tableau 12- Variation de l'énergie de gap du ZnO électrodéposé dans EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI en fonction de l'épaisseur du dépôt.

LIs	Epaisseur (nm)	E _g (eV)
EMIMTFSI	71,5±0,1	3,66±0,23
BMIMTFSI	170,5±0,1	3,62±0,36
OMIMTFSI	260,5±0,2	3,56±0,45
DMIMTFSI	386,5±0,5	3,54±0,12

1.5. Etude du comportement électrochimique des dépôts de ZnO

Nous avons étudié la performance électrochimique des couches minces de ZnO électrodéposées dans les LIs dans l'optique de leur utilisation potentielle dans des dispositifs électrochimiques (batteries, cellules photovoltaïques, supercondensateurs, ...).

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes contenant 0,1 mol.L⁻¹ de KCl comme électrolyte. Les dépôts réalisés sont utilisés comme électrode de travail. Une électrode Ag/AgCl saturée en KCl est l'électrode de référence et une grille de platine est la contre-électrode. Nous avons réalisé des

mesures de voltammétrie cyclique sur une gamme de potentiel allant de 0 à 0,6V/Ag/AgCl à différentes vitesses de balayage, allant de 20 à 2000mV.s⁻¹. La capacité spécifique a été calculée à partir des voltammogrammes en utilisant la relation suivante :

$$C = \frac{J}{v} \quad (\text{Eq. 24})$$

Avec J la densité du courant (A.cm⁻²).

v la vitesse de balayage exprimée (V.s⁻¹).

C la capacitance spécifique (F.cm⁻²).

Pour étudier le comportement capacitif des couches de ZnO réalisés, les voltammogrammes cycliques des quatre couches minces électrodéposées respectivement dans EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI ont été réalisés et sont représentés sur la figure 35. Ils présentent tous une forme rectangulaire pour les différentes vitesses de balayage. En effet, la forme rectangulaire des voltammogrammes réalisés dans ces conditions est la signature d'un comportement capacitif de l'interface électrode-électrolyte [157].

La figure 34 représente la variation de la capacité spécifique des quatre dépôts de ZnO en fonction de la vitesse de balayage. Tous les dépôts présentent la même allure : diminution de la capacité spécifique lors de l'augmentation de la vitesse de balayage. Ceci est dû au fait que la surface des dépôts de ZnO réalisés est poreuse et elle présente des zones qui ne participent pas à une grande vitesse de balayage [158]. En outre, pour de faibles vitesses de balayage, les valeurs de la capacité spécifique sont relativement importantes comme les ions ont le temps de pénétrer et de résider dans les pores du dépôt. Ils forment ainsi une double couche électronique, qui est nécessaire pour la génération de la haute capacité. En comparant les valeurs de capacité spécifique des dépôts à une vitesse de balayage donnée, nous remarquons qu'elle augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. En d'autres termes, elle augmente quand l'épaisseur du dépôt augmente. Nous pouvons prédire que les dépôts épais présentent des pores plus profonds que les couches moins épaisses.

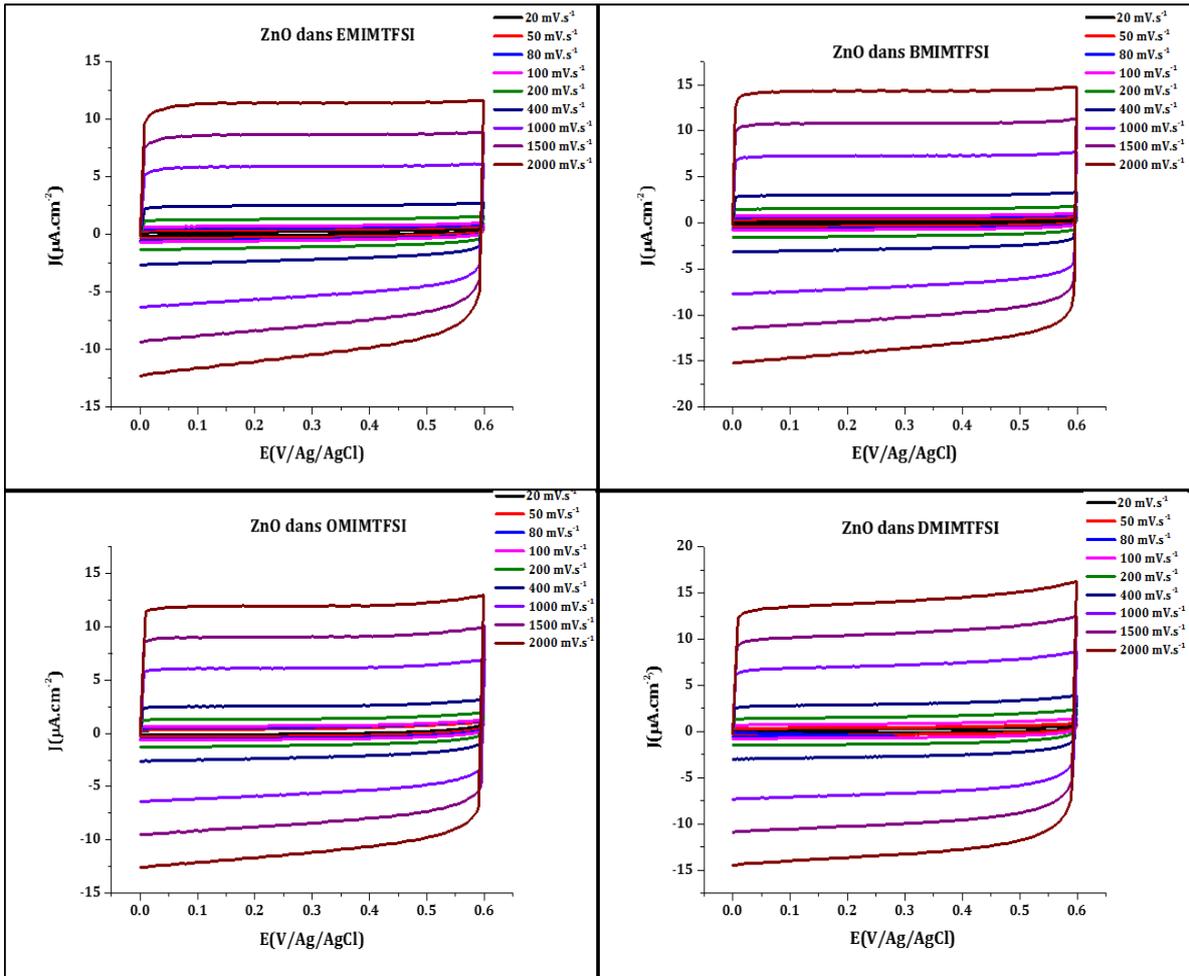


Figure 34- Voltammogrammes cycliques des couches minces de ZnO électrodéposées dans les quatre LI à différentes vitesses de balayage dans une solution aqueuse $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en KCl.

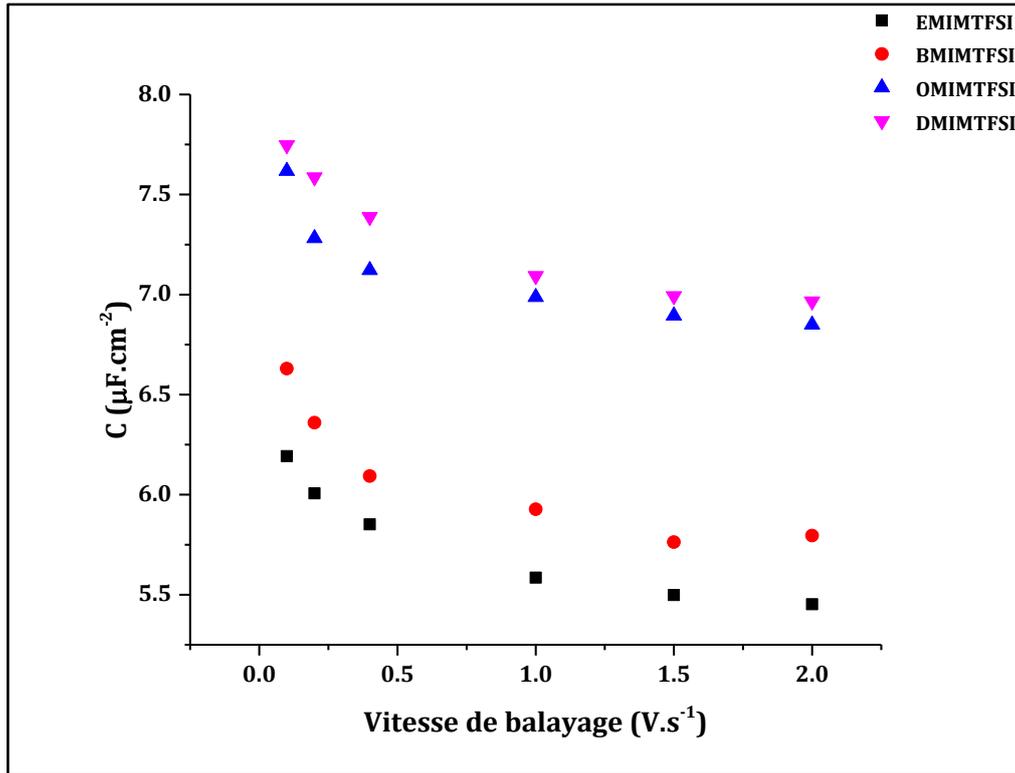


Figure 35- Variation de la capacité spécifique des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LI en fonction de la vitesse de balayage.

Comme le montre la figure 36, le diagramme de Nyquist est divisé en deux parties. Aux hautes fréquences, nous n'observons pas de boucle d'impédance. L'intersection avec l'axe des abscisses nous permet de déterminer la résistance de l'électrolyte et la résistance de l'électrode de travail. Aux basses fréquences, l'impédance, représentée selon le plan de Nyquist, devrait correspondre, théoriquement, à une droite asymptotique à l'axe des ordonnées. Nous avons pu déterminer les résistances des dépôts aux hautes fréquences. Ces valeurs restent relativement faibles et, elles diminuent quand la longueur de la chaîne alkyle, c'est-à-dire, quand l'épaisseur du dépôt augmente. Et aux basses fréquences, la partie imaginaire de l'impédance augmente de manière quasi-parallèle à l'axe des ordonnées, soulignant le comportement capacitif des dépôts de ZnO réalisés. Ce comportement prédomine à partir de la formation des charges dans la double couche électronique dans les pores de la surface.

Pour un élément capacitif, l'impédance est donnée par

$$Z = -\frac{j}{\omega C} \quad (\text{Eq. 25})$$

Avec ω est la pulsation (rad) et $\omega=2\pi f$, où f est la fréquence (Hz) ; C est la capacité (F.cm⁻²)

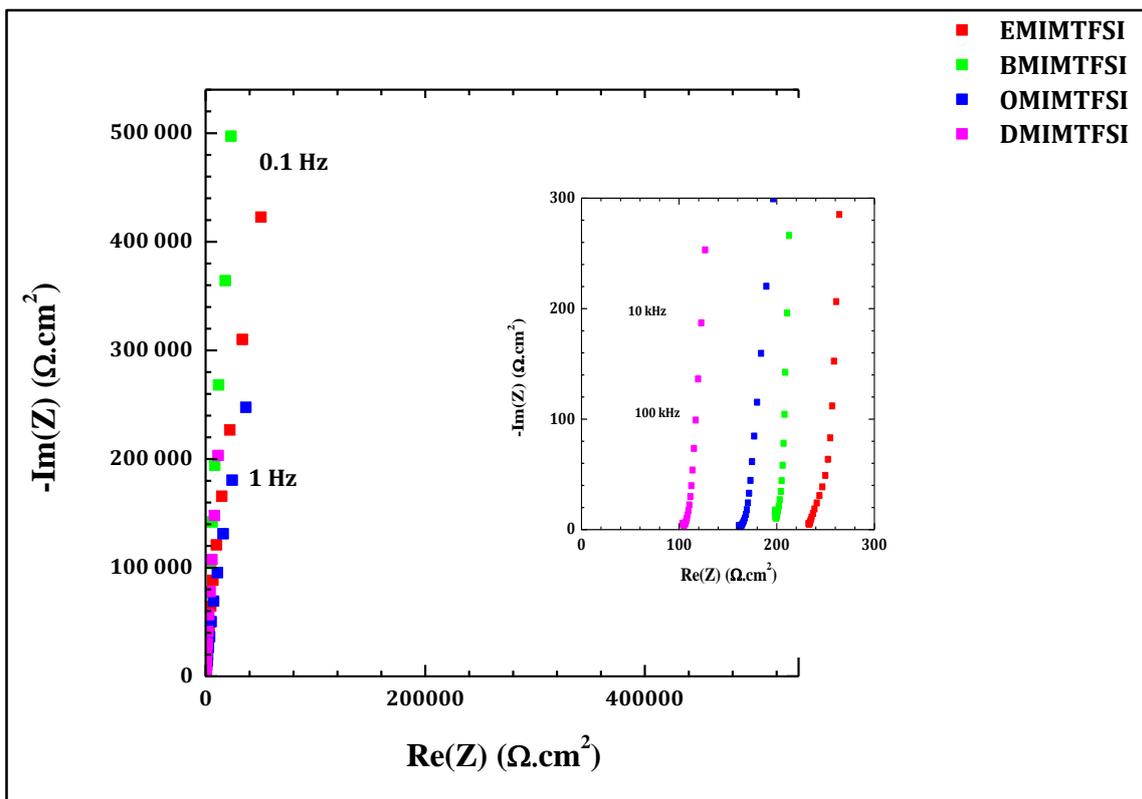


Figure 36- Diagramme de Nyquist des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LI à 0,1V/Ag/AgCl.

Tableau 13- Variation de la résistance du dépôt en fonction de la longueur de la chaîne alkyle.

LI	R ($\Omega.cm^2$)
EMIMTFSI	233
BMIMTFSI	202
OMIMTFSI	162
DMIMTFSI	104

Tableau 14- Capacité spécifique de chacun des dépôts de ZnO réalisés dans les LI

f (Hz)	C ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)			
	EMIMTFSI	BMIMTFSI	OMIMTFSI	DMIMTFSI
10000	1,1	1,4	3,2	2,9
1000	2	2,5	4,8	5,3
100	2,3	3	5,3	6,3
10	2,6	3,1	5,6	6,8
1	2,9	3,4	6	7,3
0,1	3,2	3,8	6,4	7,8

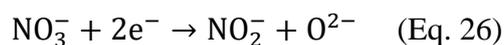
2. Electrodepôts de ZnO dans les LI : Réaction entre Zn^{2+} et O^{2-} provenant de la réduction de NO_3^-

Nous avons électrodéposé les couches de ZnO à potentiel constant à partir d'une solution du LI contenant 50 mmol.L^{-1} de sel métallique ($Zn(TFSI)_2$) avec un excès de $BMIMNO_3$ ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$). L'excès en $BMIMNO_3$ a été choisi afin de maintenir une quantité suffisante de NO_3^- au cours de l'électrodépôt. Les cations de zinc sont régénérés spontanément par la dissolution anodique de la contre-électrode de zinc. L'électrolyte subit un barbotage d'argon deux heures avant la réaction et au cours de l'électrodépôt.

2.1. Etude par voltammétrie cyclique

Les comportements électrochimiques des précurseurs (NO_3^- et $Zn(TFSI)_2$) dans les électrolytes ont été analysés par voltammétrie cyclique. Nous avons imposé des balayages en potentiel à l'électrode de travail immergée dans la solution électrolytique. Cette dernière est composée de 50 mmol.L^{-1} de sel métallique $Zn(TFSI)_2$ avec un excès de sel de nitrate $BMIMNO_3$ ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le LI. Nous avons donc étudié la réaction ainsi que les plages de potentiel permettant la réalisation des dépôts.

Le balayage en potentiel a été fait en respectant la fenêtre de stabilité électrochimique du LI. Pour le LI contenant le sel métallique $Zn(TFSI)_2$ (courbe noire de la figure 37) en présence d'argon, on observe, au cours du balayage cathodique, une vague de réduction qui commence vers $-1,25V/Ag/AgNO_3$. Cette vague correspond à la réduction de Zn^{2+} en Zn. L'électrolyte contenant le sel de nitrate $BMIMNO_3$ (courbe rouge de la figure 37) présente une vague cathodique qui commence vers $-0,8V/Ag/AgNO_3$. En se basant sur les travaux de Broder et al. [159], la réduction des sels de nitrate génère des ions O^{2-} et des nitrites NO_2^- suivant l'équation qui suit :



Pour l'électrolyte complet ($LI+ Zn(TFSI)_2+ BMIMNO_3$) (courbe bleue de la figure 37), nous ne voyons pas de réaction d'oxydation lors du balayage retour. Ceci montre que, dans ces conditions, la réduction de Zn^{2+} en Zn n'a pas lieu. Par contre, on observe une vague de réduction qui commence vers $-0,8V/Ag/Ag/NO_3$ et qui correspond à la réduction des nitrates générant des ions O^{2-} à l'électrode, qui réagissent avec Zn^{2+} présent en solution pour donner l'oxyde métallique désiré selon la réaction :



Cette réaction empêche l'accumulation du O^{2-} autour de l'électrode.

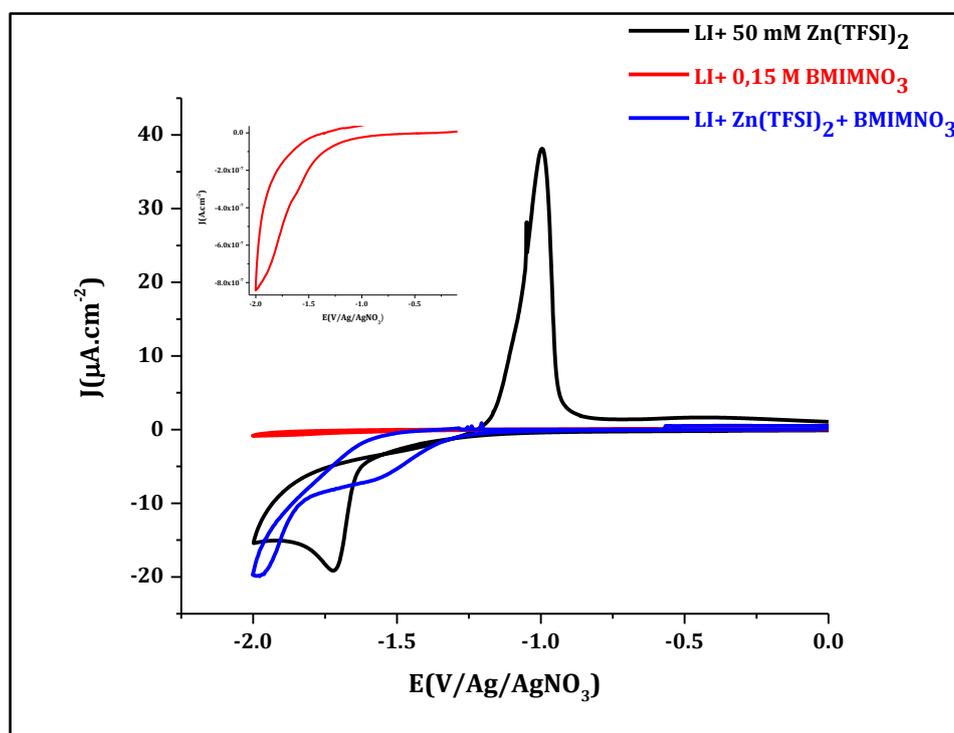


Figure 37- Voltammogrammes cycliques réalisés sur le substrat de FTO de l'électrolyte composé de 50 mmol.L^{-1} de Zn(TFSI)_2 et de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de BMIMNO_3 dans le BMIMTFSI à 150°C avec une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} .

Après avoir fait les études préliminaires pour trouver à quels potentiels l'électrodépôt du ZnO est possible, nous avons imposé un potentiel de $-1,6\text{V/Ag/AgNO}_3$ à 150°C pendant 30 min.

Les courbes chronoampérométriques $J=f(t)$ sont représentées sur la figure 38. Elles présentent la même allure pour les quatre LI. Le courant croît au début, ce qui est dû à la charge de la double couche électrochimique et également au temps nécessaire pour la formation des germes sur les sites actifs de la surface. Nous avons ainsi obtenu des couches homogènes et blanches (plus épaisses que les dépôts sur la figure 26) à l'œil nu comme montre la figure 39.

Au-delà de 30 min de dépôt, le film de ZnO se dégrade et on observe l'apparition d'un précipité dans le bain électrolytique. Ceci peut être dû à la formation des dérivés secondaires, comme les nitrites NO_2^- , qui s'accumulent dans l'électrolyte durant la réaction [95] et qui pourrait conduire à des réactions parasites. Ces dernières semblent être liées à la diminution de la quantité de NO_3^- qui est consommée lors du dépôt sans être régénérée.

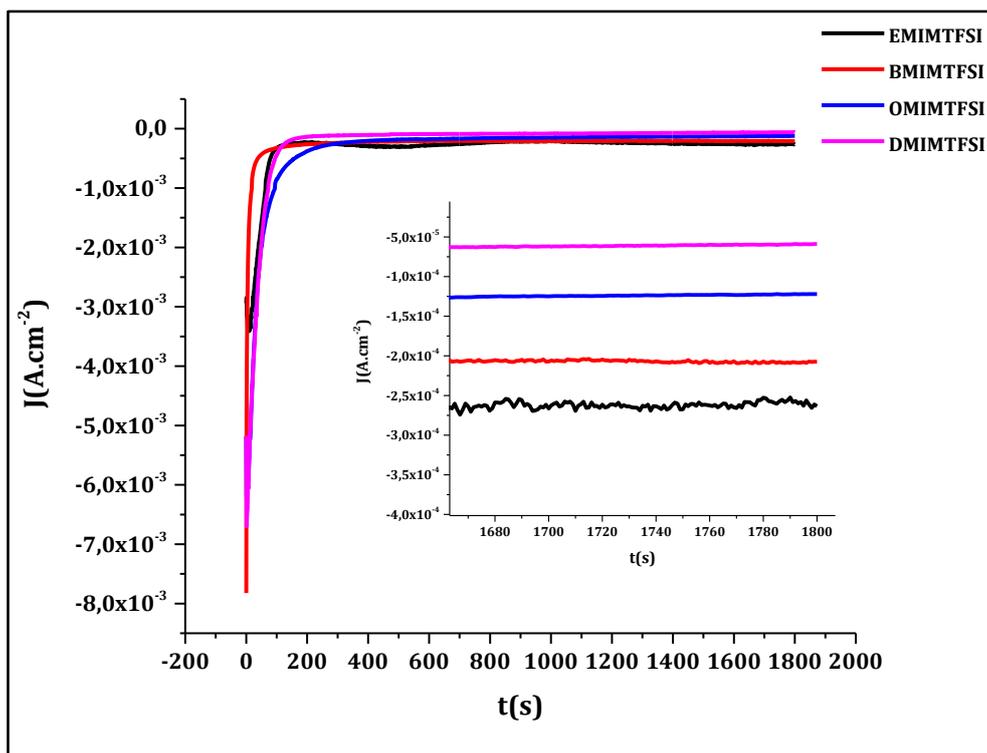


Figure 38- Densité du courant lors de la nucléation du ZnO sur le FTO dans les quatre LI en appliquant un potentiel de $-1,6V/Ag/AgNO_3$ pendant 30 min.



Figure 39- Dépôt de ZnO réalisé dans le BMIMTFSI contenant 0,15M de $BMIMNO_3$ et 0,05M de $Zn(TFSI)_2$.

2.2. Etude morphologique des dépôts réalisés en présence de nitrate

Nous avons étudié la morphologie des couches minces électrodéposées par la microscopie électronique à balayage. Les dépôts réalisés dans les quatre LI ont été observés et les images sont reportées dans la figure 40.

Nous avons donc obtenu des couches de ZnO compactes, couvrant la surface plongée dans l'électrolyte. L'épaisseur de la couche de ZnO électrodéposée (Tableau 15) est influencée fortement par la longueur de la chaîne alkyle du cation, puisque le cation du LI joue le rôle d'un amphiphile cationique, comme nous l'avons déjà discuté dans le paragraphe 1.2.

Les analyses par EDX (Figure 41) de tous les dépôts de ZnO réalisés montrent que le rapport $[O]/[Zn]$ est inférieur à 1. Ceci indique que les dépôts sont excédentaires en zinc. D'où, à un moment donné, toute la quantité de O^{2-} fournie par la réduction de NO_3^- , sera consommée et on aura une co-déposition de Zn.

En comparant les épaisseurs des dépôts réalisés à partir de la réaction entre le Zn^{2+} et le O_2^- provenant de la réduction de O_2 avec ceux des dépôts réalisés à partir de la réduction de NO_3^- (Tableau 15), nous remarquons une augmentation significative de l'épaisseur de ZnO dans le cas où le nitrate est le précurseur. En effet, l'utilisation de l'oxygène moléculaire permet le dépôt de couches minces de ZnO, mais sa faible solubilité dans les LI [58] limite le taux de déposition. En outre, la solubilité des gaz, en particulier le dioxygène, dans les LIs, diminue quand la température augmente [29] et elle est très faible comparativement aux solvants organiques usuels [160]. Ceci justifie l'augmentation de l'épaisseur des dépôts de ZnO dans le cas de la réduction de NO_3^- .

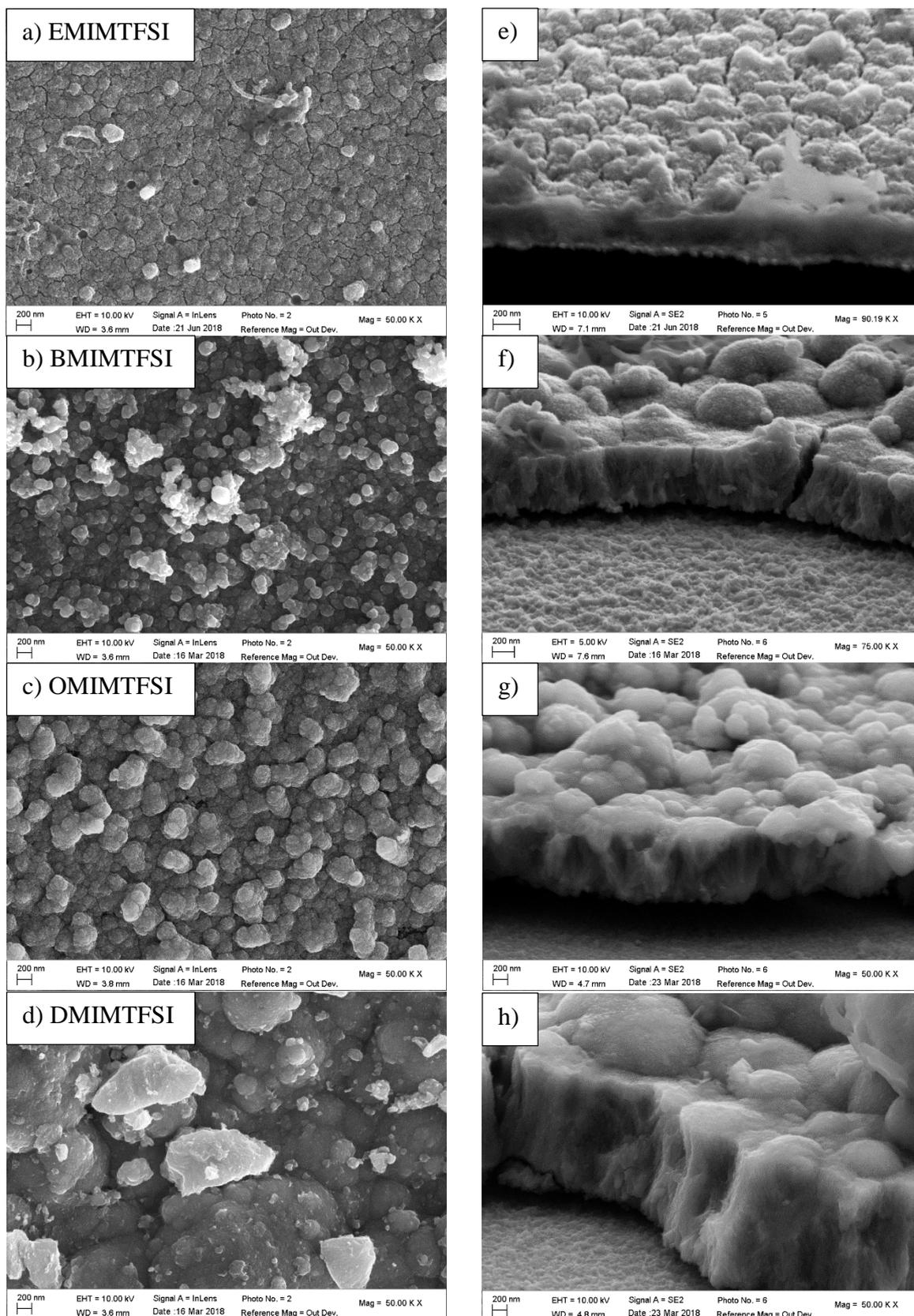


Figure 40- Micrographies MEB en vue de face (à gauche) et de la tranche (à droite) des couches minces de ZnO obtenues dans EMIMTFSI (a-e), BMIMTFSI (b-f), OMIMTFSI (c-g) et DMIMTFSI (d-h).

Tableau 15- Variation de l'épaisseur du dépôt de ZnO en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation pour un temps de dépôt de 30 min.

LI	Epaisseur (nm) (avec O ₂)	Epaisseur (nm) (avec NO ₃ ⁻)
EMIMTFSI	71,5±0,1	281±0,2
BMIMTFSI	170,5±0,1	946±0,1
OMIMTFSI	260,5±0,2	1032±0,1
DMIMTFSI	386,5±0,5	1578±0,2

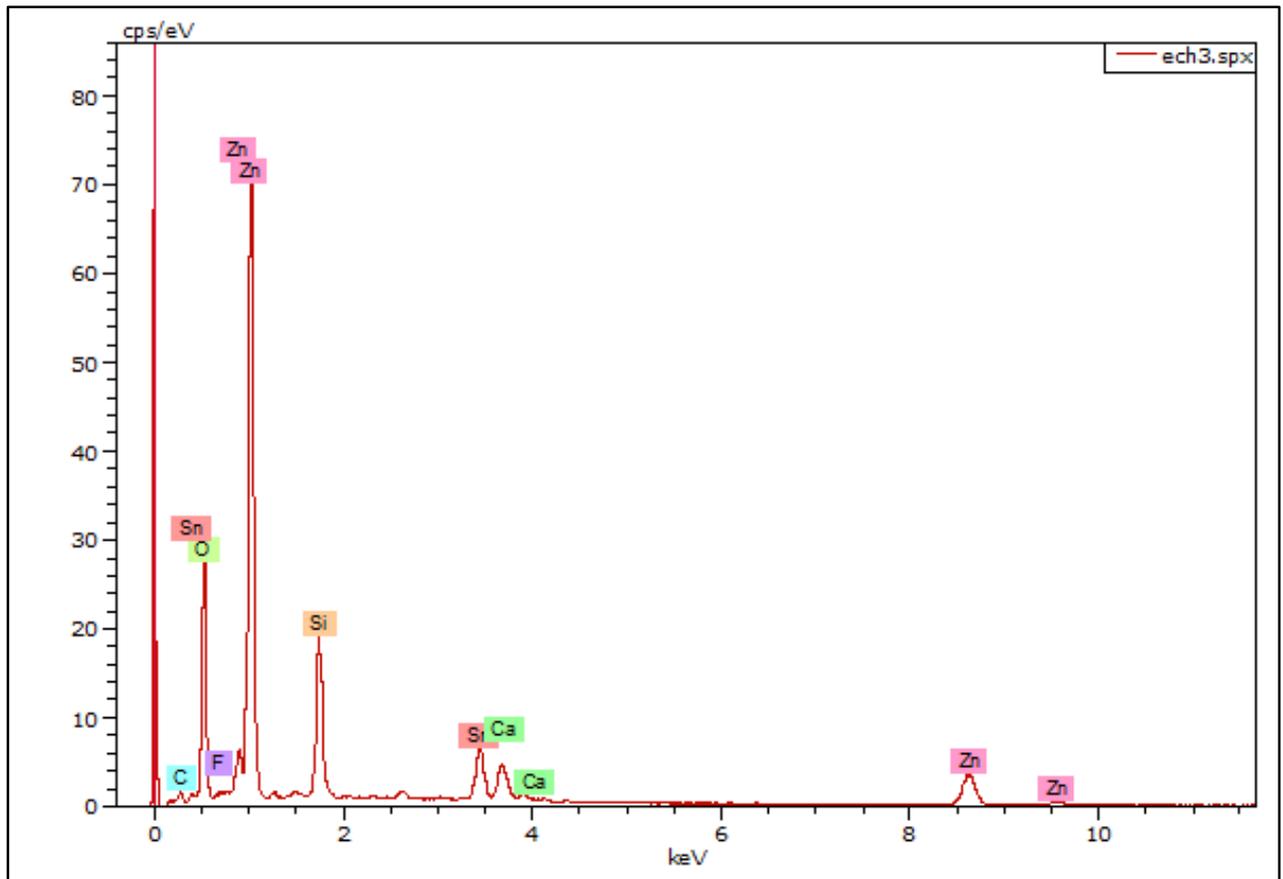


Figure 41- Graphe montrant l'analyse EDX du dépôt de ZnO réalisé dans le BMIMTFSI contenant Zn(TFSI)₂ et le BMIMNO₃.

2.3. Etude structurale des dépôts réalisés

Nous avons étudié la structure cristalline des dépôts obtenus par la diffraction des rayons X (DRX). La figure 43 présente les diffractogrammes X des dépôts réalisés sur le substrat de FTO.

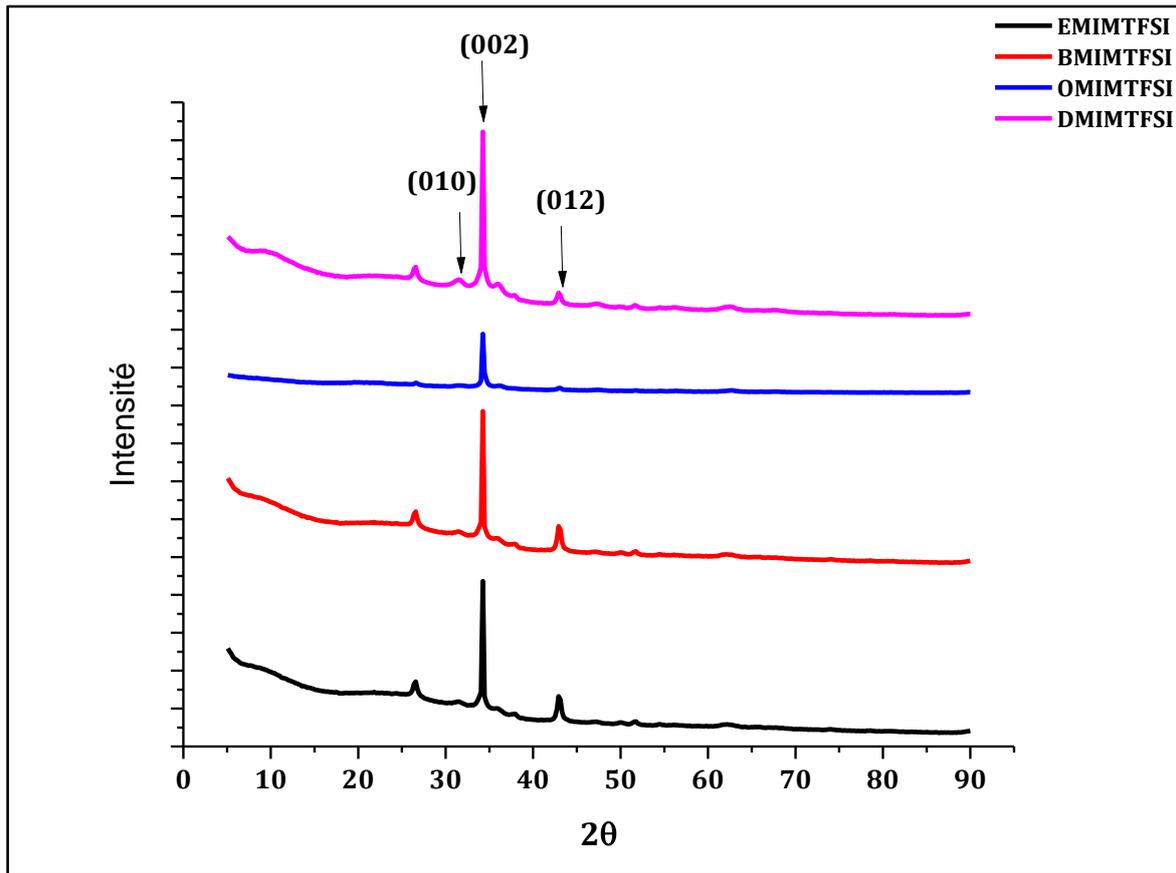


Figure 42- Diffractogrammes X des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LI.

Nous avons détecté les pics de diffraction caractéristiques de la phase Wurtzite de ZnO montrant l'électrodépôt de ZnO. Contrairement aux films de ZnO électrodéposés à partir de la réduction du dioxygène dans les mêmes LIs, les films obtenus à partir de la réduction de nitrate présentent une orientation préférentielle suivant la direction (0 0 2).

Les paramètres cristallographiques, a et c , ont été calculés en appliquant l'équation 20 (Eq.20) à partir des plans (0 1 0) et (0 0 2).

En comparant les valeurs obtenues des paramètres ($a=2,67 \text{ \AA}$ et $c=4,97 \text{ \AA}$) avec les valeurs théoriques ($a=3,249 \text{ \AA}$ et $c=5,206 \text{ \AA}$), une différence significative nous donne des renseignements sur l'état des contraintes dans la couche. Ceci revient à l'expansion uniforme du réseau causée par la haute densité des défauts qui ont lieu au cours du dépôt. Ainsi, nous montrons l'existence de défauts intrinsèques dans les films de ZnO réalisés.

Nous avons estimé la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (0 0 2) en appliquant la formule de Scherrer. La taille moyenne des cristallites est de 21 nm. Par contre, avec le O_2 , la taille moyenne des cristallites est de 19,1 nm.

2.4. Etude des propriétés optiques des dépôts de ZnO

Nous avons étudié la transmittance optique ainsi que l'absorbance de nos échantillons à température ambiante. La figure 43 montre les spectres de transmittance des échantillons électrodéposés dans les quatre LI. Ces échantillons présentent des transmittances de 60% dans le spectre de la lumière visible. Alors que pour les dépôts réalisés à partir de la réduction du dioxygène, les échantillons présentent une transmittance de 80%. Ceci est essentiellement dû à l'effet de la composition, et la structure cristalline qui sont différentes, et à l'épaisseur des dépôts qui est quasiment quatre fois plus importante pour les dépôts obtenus en présence de BMIMNO₃. En effet, quand l'épaisseur du dépôt augmente, la transmittance optique diminue [161].

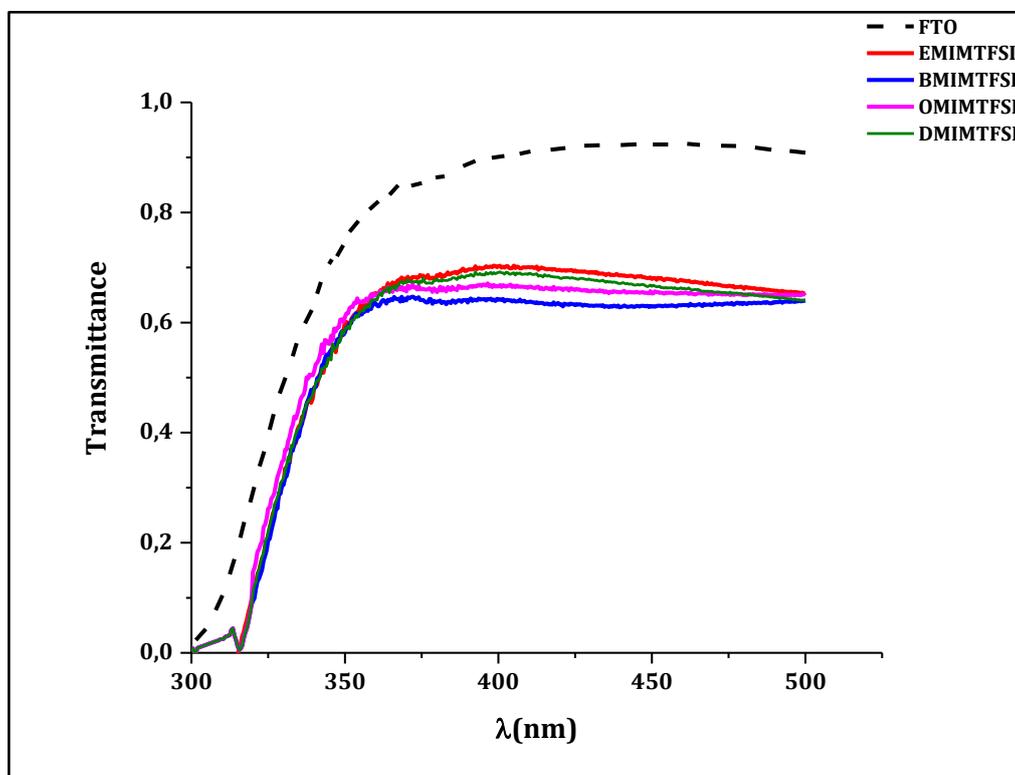


Figure 43- Spectres de transmittance optique des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LI.

Les valeurs de l'énergie de gap sont supérieures à celle rapportée pour le ZnO pur (3,37 eV). Comme nous l'avons déjà discuté dans le paragraphe 1.4., cet élargissement au niveau de la bande interdite est causé par l'effet Burstein-Moss pour lequel l'augmentation des valeurs d'énergie de gap correspond à une augmentation de la concentration des porteurs de charge dans la bande de conduction.

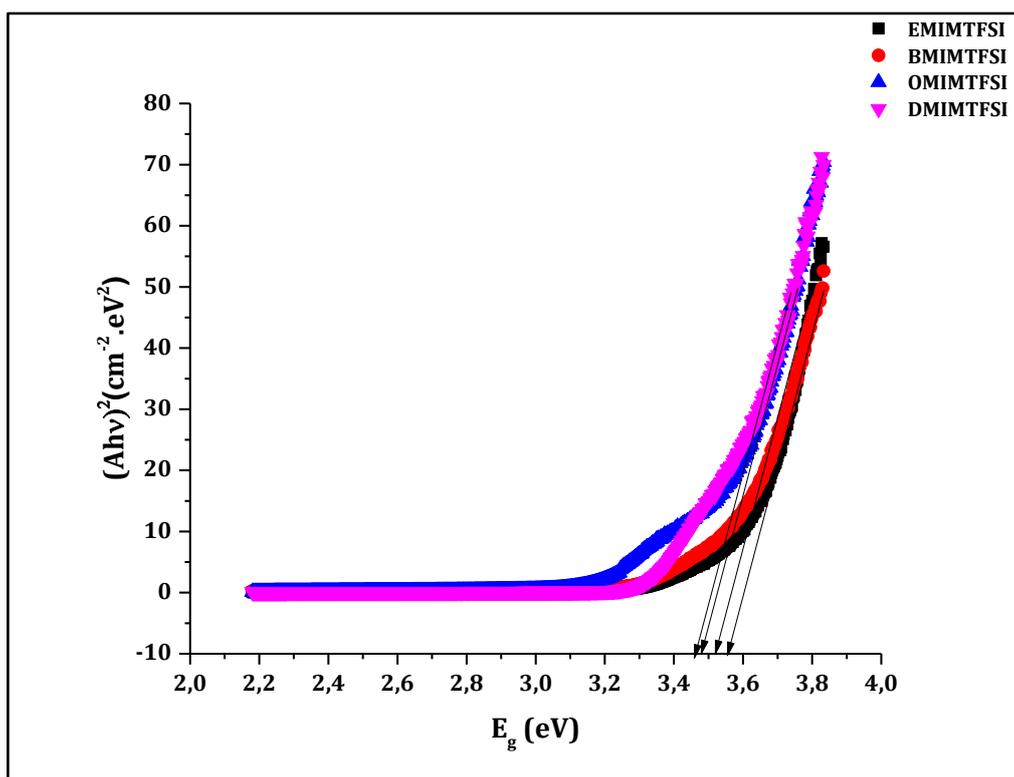


Figure 44- Détermination de l'énergie de gap E_g par extrapolation à partir de la variation $(Ahv)^2$ en fonction de l'énergie de gap pour les couches minces de ZnO.

De plus, nous observons que les valeurs de l'énergie de gap des dépôts diminuent lors de l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. En comparant les valeurs de l'énergie de gap des dépôts de ZnO réalisés à partir de la réduction du dioxygène avec celles des dépôts réalisés à partir de la réduction du NO_3^- , nous remarquons que ces dernières sont presque égales aux premières (Tableau 16).

Tableau 16- Variation de l'énergie de gap du dépôt de ZnO en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation.

LI	E_g (eV) (avec O_2)	E_g (eV) (avec NO_3^-)
EMIMTFSI	$3,66 \pm 0,23$	$3,59 \pm 0,31$
BMIMTFSI	$3,62 \pm 0,36$	$3,58 \pm 0,25$
OMIMTFSI	$3,56 \pm 0,45$	$3,57 \pm 0,14$
DMIMTFSI	$3,54 \pm 0,12$	$3,53 \pm 0,11$

2.5. Etude du comportement électrochimique des dépôts de ZnO

Nous avons étudié le comportement électrochimique des dépôts de ZnO comme décrit dans le paragraphe 1.5.

La figure 45 montre le comportement capacitif des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LIs à différentes vitesses de balayage. Les voltammogrammes cycliques sont rectangulaires à différentes vitesses de balayage montrant un comportement capacitif de double couche électronique.

La figure 46 représente la variation de la capacité spécifique de chacun des dépôts en fonction de la vitesse de balayage. Tous les dépôts ont le même comportement avec une diminution de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage. En outre, la capacité spécifique augmente lors de l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle, lors de l'augmentation de l'épaisseur du dépôt.

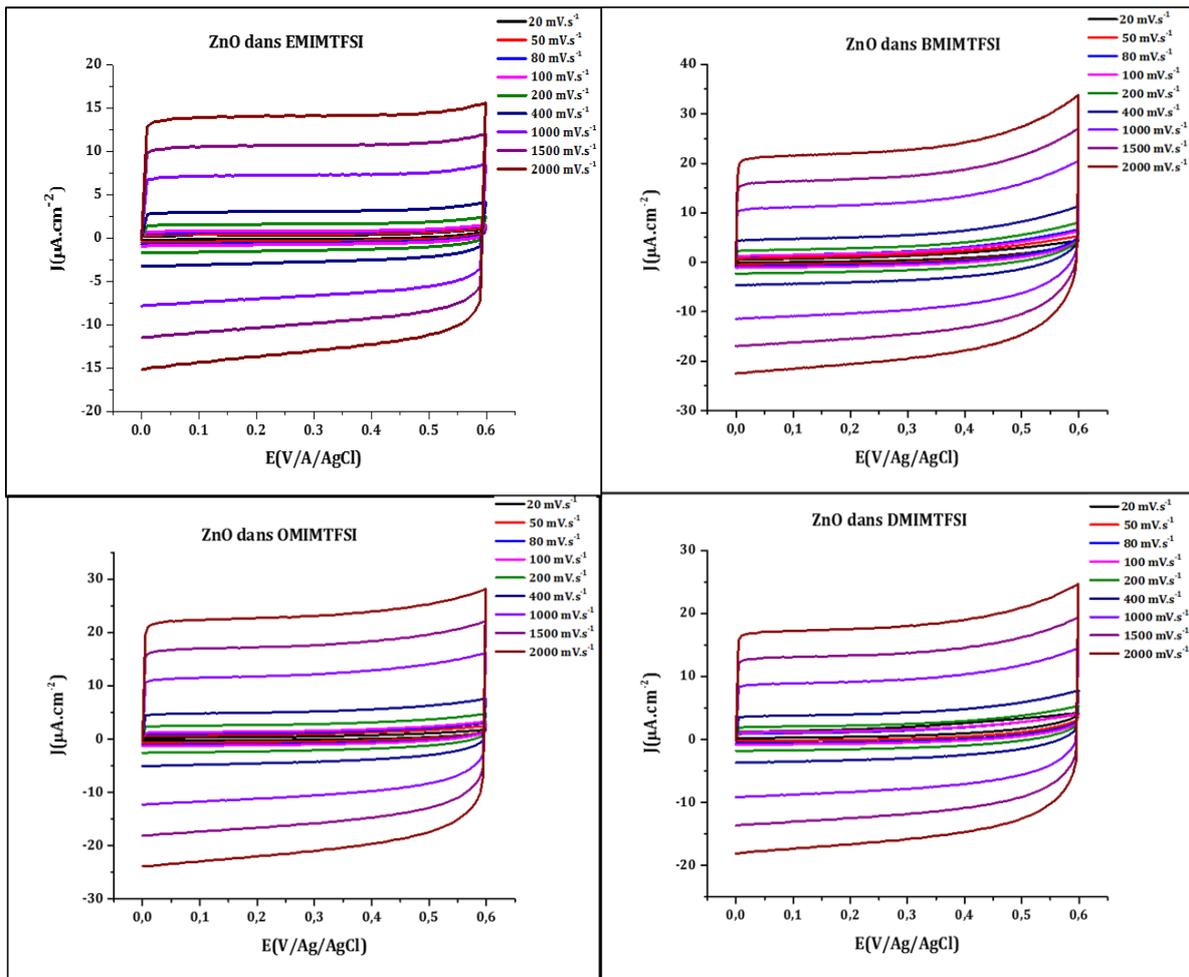


Figure 45- Voltammogrammes cycliques des couches minces de ZnO électrodéposées dans les quatre LI dans $\text{KCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à différentes vitesses de balayage.

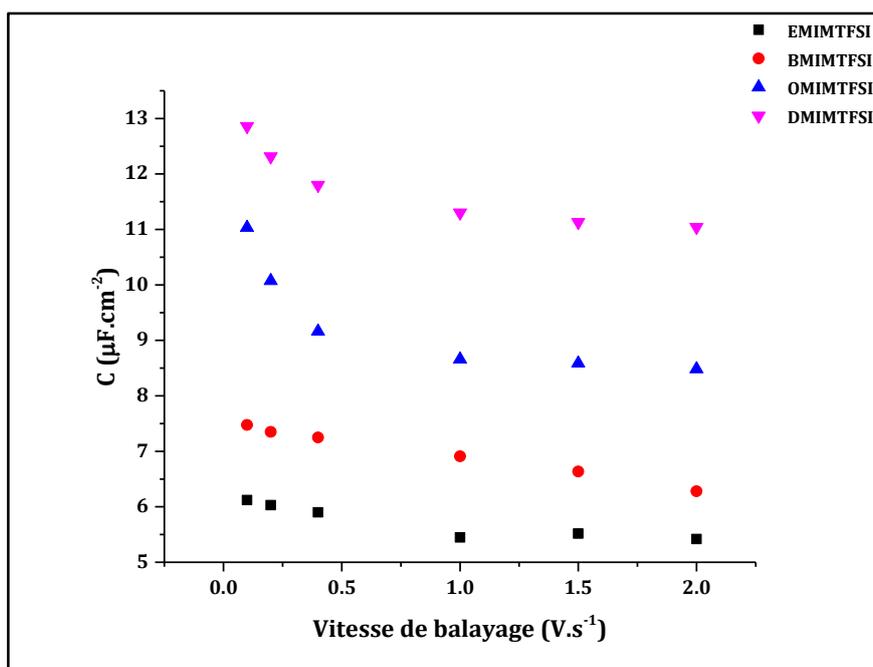


Figure 46- Variation de la capacité spécifique des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LIs en fonction de la vitesse de balayage.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été mesurée comme décrit dans le paragraphe 1.5. La figure 47 représente les résultats des impédances tracés dans le plan de Nyquist. Comme on peut les constater, les diagrammes sont divisés en deux parties. Aux hautes fréquences, on peut déterminer la résistance du dépôt et la résistance de l'électrolyte, R . Celle-ci reste faible, elle diminue quand l'épaisseur du dépôt augmente. En utilisant l'équation 25, nous avons pu calculer les capacités des dépôts.

En comparant les capacités spécifiques et les résistances des dépôts réalisés avec la réduction du dioxygène avec celles des dépôts réalisés avec la réduction des nitrates, on peut dire que ces derniers ont un meilleur comportement capacitif puisque leurs capacités sont les plus élevées et les résistances les moins faibles.

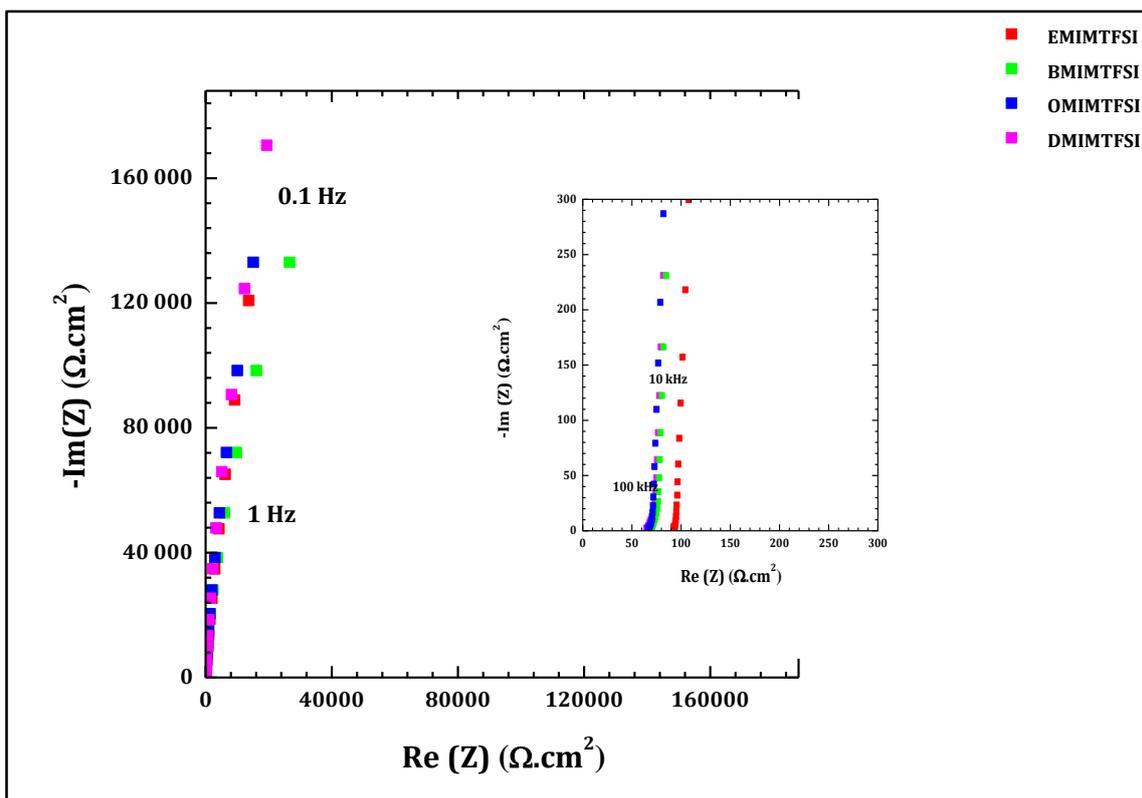


Figure 47- Diagramme de Nyquist des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LI à 0,1V/Ag/AgCl.

Tableau 17- Variation de la résistance du dépôt en fonction de la longueur de la chaîne alkyle.

LI	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
EMIMTFSI	94
BMIMTFSI	76
OMIMTFSI	72
DMIMTFSI	70

Tableau 18- Capacité spécifique de chacun des dépôts de ZnO réalisés dans les LI

f (Hz)	C ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)			
	EMIMTFSI	BMIMTFSI	OMIMTFSI	DMIMTFSI
10000	3,8	3,9	4,5	5,6
1000	7,1	7,8	8,2	9,3
100	7,7	9,6	9,9	10,1
10	8,1	9,5	10,2	10,8
1	8,6	10,1	10,7	11,7
0,1	9,3	10,5	12,7	13,2

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur les propriétés des dépôts de ZnO. Nous avons étudié les propriétés morphologiques, structurales et optiques des dépôts de ZnO réalisés en utilisant deux précurseurs d'oxygène : le dioxygène dissous ou les ions nitrate NO_3^- .

Les dépôts ainsi obtenus sont compacts et homogènes. Ils sont composés de nanocristallites dont la structure varie en fonction de la chaîne alkyle et du précurseur d'oxygène. Ceci a eu pour conséquence un changement au niveau des propriétés optiques, en particulier, les valeurs de l'énergie de gap, traduisant ainsi la présence de défauts intrinsèques lors de la croissance.

Le comportement électrochimique a été étudié afin d'envisager l'utilisation des dépôts réalisés dans des dispositifs électrochimiques. Les dépôts obtenus ont un comportement capacitif.

Les composants des LI (cations/anions) affectent la croissance du grain. Ainsi, les LI avec leurs propriétés particulières, sont utilisés comme agents-modèles pour l'électrodépôt de couches minces de ZnO. Dans le cas des sels de 1-alkyl-3-methylimidazolium avec le TFSI comme anion, les dépôts de ZnO sont tous compacts, la longueur de la chaîne joue un rôle sur l'épaisseur du film. La nature du précurseur d'oxygène modifie la réaction conduisant aux dépôts dont les mécanismes nécessiteraient des études supplémentaires.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons montré qu'il était possible d'électrodéposer le ZnO en prenant comme solvant un LI. Notre choix s'est porté sur ces milieux particuliers car non seulement les LI possèdent des propriétés intéressantes telles qu'une large fenêtre électrochimique ou une conductivité électrique non négligeable mais surtout dans le cas de la formation de films d'oxyde, les LI permettent de générer lors de la réduction du précurseur d'oxygène des espèces différents de l'ion OH⁻. Les LI sont nombreux et possèdent des propriétés très différentes selon la nature de l'anion ou du cation. Nous avons choisi, dans le cadre de mon travail de thèse, de nous focaliser sur une famille particulière du 1-alkyl-3-méthylimidazolium en regardant l'influence de la longueur de la chaîne sur la qualité et les performances des dépôts réalisés électrochimiquement. Tous les LI sélectionnés ont le même anion, le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI⁻), qui procurent à tous ces milieux un caractère hydrophobe et relativement peu visqueux.

Dans une première partie, nous avons synthétisé quatre LI à base d'imidazolium afin de contrôler leur qualité. Les propriétés physicochimiques (masse volumique, viscosité, conductivité) ont été étudiées en fonction de la température et de la longueur de la chaîne alkyle. Les comportements de ces LI correspondent à ceux décrits dans la littérature pour leurs homologues. Par exemple, si l'on considère la viscosité, elle augmente avec la longueur de la chaîne alkyle pour une température donnée mais elle diminue avec la température pour un LI donné. Pour ce qui est de la conductivité, elle diminue avec la longueur de la chaîne alkyle pour une température donnée, alors qu'elle augmente avec la température pour un LI donné. Nous avons également regardé les propriétés électrochimiques en déterminant la fenêtre électrochimique et en étudiant le comportement d'une molécule-sonde de référence, le ferrocène-méthanol. Nous avons ainsi pu définir les propriétés physicochimiques et électrochimiques des LI sélectionnés.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'électrodépôt du ZnO dans les quatre LI. Nous avons constaté que dans ces LI, pour un temps de dépôt de 2 h, il était impossible d'obtenir de dépôt pour une température inférieure à 150°C. A cette température les viscosités des LI sont plus faibles et leurs conductivités plus élevées. Nous avons cependant observé que la longueur de la chaîne alkyle avait une influence sur l'épaisseur du film déposé électrochimiquement. Pour un même temps d'électrodépôt, plus la chaîne est longue plus

l'épaisseur du film est importante. Nous avons attribué ceci à la présence de la chaîne alkyle qui permet au cation métallique d'approcher plus facilement de la surface un peu comme le ferait un tensioactif cationique. Nous avons validé cette hypothèse en étudiant l'électrodépôt du ZnO dans le BMIMTFSI en présence de tensioactif cationique ou anionique. Le LI en fonction de la longueur de la chaîne joue donc un rôle structurant qui permet l'approche du cation malgré le milieu fortement ionique dû au LI lui-même. La nature du précurseur joue un rôle important sur la qualité du dépôt comme nous l'avons montré. Selon que l'on utilise comme précurseurs des ions nitrate ou du dioxygène, on obtient des films dont les croissances préférentielles semblent être différentes.

Dans tous ces différents milieux, nous avons obtenu des dépôts compacts et homogènes dont les propriétés morphologiques, structurales et optiques varient en fonction de la longueur de la chaîne alkyle et de la nature du précurseur d'oxygène. Ces films montrent une résistance vis-à-vis de l'hydrolyse plus importante que celle des films électrodéposés dans une solution aqueuse. Une étude électrochimique (voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance) a permis de caractériser le comportement de ces dépôts.

Il serait intéressant dans le futur de regarder des LI avec des propriétés différentes en jouant sur la nature du cation et/ou celle de l'anion afin de comprendre la croissance de ces films et notamment de les structurer en formant par exemple des nanocolonnes pour augmenter leur surface électroactive.

Annexe

Annexe

1. Propriétés physico-chimiques des LI

Tableau 19- Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs retrouvées dans la littérature de la masse volumique du BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI à différentes températures.

Masse volumique (g.cm ⁻³)						
LIs	BMIMTFSI		OMIMTFSI		DMIMTFSI	
T(°C)	Expérimentale	Littérature	Expérimentale	Littérature	Expérimentale	Littérature
20	1,439919	1,44082[37] 1,4427[58] 1,4402[58] 1,43889[27] 1,44051[27] 1,4423[38] 1,44142[162] 1,43927[39]	1,305783	1,325[163] 1,3234[37] 1,3245[58] 1,3281[26] 1,3265[38]	1,276888	1,2828[37] 1,2824[58] 1,2849[38]
25	1,435214	1,4366[164] 1,4379[58] 1,436[27] 1,43410[27] 1,43704[165] 1,437[166] 1,43664[162] 1,4343[39]	1,300319	1,3189[37] 1,317[28]	1,272586	
30	1,43051	1,4328[38] 1,43186[162] 1,42940[39]	1,294922	1,3175[38]	1,268282	1,2760[38]
35	1,425827	1,4270[164] 1,42457[39]	1,289533		1,263982	
40	1,421146	1,4216[37] 1,42299[165] 1,41978[26] 1,42140[26] 1,4235[58] 1,4212[58] 1,4234[38] 1,42234[162] 1,41961[39]	1,284304	1,3055[37] 1,3070[58] 1,3056[26] 1,3086[38]	1,259689	1,2653[37] 1,2659[58] 1,2674[38]
45	1,416471	1,4174[164] 1,41467[39]	1,279278		1,255401	
50	1,411812	1,4141[38] 1,41287[162] 1,40965[39]	1,274234	1,2998[38]	1,251124	1,2588[38]
55	1,1407171	1,4079[164] 1,40464[39]	1,269266		1,246860	
60	1,402533	1,4026[37] 1,40092[26] 1,40255[26] 1,4045[58] 1,39960[39] 1,4024[58] 1,4048[38] 1,40348[162]	1,264430	1,2895[37] 1,2868[58] 1,2912[38]	1,242595	1,2482[37] 1,2483[58] 1,2503[38]

Tableau 20- Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs retrouvées dans la littérature de la viscosité dynamique du BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI à différentes températures.

Viscosité dynamique (mPa.s)						
LIs	BMIMTFSI		OMIMTFSI		DMIMTFSI	
T(°C)	Expérimentale	Littérature	Expérimentale	Littérature	Expérimentale	Littérature
20	60,645	62,99[36] 63,049[36] 63[123] 59,8[58] 63,9[162]	112,73	120,46[36] 115,1[123] 121,7[167]	131,6	157,52[36] 159,414[36] 142[167]
25	48,683	50,618[36] 49,9[123] 51[162]	87,493	93,053[36] 90[123]	100,89	120,18[36] 108,2 111,2[35]
30	39,759	41,122[36] 41,5[162] 40[123] 40,6[58]	69,132	73,199[36] 71,4[123]	79,51	93,45[36] 91,84[167]
35	32,964		55,54	58,53[36]	63,288	73,917[36] 98,5
40	27,708	27,5[123] 28,279[36] 28,632[36] 28,5[162]	45,334	47,504[36] 46,5[123] 47,39[167]	51,137	59,369[36] 60,505[36] 58,49[167] 72,8[168]
45	23,566		37,531	39,086[36]	41,956	48,363[36]
50	20,256	20,449[36] 20,5[162] 20[123]	31,48	32,559[36] 31,8[123] 32,67[167]	34,883	39,91[36] 36,3[35] 39,41[167]
55	17,584	17,665[36]	26,702	27,431[36]	29,353	33,323[36]
60	15,300	15,376[36] 16,005[36] 15[123] 15,43[162]	22,836	23,346[36] 22,7[123]	24,945	28,124[36] 29,304[36] 27,78[167]

2. Comportements électrochimiques du FcMeOH dans les LI purs

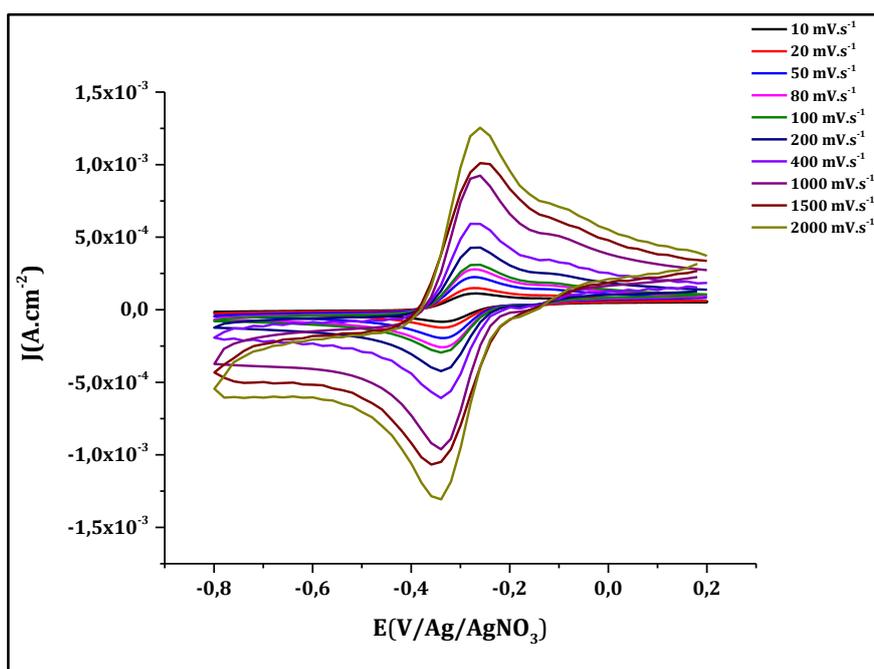


Figure 48- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le BMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 2000 mV.s^{-1} avec la microélectrode d'or à 25 °C.

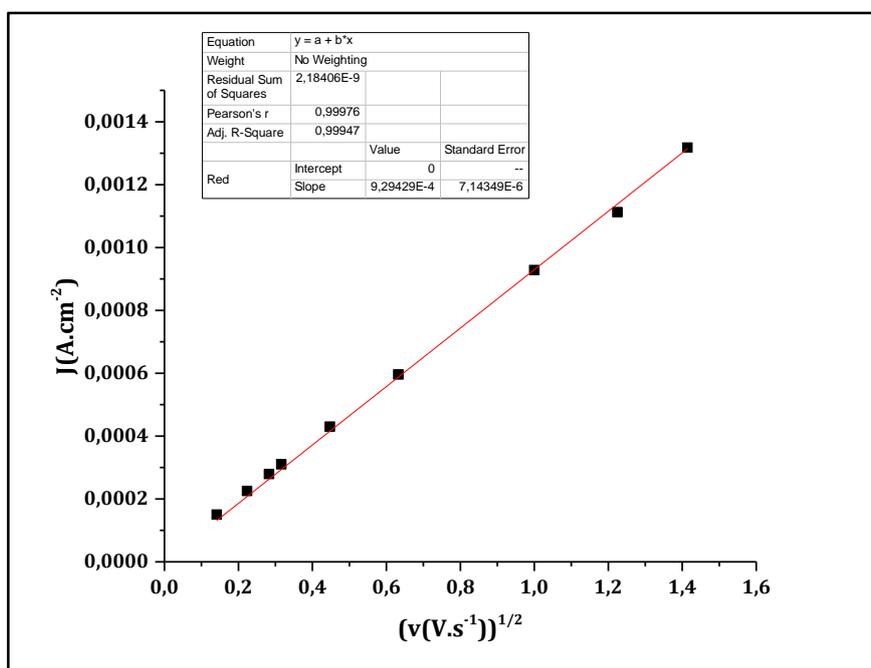


Figure 49- Vérification de la proportionnalité entre J et $v^{1/2}$ dans le cas du FcMeOH dans BMIMTFSI avec la microélectrode d'or.

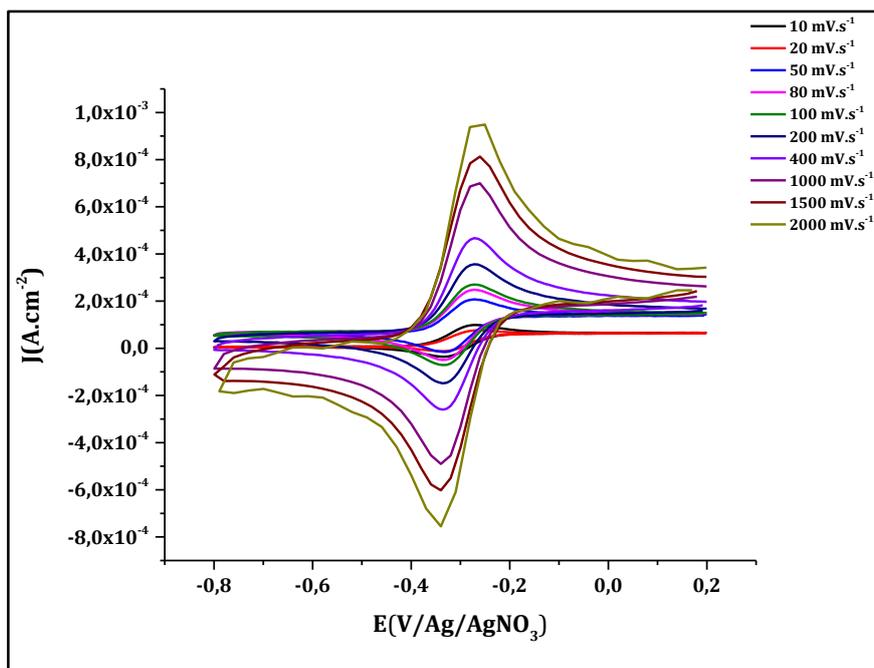


Figure 50- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le OMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 2000 mV.s^{-1} avec la microélectrode d'or à 25 °C.

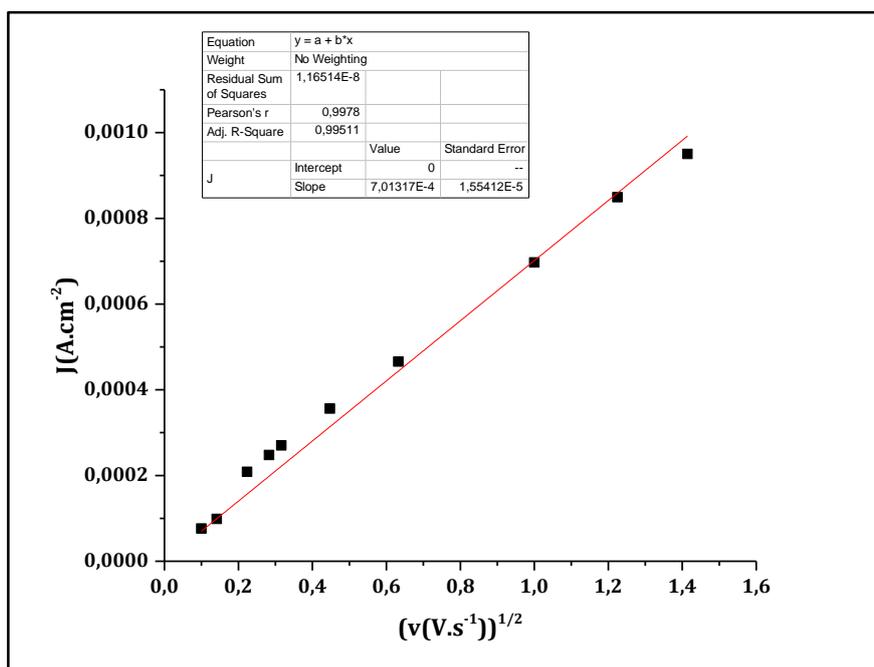


Figure 51- Vérification de la proportionnalité entre J et $v^{1/2}$ dans le cas du FcMeOH dans OMIMTFSI avec la microélectrode d'or.

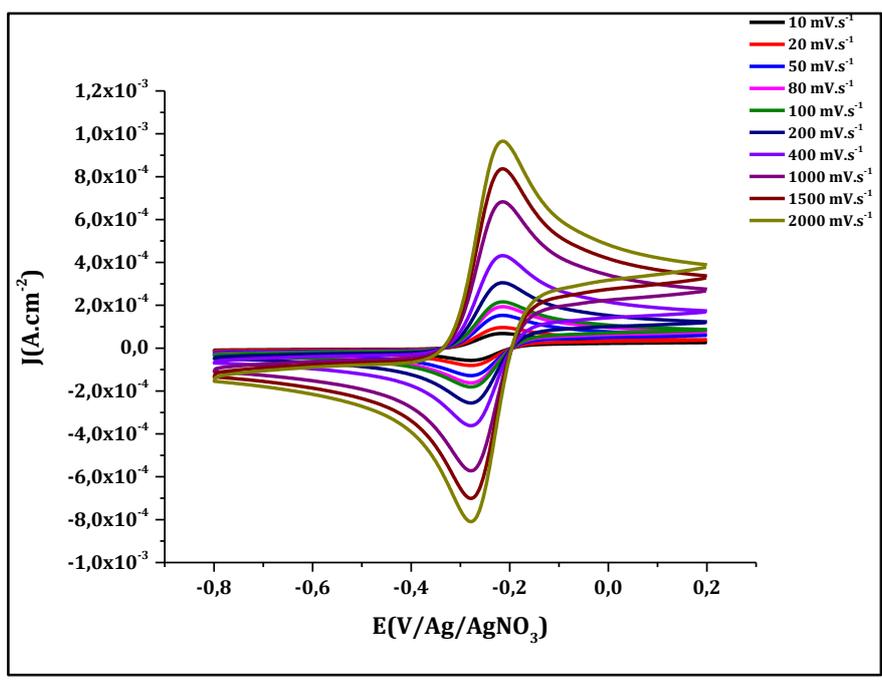


Figure 52- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le DMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 2000 mV.s^{-1} avec la microélectrode d'or à 25 °C.

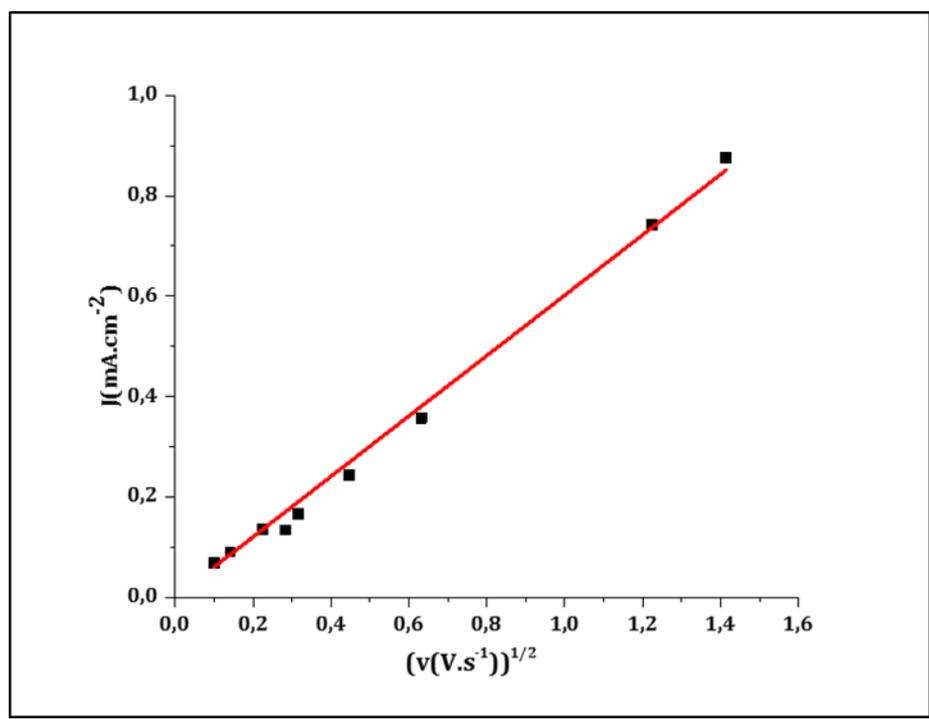


Figure 53- Vérification de la proportionnalité entre J et $v^{1/2}$ dans le cas du FcMeOH dans DMIMTFSI avec la microélectrode d'or.

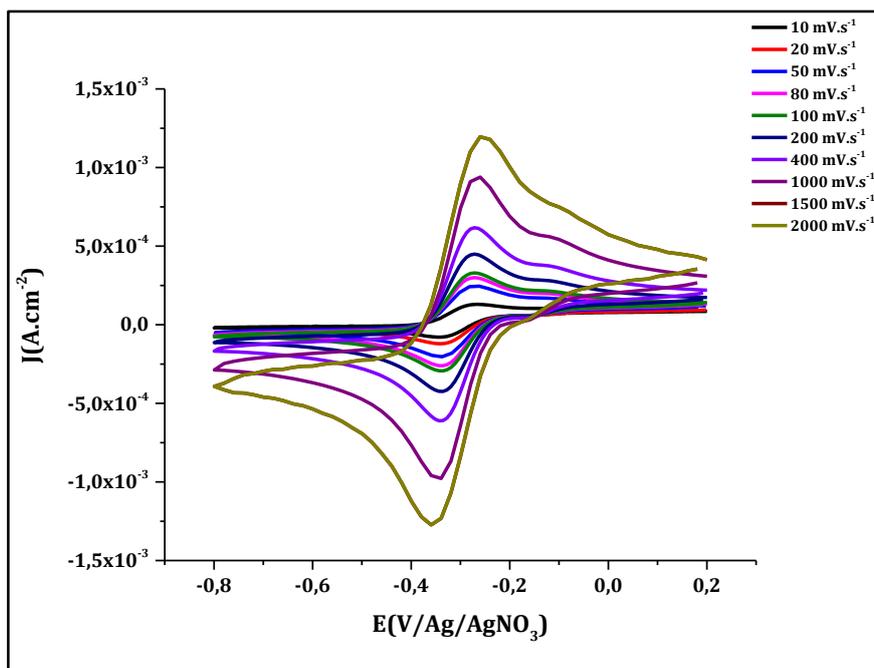


Figure 54- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le BMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 2000 mV.s^{-1} avec la microélectrode de platine à 25 °C.

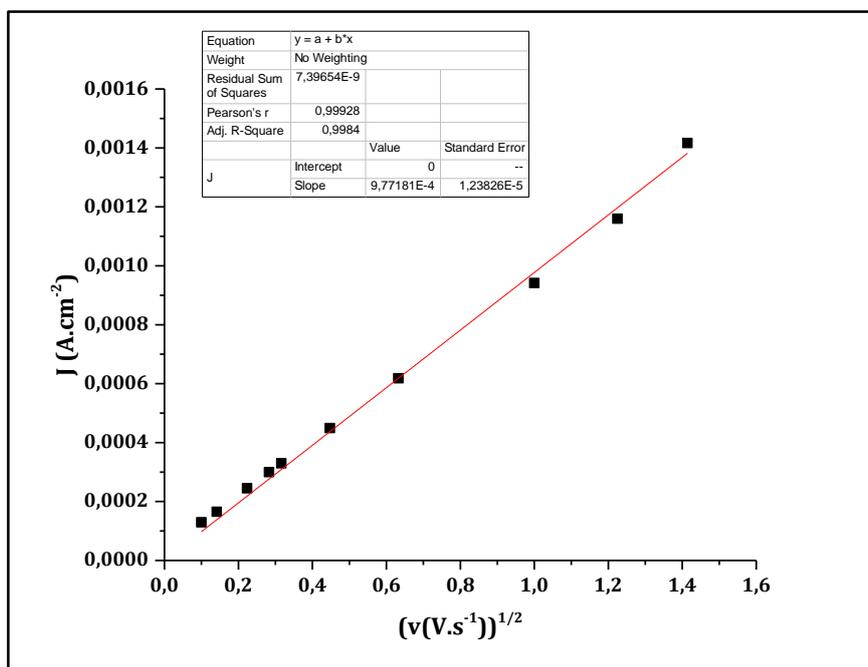


Figure 55- Vérification de la proportionnalité entre J et $v^{1/2}$ dans le cas du FcMeOH dans BMIMTFSI avec la microélectrode de platine.

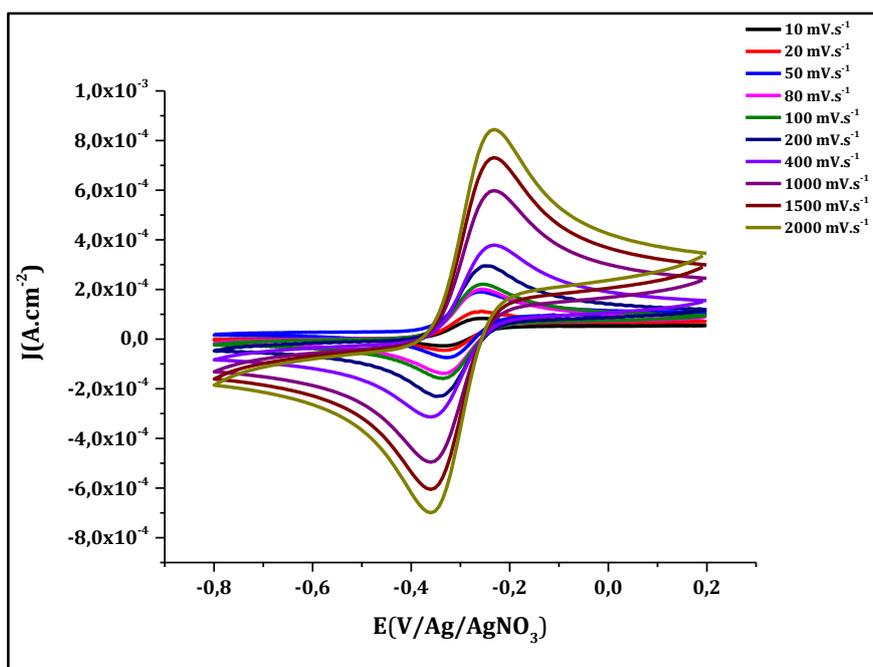


Figure 56- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le OMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 2000 mV.s^{-1} avec la microélectrode de platine à 25 °C.

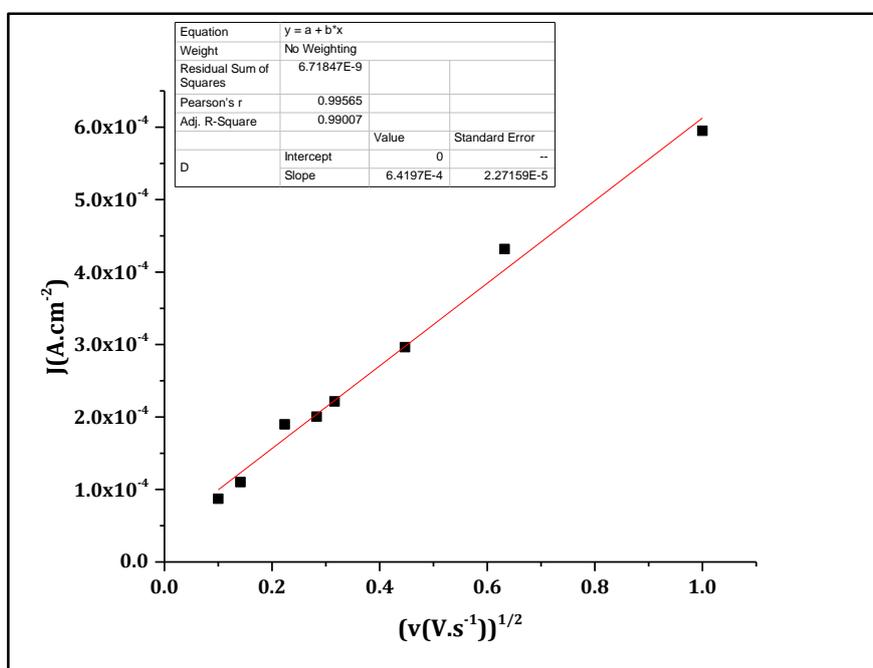


Figure 57- Vérification de la proportionnalité entre J et $v^{1/2}$ dans le cas du FcMeOH dans OMIMTFSI avec la microélectrode de platine.

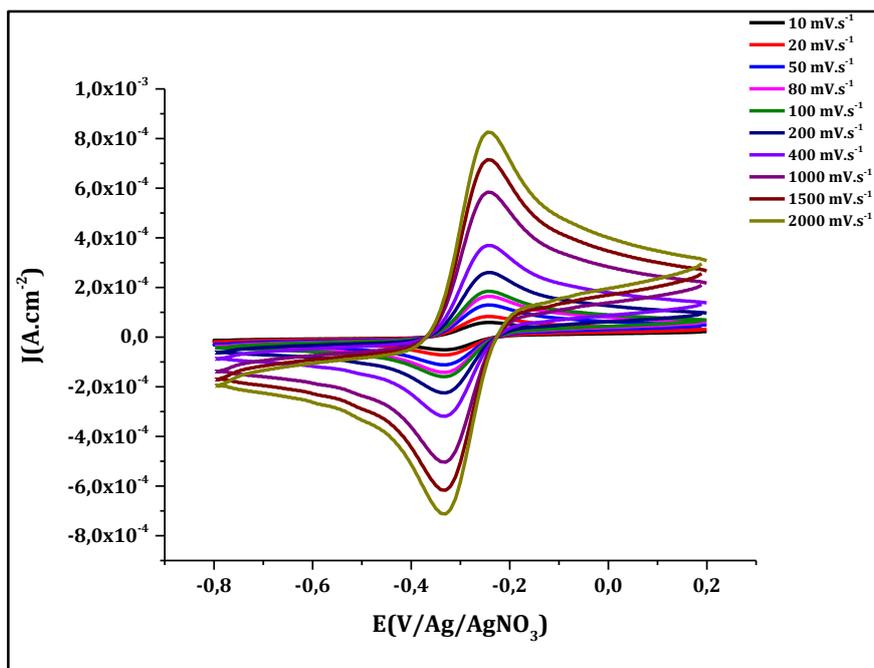


Figure 58- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le DMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 2000 mV.s^{-1} avec la microélectrode de platine à 25 °C.

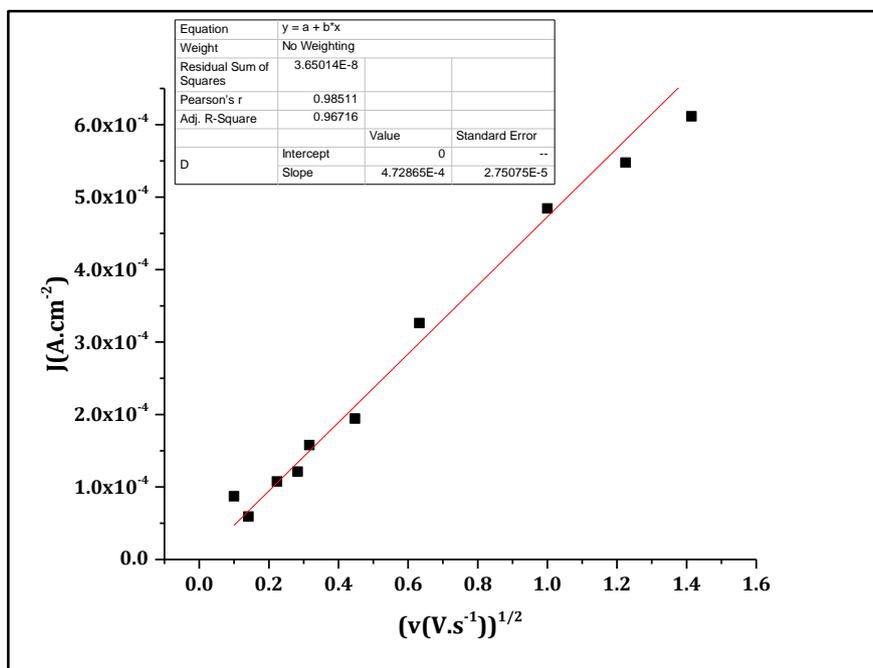
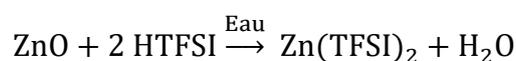


Figure 59- Vérification de la proportionnalité entre J et $v^{1/2}$ dans le cas du FcMeOH dans DMIMTFSI avec la microélectrode de platine.

3. Synthèse du sel métallique Zn(TFSI)₂

La synthèse du sel métallique Zn(TFSI)₂ a été faite en suivant le protocole décrit par Nie et al. en 1997 [169].

La poudre de ZnO est ajoutée à une solution d'acide bis(trifluorométhanesulfonyl)imide HTFSI dans l'eau. Après une agitation pendant 48 h, le ZnO résiduel est filtré. Le filtrat est récupéré pour éliminer l'eau par l'évaporateur rotatif. Les traces d'eau résiduelles sont éliminées par lyophilisation pendant 48h. Le sel métallique synthétisé est identifié par la spectrométrie de masse.



4. Références des produits chimiques utilisés

- 1-Méthylimidazole

C₄H₆N₂, 99% (M=82,12 g.mol⁻¹), ACROS ORGANICS, CAS: 616-47-7

- 1-Bromoéthane

C₂H₅Br, 99% (M=108,97 g.mol⁻¹), ACROS ORGANICS, CAS: 74-96-4

- 1-Bromobutane

C₄H₉Br, 99% (M=137,02 g.mol⁻¹), ACROS ORGANICS, CAS: 109-65-9

- 1-Bromooctane

C₈H₁₇Br, 99% (M=193,12 g.mol⁻¹), ACROS ORGANICS, CAS: 111-83-1

- 1-Bromodécane

C₁₀H₂₁Br, 99% (M=221,18 g.mol⁻¹), ACROS ORGANICS, CAS: 112-29-8

- Lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide LiTFSI

(CF₃SO₂)₂NLi, 99% (M=287,1 g.mol⁻¹), Solvionic, CAS: 900076-65-6

- Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide HTFSI

C₂HF₆NO₄S₂, 99% (M=281,16 g.mol⁻¹), ACROS ORGANICS, CAS: 82113-65-3

- Ferrocène-méthanol FcMeOH

C₁₁H₁₂FeO, 97% (M=215,93 g.mol⁻¹), ACROS ORGANICS, CAS: 1273-86-5

- Acétate d'éthyle

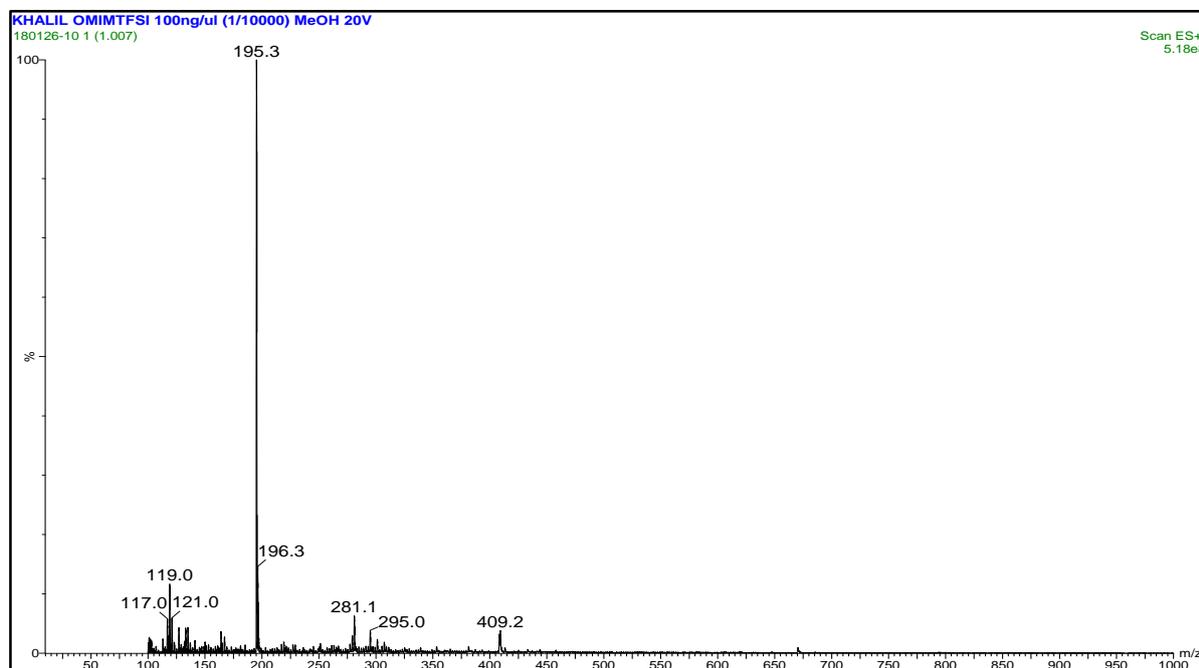
CH₃COOC₂H₅, 99,5% (M=88,11 g.mol⁻¹), Merck, CAS: 141-78-6

- Dichlorométhane

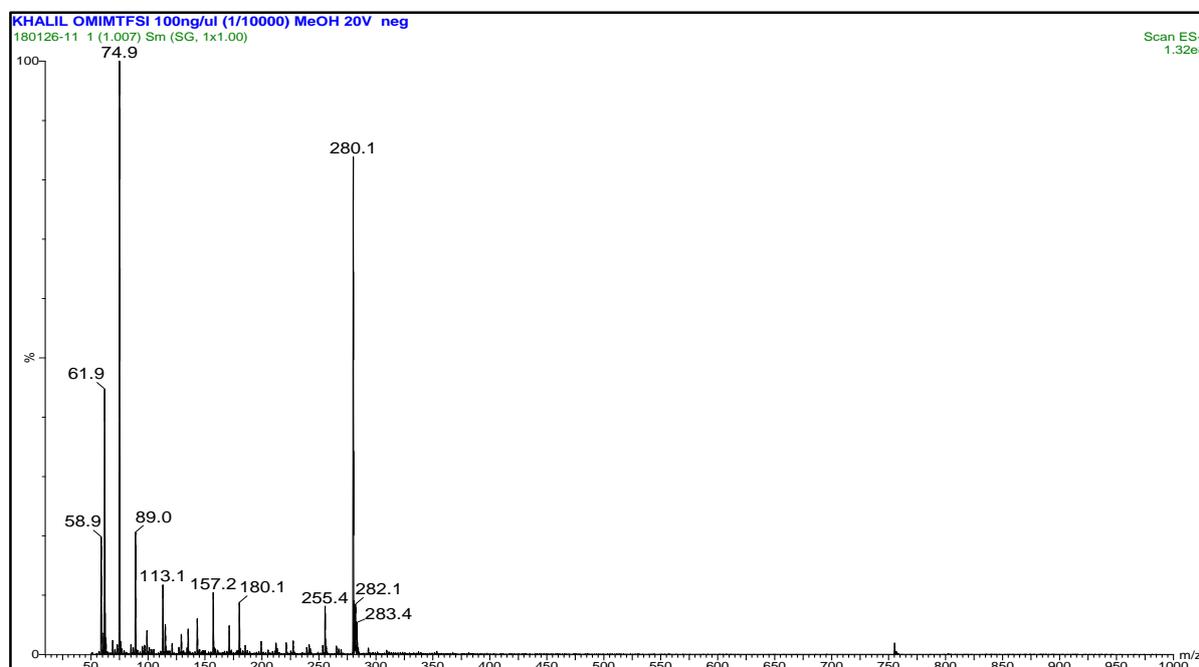
CH₂Cl₂, 99,8% (M=122,12 g.mol⁻¹), SDS, CAS: 75-09-2

5. Spéctromètres de masse du OMIMTFSI, DMIMTFSI et Zn(TFSI)₂

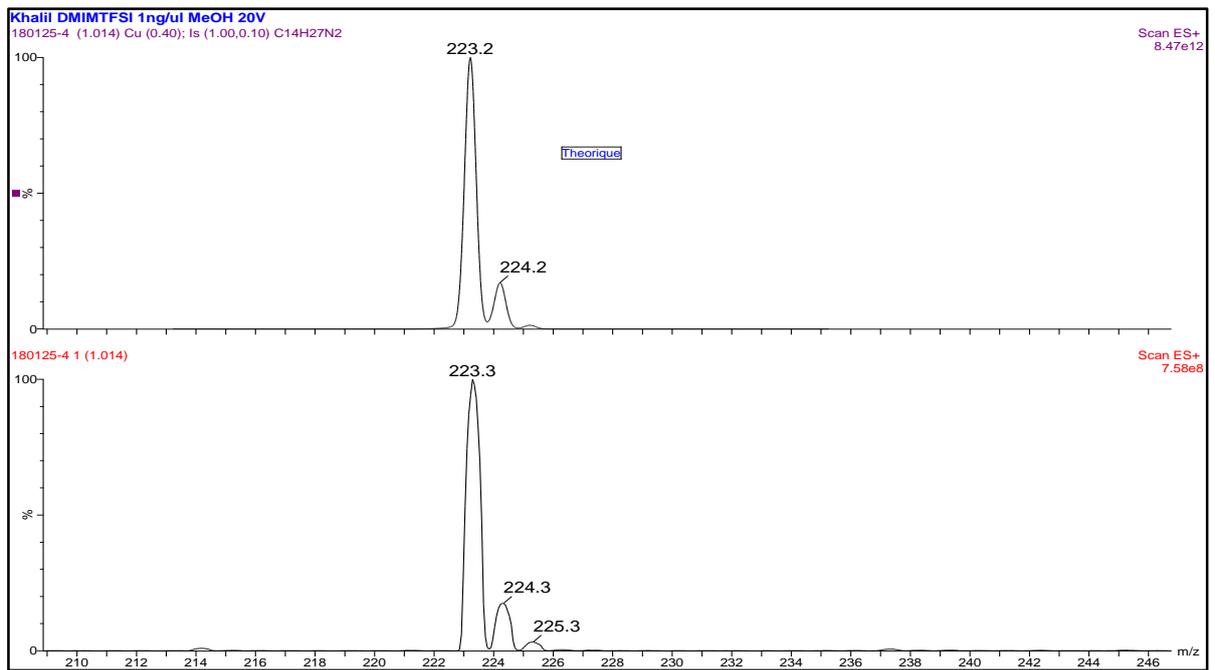
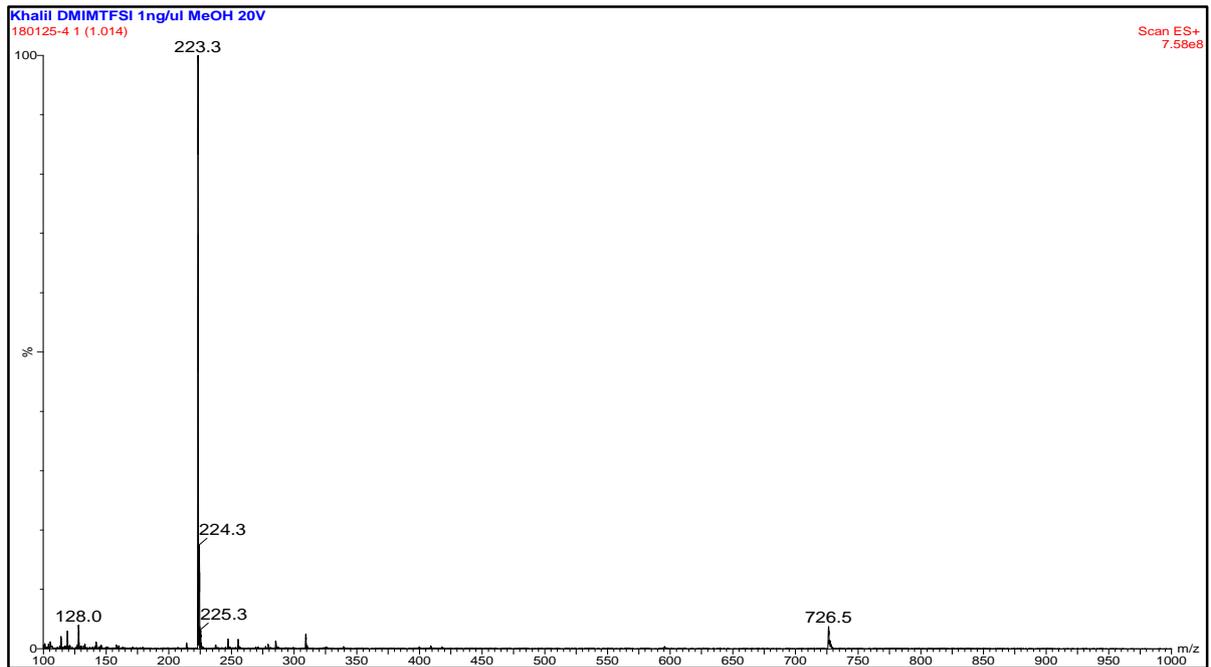
Composé OMIMTFSI 0,1ng/ul (1/10000) ESI positif



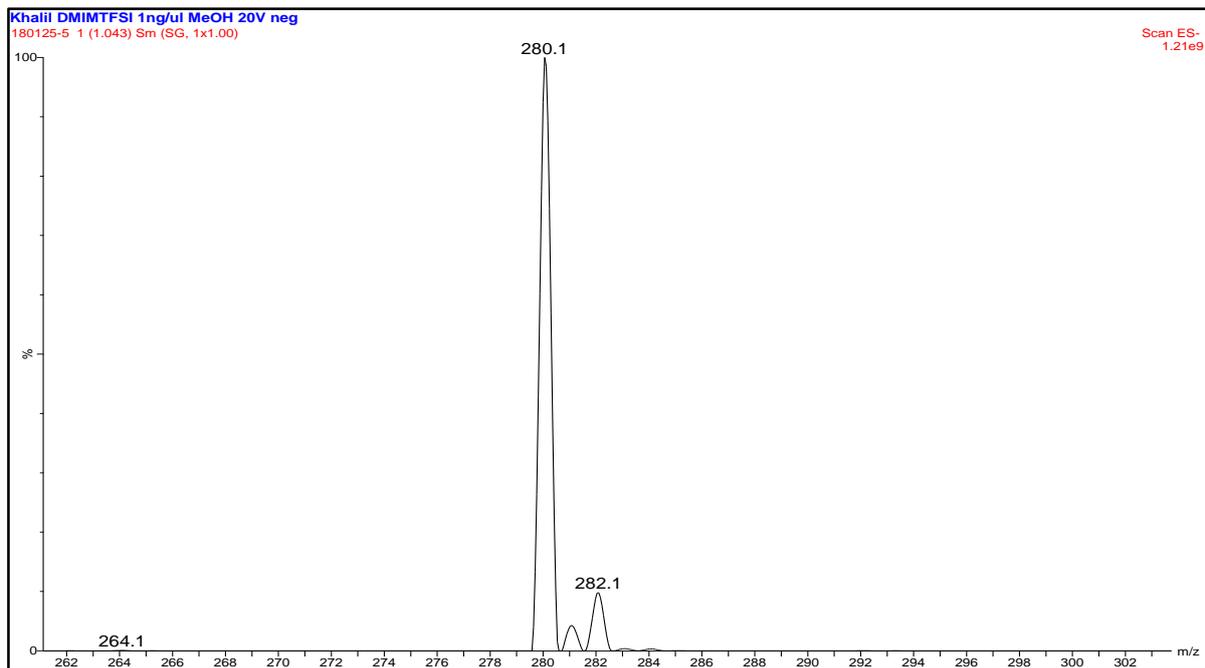
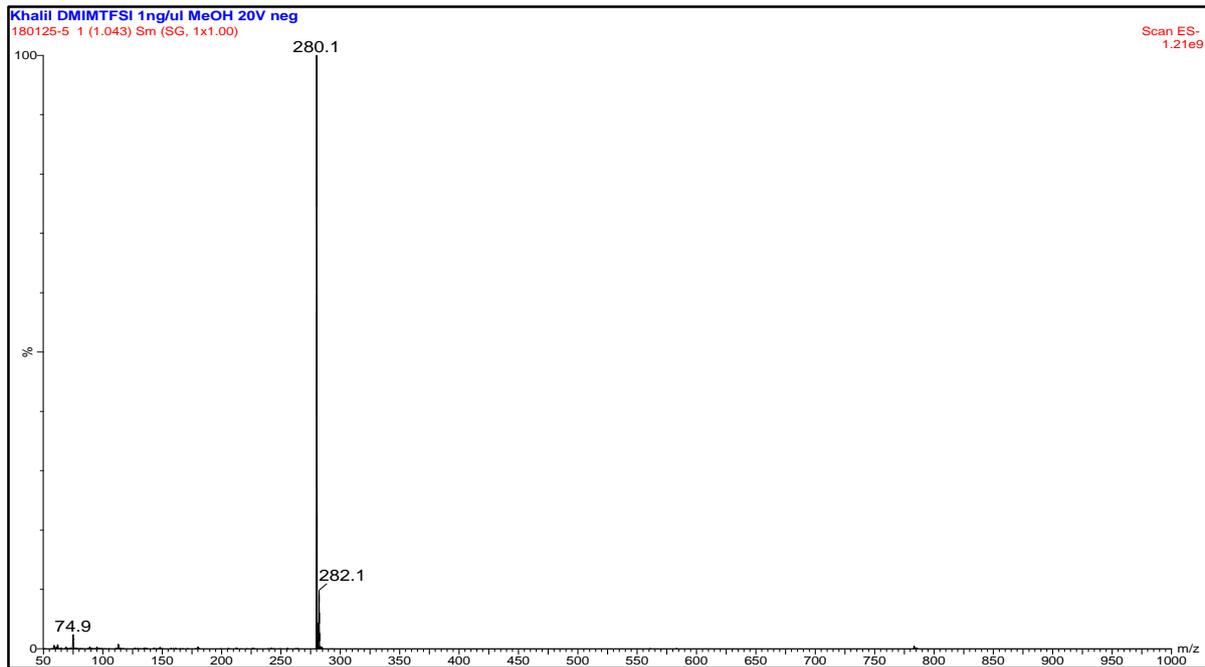
Composé OMIMTFSI 0,1ng/ul (1/10000) ESI négatif

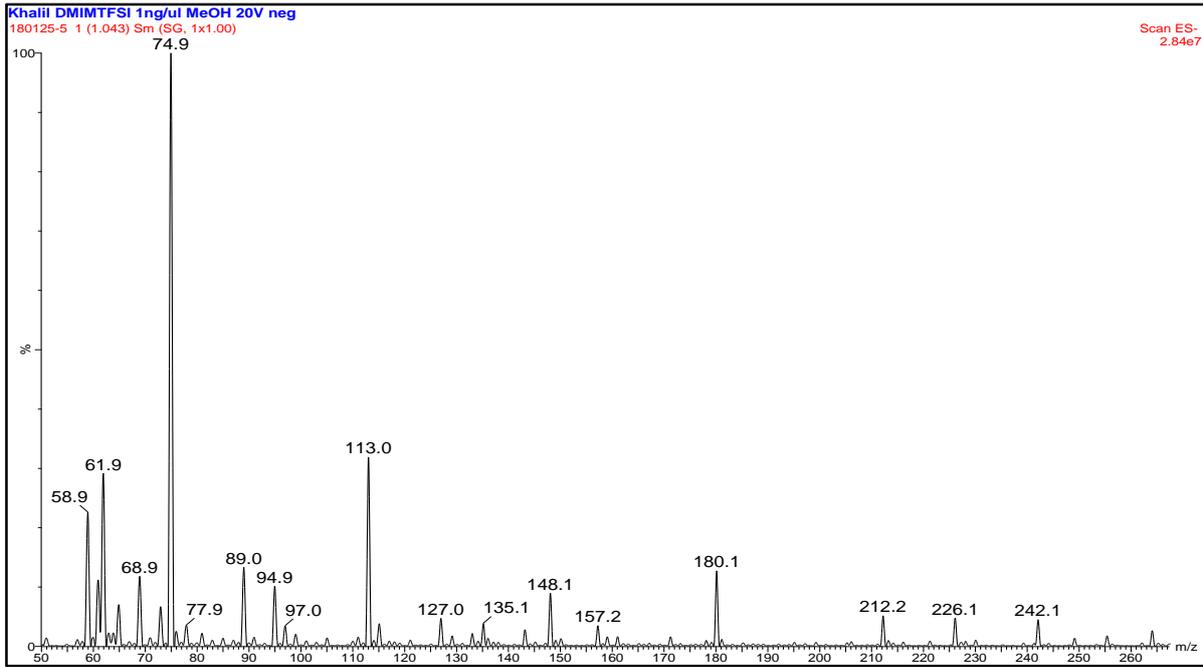


Composé DMIMTFSI 1ng/ul (1/1000) ESI positif



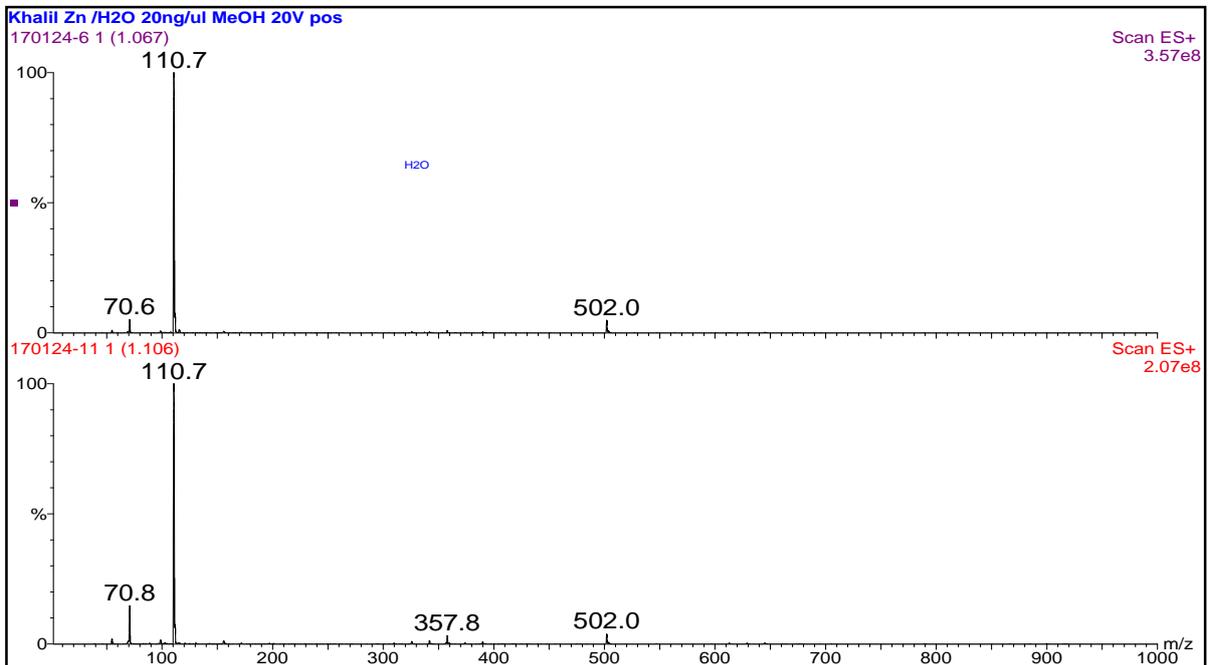
Composé DMIMTFSI 0,1ng/ul (1/1000) ESI négatif

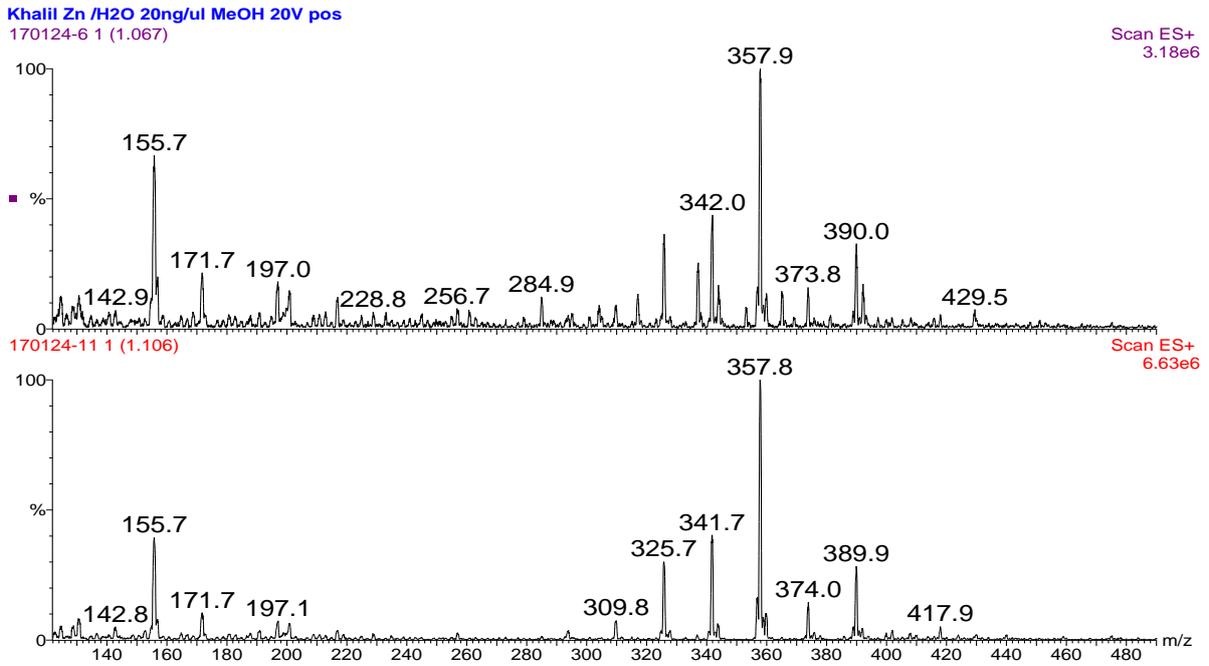
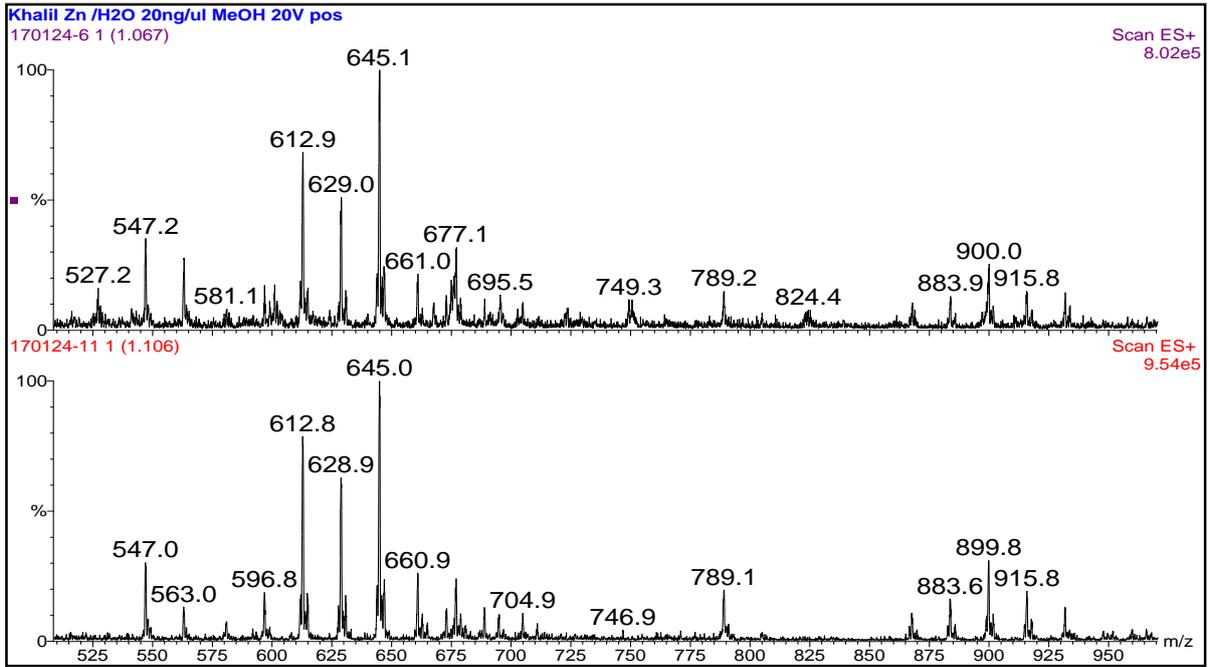


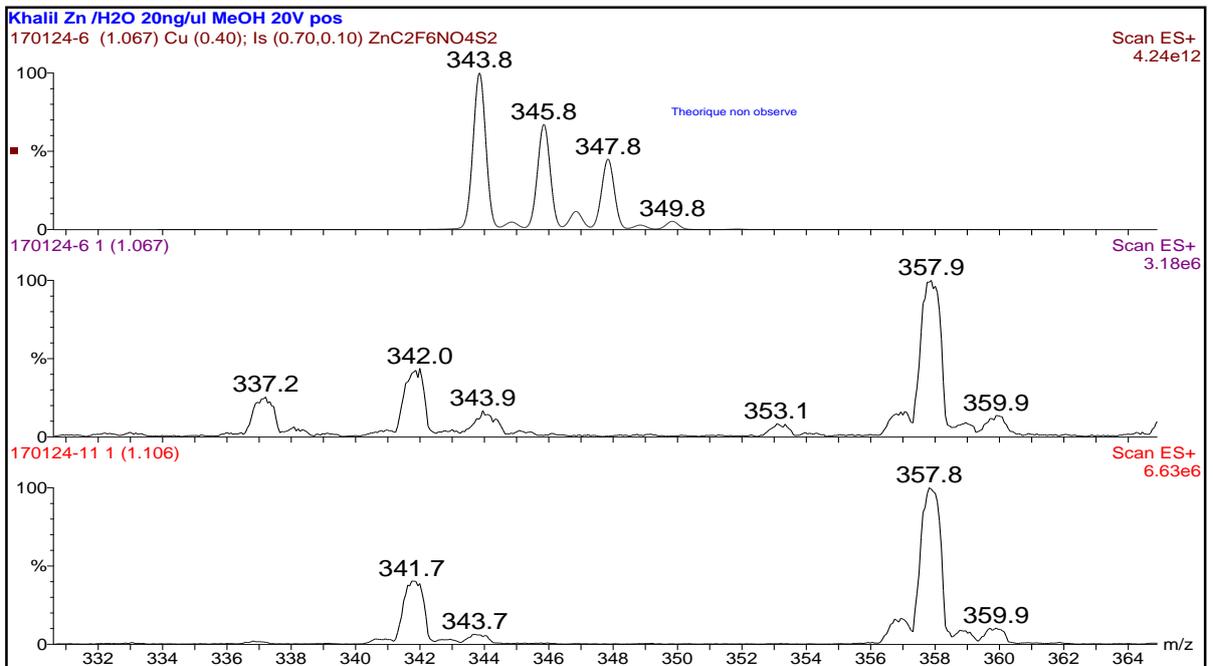
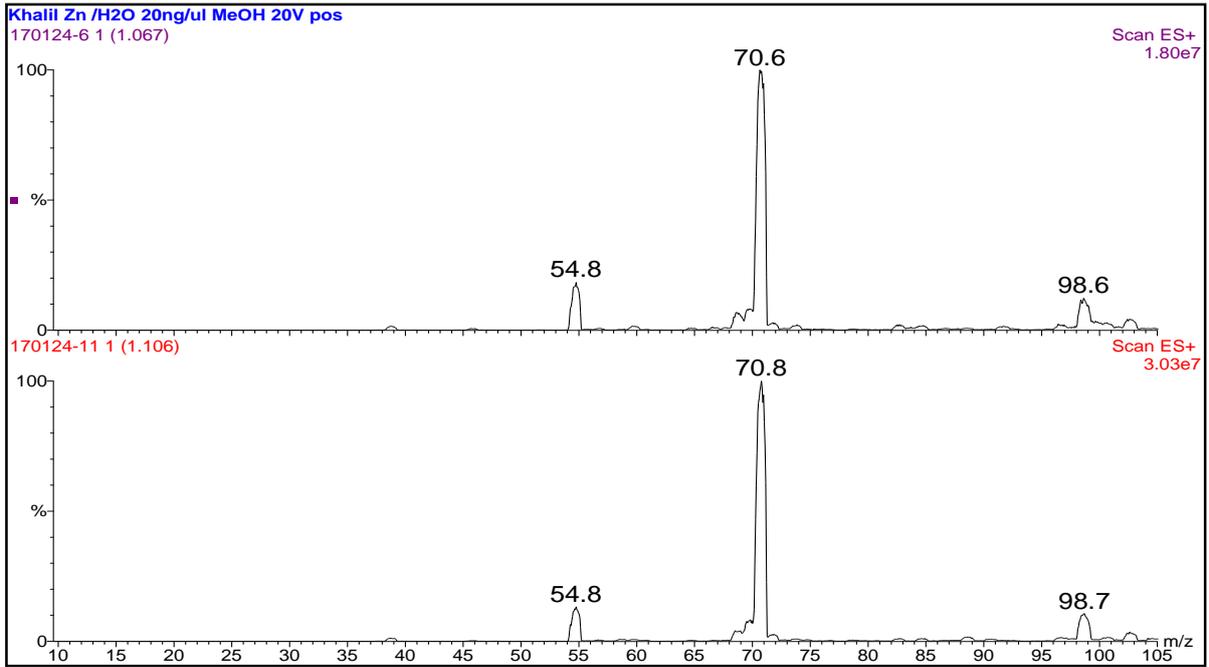


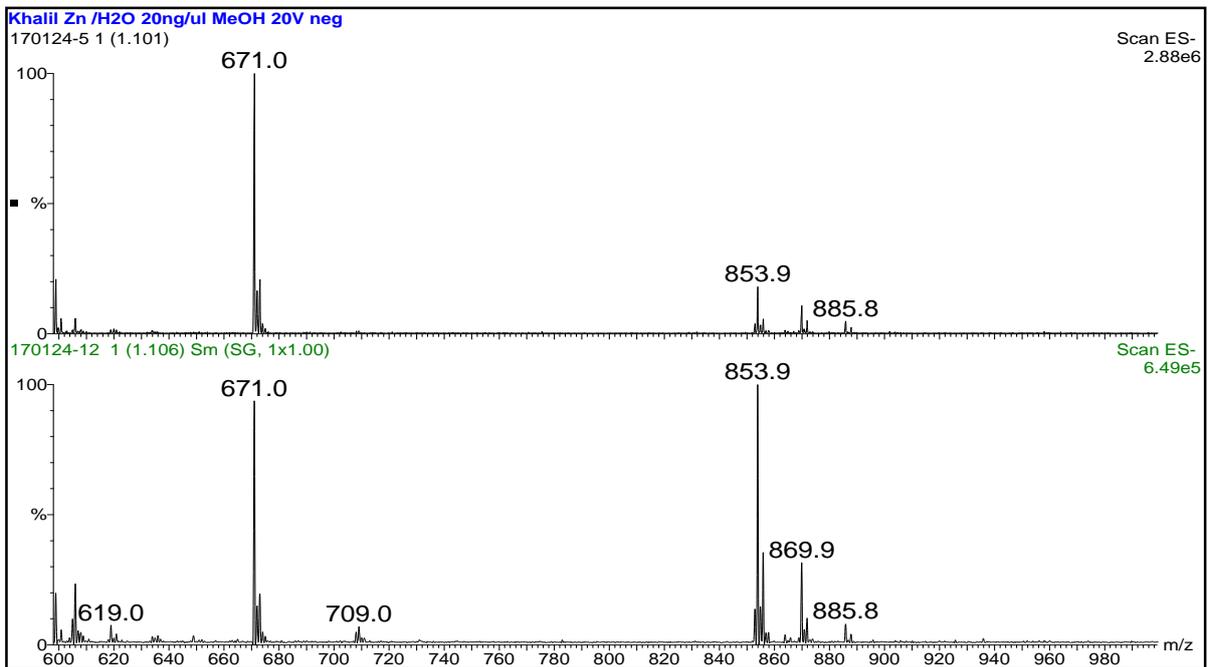
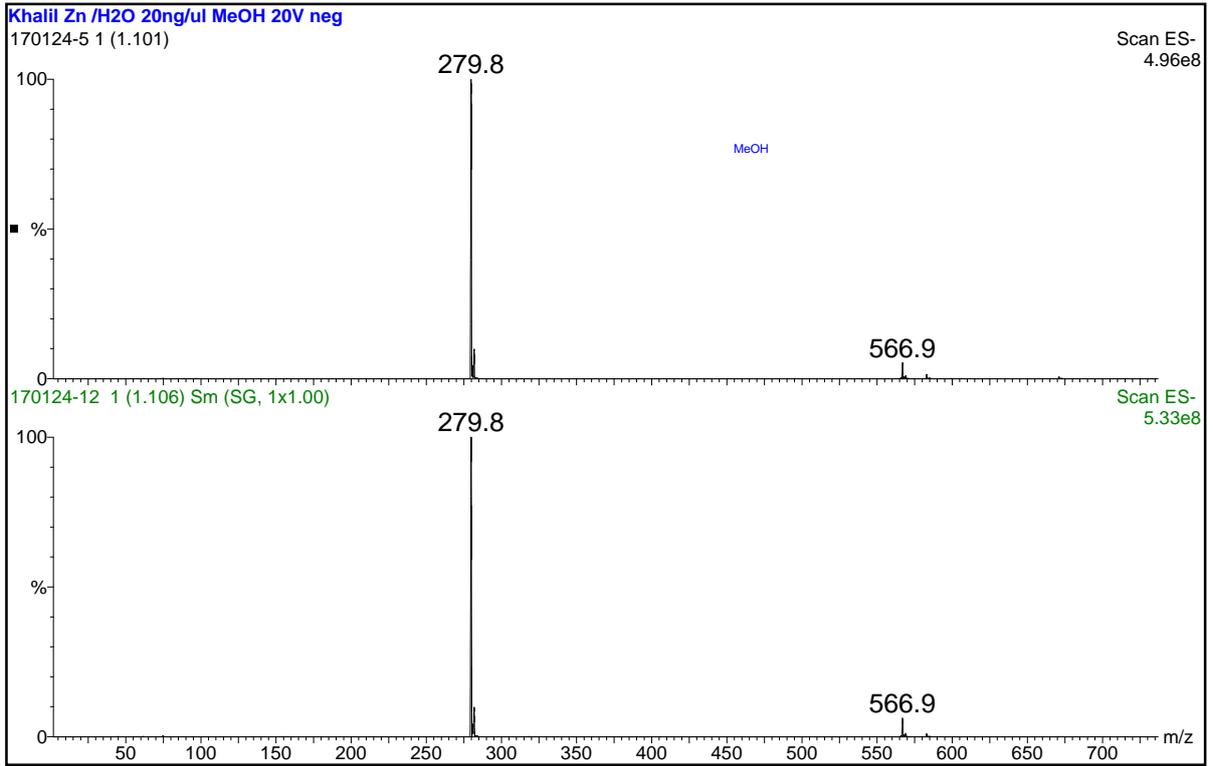
On ne voit pas de bromure 79/81

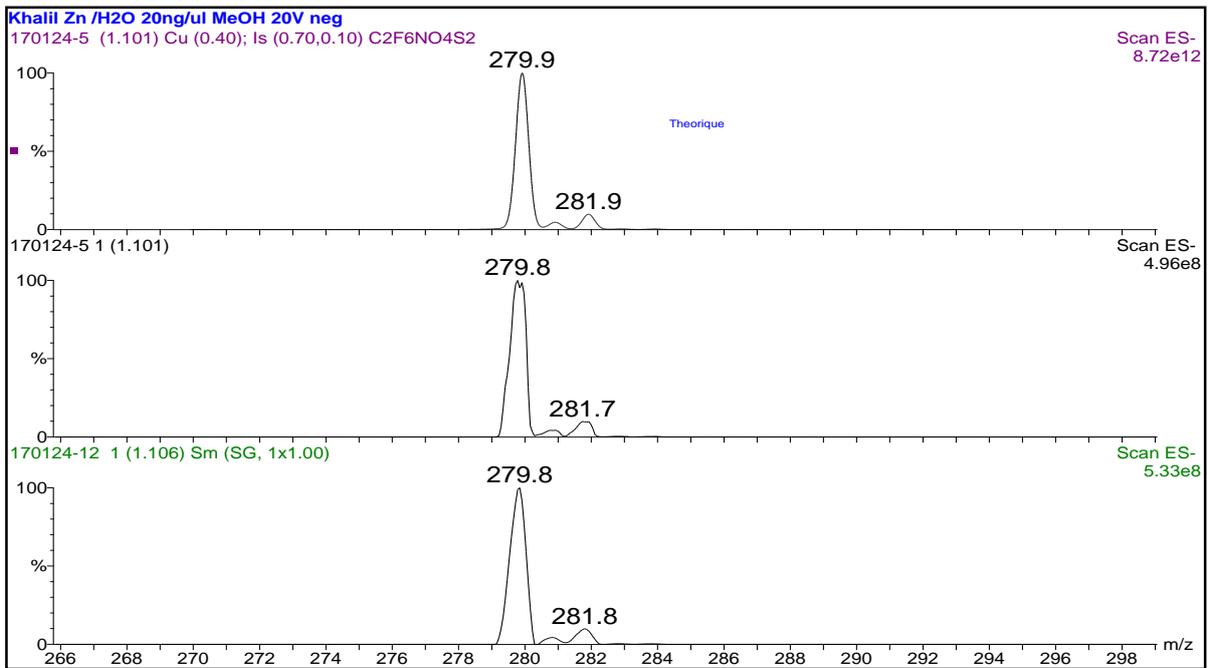
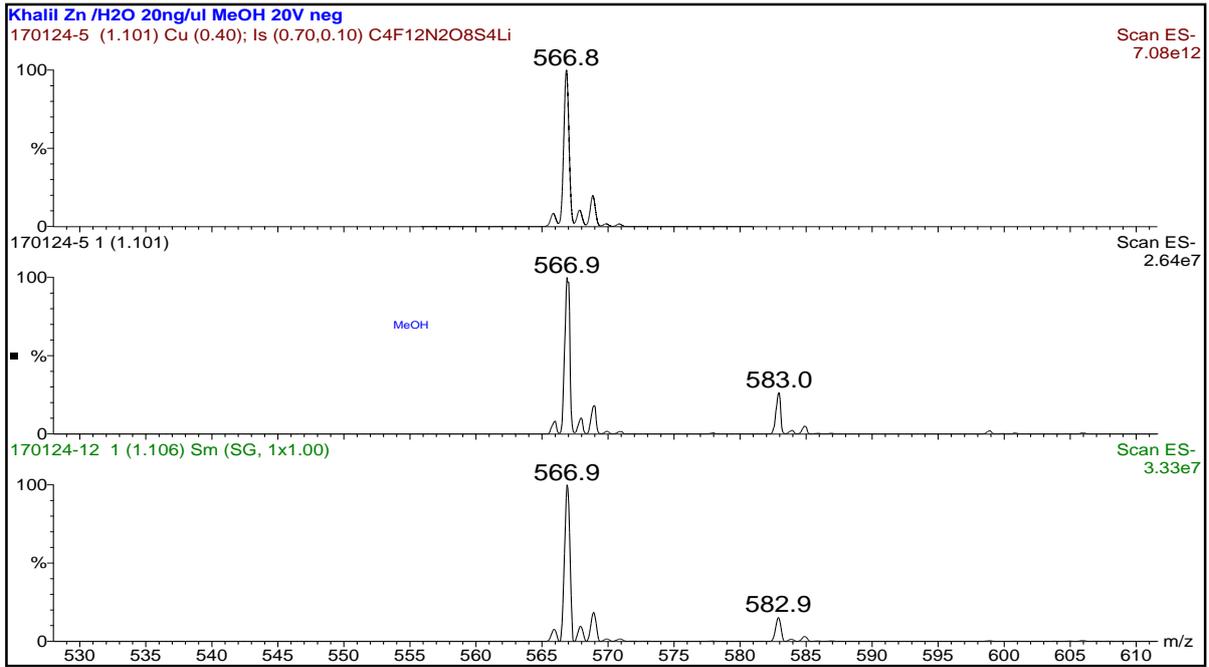
Composé Zn(TFSI)₂











Liste des figures

Figure 1- Exemples de cations constituant les LI.	21
Figure 2- Exemples d'anions formant les LI.	22
Figure 3- Réaction de quaternisation du noyau d'imidazole.	23
Figure 4- Réaction d'échange d'anions.	24
Figure 5- Variation de la masse volumique du butylméthylimidazolium ■ et du butylméthylpyrrolidium ● en fonction de la température [39].	26
Figure 6- Structure Würtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O.	37
Figure 7- Evolution de la transmission sur une couche mince de ZnO déposée sur du quartz à différentes températures en fonction de la longueur d'onde [108].	39
Figure 8- Signal caractéristique d'une perturbation électrochimique [120].	52
Figure 9- Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.	53
Figure 10- Principe d'un microscope électronique à balayage.	55
Figure 11- Vue en détail du porte échantillon en tête goniométrique avec un tube RX, fentes programmables et détecteur.	56
Figure 12- Schéma du trajet optique des rayons X en mode goniométrique.	56
Figure 13- Variation de la masse volumique du EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI en fonction de la température.	61
Figure 14- Variation de la viscosité dynamique des quatre LI en fonction de la température.	65
Figure 15- Ajustement des données expérimentales par la loi d'Arrhenius pour le EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI.	65
Figure 16- Variation de la conductivité de EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI en fonction de la température.	67
Figure 17- Ajustement des données expérimentales par la loi d'Arrhenius.	68
Figure 18- Représentation de Walden montrant la classification des LIs en superioniques, bons et mauvais sels [131].	69
Figure 19- Représentation de Walden de EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI.	70
Figure 20- Voltammogrammes de EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI obtenus en utilisant une microélectrode d'or ($\Phi=200 \mu\text{m}$) à 298 K avec une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	71

Figure 21- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le DMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage avec la microélectrode d'or ($\Phi=200 \mu\text{m}$).	73
Figure 22- Vérification de la proportionnalité entre $J_{p,a}$ et $v^{1/2}$ dans le cas du FcMeOH dans DMIMTFSI avec la microélectrode d'or.	73
Figure 23- Cellule électrochimique à trois électrodes utilisée pour la réalisation des dépôts de ZnO à 150°C pendant 2 h.	81
Figure 24- Voltammogrammes cycliques réalisés sur le substrat de FTO de l'électrolyte composé de 50 mmol.L ⁻¹ de Zn(TFSI) ₂ dans le BMIMTFSI à 150°C avec une vitesse de balayage de 50 mV.s ⁻¹	83
Figure 25- Variation de la densité de courant lors de la formation du film de ZnO sur le FTO dans les quatre LIs en appliquant un potentiel de -1,6V/Ag/AgNO ₃ pendant 2 h à 150°C.....	84
Figure 26- Dépôts de ZnO réalisés dans EMIMTFSI (A), BMIMTFSI (B), OMIMTFSI (C) et DMIMTFSI (D) après 2 h.	84
Figure 27- Micrographies MEB en vue de face (à gauche) et en plan incliné (à droite) des couches minces de ZnO obtenues dans EMIMTFSI (a-e), BMIMTFSI (b-f), OMIMTFSI (c-g) et DMIMTFSI (d-h).	86
Figure 28- Cation du 1-décyl-3-méthylimidazolium.	87
Figure 29- Image MEB du plan incliné du dépôt de ZnO électrodéposé en présence du tensioactif cationique dans le BMIMTFSI à 60°C.	89
Figure 30- Graphe montrant l'analyse EDX du dépôt de ZnO réalisé dans le BMIMTFSI avec 50 mmol.L ⁻¹ saturé en O ₂ à 150°C.....	89
Figure 31- Diffractogrammes X des dépôts de ZnO réalisés dans le EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI.....	90
Figure 32- Spectres de transmittance optique des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LI.	92
Figure 33- Détermination de l'énergie de gap E_g par extrapolation à partir de la variation $(A\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de gap pour les couches minces de ZnO	93
Figure 34- Voltammogrammes cycliques des couches minces de ZnO électrodéposées dans les quatre LI à différentes vitesses de balayage dans une solution aqueuse 0,1 mol.L ⁻¹ en KCl.	96
Figure 35- Variation de la capacité spécifique des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LIs en fonction de la vitesse de balayage.	97
Figure 36- Diagramme de Nyquist des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LIs.	98

Figure 37- Voltammogrammes cycliques réalisés sur le substrat de FTO de l'électrolyte composé de 50 mmol.L ⁻¹ de Zn(TFSI) ₂ et de 0,15 mol.L ⁻¹ de BMIMNO ₃ dans le BMIMTFSI à 150 °C avec une vitesse de balayage de 50 mV.s ⁻¹	101
Figure 38- Densité du courant lors de la nucléation du ZnO sur le FTO dans les quatre LI en appliquant un potentiel de -1,6V/Ag/AgNO ₃ pendant 30 min.....	102
Figure 39- Dépôt de ZnO réalisé dans le BMIMTFSI contenant 0,15M de BMIMNO ₃ et 0,05M de Zn(TFSI) ₂	102
Figure 40- Micrographies MEB en vue de face (à gauche) et de la tranche (à droite) des couches minces de ZnO obtenues dans EMIMTFSI (a-e), BMIMTFSI (b-f), OMIMTFSI (c-g) et DMIMTFSI (d-h).	104
Figure 41- Graphe montrant l'analyse EDX du dépôt de ZnO réalisé dans le BMIMTFSI contenant Zn(TFSI) ₂ et le BMIMNO ₃	105
Figure 42- Diffractogrammes X des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LI.	106
Figure 43- Spectres de transmittance optique des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LI.	107
Figure 44- Détermination de l'énergie de gap E _g par extrapolation à partir de la variation (Ahu) ² en fonction de l'énergie de gap pour les couches minces de ZnO.....	108
Figure 45- Voltammogrammes cycliques des couches minces de ZnO électrodéposées dans les quatre LIs dans KCl 0,1 mol.L ⁻¹ à différentes vitesses de balayage.	110
Figure 46- Variation de la capacité spécifique des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LIs en fonction de la vitesse de balayage.....	111
Figure 47- Diagramme de Nyquist des dépôts de ZnO réalisés dans les quatre LIs.	112
Figure 48- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le BMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 2000 mV.s ⁻¹ avec la microélectrode d'or à 25 °C.	122
Figure 49- Vérification de la proportionnalité entre J et v ^{1/2} dans le cas du FcMeOH dans BMIMTFSI avec la microélectrode d'or.	122
Figure 50- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le OMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 2000 mV.s ⁻¹ avec la microélectrode d'or à 25 °C.	123
Figure 51- Vérification de la proportionnalité entre J et v ^{1/2} dans le cas du FcMeOH dans OMIMTFSI avec la microélectrode d'or.	123

Figure 52- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le DMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 2000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ avec la microélectrode d'or à 25 °C.	124
Figure 53- Vérification de la proportionnalité entre J et $v^{1/2}$ dans le cas du FcMeOH dans DMIMTFSI avec la microélectrode d'or.	124
Figure 54- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le BMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 2000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ avec la microélectrode de platine à 25 °C.	125
Figure 55- Vérification de la proportionnalité entre J et $v^{1/2}$ dans le cas du FcMeOH dans BMIMTFSI avec la microélectrode de platine.	125
Figure 56- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le OMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 2000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ avec la microélectrode de platine à 25 °C.	126
Figure 57- Vérification de la proportionnalité entre J et $v^{1/2}$ dans le cas du FcMeOH dans OMIMTFSI avec la microélectrode de platine.	126
Figure 58- Voltammogrammes cycliques du FcMeOH dans le DMIMTFSI pour différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 2000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ avec la microélectrode de platine à 25 °C.	127
Figure 59- Vérification de la proportionnalité entre J et $v^{1/2}$ dans le cas du FcMeOH dans DMIMTFSI avec la microélectrode de platine.	127

Liste des tableaux

Tableau 1- Valeurs de la masse volumique d'une famille d'alkylimidazolium à différentes températures [38]	26
Tableau 2- Variation du point de fusion en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du N-alkyl-N-méthylpyrrolidinium PYR _{1A} TFSI [41].	27
Tableau 3- Caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.....	37
Tableau 4- Teneur en eau dans chacun des quatre LIs synthétisés.....	47
Tableau 5- Coefficient d'expansion thermique du EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI.	61
Tableau 6- Les valeurs des énergies d'activation et des coefficients pré-exponentiels du EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI calculés d'après la loi d'Arrhenius ...	66
Tableau 7- Les valeurs des énergies d'activation correspondant à la conductivité et des coefficients pré-exponentiels de EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI calculés d'après la loi d'Arrhenius.	68
Tableau 8- Variation du coefficient de diffusion du FcMeOH dans le EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI.....	74
Tableau 9- Variation de la résistance de transfert de charge et de la constante de transfert de charge de chaque LI sur l'électrode d'or	74
Tableau 10- Variation de l'épaisseur du dépôt de ZnO en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation.	87
Tableau 11- Tailles des cristallites de ZnO électrodéposés dans EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI.....	92
Tableau 12- Variation de l'énergie de gap du ZnO électrodéposé dans EMIMTFSI, BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI en fonction de l'épaisseur du dépôt.	94
Tableau 13- Variation de la résistance du dépôt en fonction de la longueur de la chaîne alkyle.	98
Tableau 14- Capacité spécifique de chacun des dépôts de ZnO réalisés dans les LI	99
Tableau 15- Variation de l'épaisseur du dépôt de ZnO en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation pour un temps de dépôt de 30 min.	105
Tableau 16- Variation de l'énergie de gap du dépôt de ZnO en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation.....	108
Tableau 17- Variation de la résistance du dépôt en fonction de la longueur de la chaîne alkyle.	112

Tableau 18- Capacité spécifique de chacun des dépôts de ZnO réalisés dans les LI	112
Tableau 19- Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs retrouvées dans la littérature de la masse volumique du BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI à différentes températures.....	120
Tableau 20- Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs retrouvées dans la littérature de la viscosité dynamique du BMIMTFSI, OMIMTFSI et DMIMTFSI à différentes températures.....	121

Liste des abréviations

LI : Liquide ionique

ZnO : Oxyde de zinc

BMIMBF₄ : Tétrafluoroborate du 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMIMPF₆ : Hexafluorophosphate du 1-butyl-3-méthylimidazolium

NO₃⁻ : Nitrate

PF₆⁻ : Hexafluorophosphate

TFSI⁻ : Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide

LiTFSI : Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du lithium

PYR₁₄TFSI : Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium

PYR₁₄NO₃ : Nitrate du 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium

Zn(TFSI)₂ : Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du zinc

EMIMTFSI : Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du 1-éthyl-3-méthylimidazolium

BMIMTFSI : Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du 1-butyl-3-méthylimidazolium

OMIMTFSI : Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du 1-octyl-3-méthylimidazolium

DMIMTFSI : Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du 1-décyl-3-méthylimidazolium

BMIMNO₃ : Nitrate du 1-butyl-3-méthylimidazolium

LiBr : Bromure du lithium

KCl : Chlorure de potassium

FTO : Oxyde d'étain dopé fluor

Références bibliographiques

1. Azaceta, E., et al., ZnO-ionic liquid hybrid films: electrochemical synthesis and application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**. 1(35): p. 10173-10183.
2. Azaceta, E., et al., One-step wet chemical deposition of NiO from the electrochemical reduction of nitrates in ionic liquid based electrolytes. *Electrochimica Acta*, **2013**. 96: p. 261-267.
3. Biswas, K. and Rao, C.e.N.e.R., Use of ionic liquids in the synthesis of nanocrystals and nanorods of semiconducting metal chalcogenides. *Chemistry-A European Journal*, **2007**. 13(21): p. 6123-6129.
4. Tarascon, J.-M., et al., Hunting for better Li-based electrode materials via low temperature inorganic synthesis. *Chemistry of Materials*, **2009**. 22(3): p. 724-739.
5. Azaceta, E., et al., Electrochemical deposition of ZnO in a room temperature ionic liquid: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethane sulfonyl) imide. *Electrochemistry Communications*, **2009**. 11(11): p. 2184-2186.
6. Pádua, A.A., Costa Gomes, M.F. and Canongia Lopes, J.N., Molecular solutes in ionic liquids: a structural perspective. *Accounts of chemical research*, **2007**. 40(11): p. 1087-1096.
7. Canongia Lopes, J.N. and Padua, A.A., Nanostructural organization in ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**. 110(7): p. 3330-3335.
8. Klingshirn, C., Fallert, J., Zhou, H. and Kalt, H., Comment on "Excitonic ultraviolet lasing in ZnO-based light emitting devices"[*Appl. Phys. Lett.* 90, 131115 (2007)]. *Applied Physics Letters*, **2007**.
9. Wang, Z.L., Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of physics: condensed matter*, **2004**. 16(25): p. R829.
10. Izaki, M. and Omi, T., Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Applied Physics Letters*, **1996**. 68(17): p. 2439-2440.
11. Peulon, S. and Lincot, D., Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, **1998**. 145(3): p. 864-874.

12. Torriero, A.A.J., *Electrochemistry in Ionic Liquids*. **2015**, Springer International Publishing.
13. Endres, F., MacFarlane, D. and Abbott, A., *Electrodeposition from ionic liquids*. **2008**: John Wiley & Sons.
14. Abbott, A.P. and McKenzie, K.J., Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2006**. 8(37): p. 4265-4279.
15. Francois, Y., *Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC*. **2006**, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
16. Hurley, F.H. and Wier, T.P., Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts. *Journal of The Electrochemical Society*, **1951**. 98(5): p. 203-206.
17. Bockris, J.O.M. and Reddy, A.K., The electrified interface, in Volume 2 *Modern Electrochemistry*. **1970**, Springer. p. 623-843.
18. Earle, M.J. and Seddon, K.R., Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, **2000**. 72(7): p. 1391-1398.
19. Aoun, B., *Liquides ioniques: structure et dynamique*. **2010**. Thesis, Université d'Orléans.
20. Lewandowski, A. and Świdarska-Mocek, A., Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—an overview of electrochemical studies. *Journal of Power Sources*, **2009**. 194(2): p. 601-609.
21. Abbott, A.P., Frisch, G., Hartley, J. and Ryder, K.S., Processing of metals and metal oxides using ionic liquids. *Green Chemistry*, **2011**. 13(3): p. 471-481.
22. Tsuda, T. and Hussey, C.L., Electrochemical applications of room-temperature ionic liquids. *Interface-Electrochemical Society*, **2007**. 16(1): p. 42-49.
23. MacFarlane, D.R., et al., Ionic liquids in electrochemical devices and processes: managing interfacial electrochemistry. *Accounts of chemical research*, **2007**. 40(11): p. 1165-1173.

24. Nahra, M., Dépôts électrochimiques de tantale à partir d'une électrolyte liquide ionique: étude physico-chimique de l'électrolyte et analyse des étapes du dépôt. **2014**. Thesis, Université de Grenoble.
25. Huang, H.-Y. and Chen, P.-Y., Voltammetric behavior of Pd (II) and Ni (II) ions and electrodeposition of PdNi bimetal in N-butyl-N-methylpyrrolidinium dicyanamide ionic liquid. *Electrochimica Acta*, **2011**. 56(5): p. 2336-2343.
26. Gardas, R.L., et al., P ρ T Measurements of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2007**. 52(5): p. 1881-1888.
27. Troncoso, J., Cerdeiriña, C.A., Sanmamed, Y.A., Romaní, L. and Rebelo, L.P.N., Thermodynamic properties of imidazolium-based ionic liquids: densities, heat capacities, and enthalpies of fusion of [bmim][PF₆] and [bmim][NTf₂]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2006**. 51(5): p. 1856-1859.
28. Lee, S.H. and Lee, S.B., The Hildebrand solubility parameters, cohesive energy densities and internal energies of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquids. *Chemical communications*, **2005**(27): p. 3469-3471.
29. Gutel, T., Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique. **2007**. Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I.
30. Seddon, K.R., Stark, A. and Torres, M.-J., Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, **2000**. 72(12): p. 2275-2287.
31. Sun, P., Shi, L., Lu, F. and Zheng, L., Aggregation behavior of zwitterionic surface active ionic liquids with different counterions, cations, and alkyl chains. *RSC Advances*, **2016**. 6(33): p. 27370-27377.
32. Lee, S.-g., Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. *Chemical communications*, **2006**(10): p. 1049-1063.
33. Havard, T., Application des liquides ioniques polymériques à empreinte moléculaire pour la résonance de plasmons de surface. **2017**. Thesis, Université de Montréal.
34. Huddleston, J.G., Willauer, H.D., Swatoski, R.P., Visser, A.E. and Rogers, R.D., Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. *Chemical communications*, **1998**(16): p. 1765-1766.

35. Ahosseini, A. and Scurto, A.M., Viscosity of Imidazolium-Based Ionic Liquids at Elevated Pressures: Cation and Anion Effects. *International Journal of Thermophysics*, **2008**. 29(4): p. 1222-1243.
36. Tariq, M., et al., Viscosity of (C₂–C₁₄) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids in an extended temperature range. *Fluid Phase Equilibria*, **2011**. 301(1): p. 22-32.
37. Tariq, M., Forte, P.A.S., Gomes, M.F.C., Lopes, J.N.C. and Rebelo, L.P.N., Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **2009**. 41(6): p. 790-798.
38. Tariq, M., et al., High-temperature surface tension and density measurements of 1-alkyl-3-methylimidazolium bistriflamide ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, **2010**. 294(1): p. 131-138.
39. Vranes, M., Dozic, S., Djeric, V. and Gadzuric, S., Physicochemical Characterization of 1-Butyl-3-methylimidazolium and 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2012**. 57(4): p. 1072-1077.
40. Zhang, Q., Zhang, S. and Deng, Y., Recent advances in ionic liquid catalysis. *Green Chemistry*, **2011**. 13(10): p. 2619-2637.
41. Appetecchi, G.B., et al., Effect of the alkyl group on the synthesis and the electrochemical properties of N-alkyl-N-methyl-pyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquids. *Electrochimica Acta*, **2009**. 54(4): p. 1325-1332.
42. Hanna, M., Étude physico-chimique de liquides ioniques protoniques pour piles à combustible PEMFCs. **2008**. Thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG.
43. Mayrand-Provencher, L., Étude des propriétés de liquides ioniques protiques en tant qu'électrolytes pour des supercapacités à base de dioxyde de ruthénium. **2010**.
44. Bou Malham, I., Propriétés physicochimiques de quelques liquides ioniques à base d'imidazolium et de leurs mélanges avec l'eau en vue de leur utilisation comme nouveaux milieux réactionnels. **2006**. Thesis, Paris 6.

45. Holbrey, J.D. and Seddon, K.R., The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1999**(13): p. 2133-2140.
46. Fannin Jr, A.A., et al., Properties of 1, 3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities. *The Journal of Physical Chemistry*, **1984**. 88(12): p. 2614-2621.
47. Gordon, C.M., Holbrey, J.D., Kennedy, A.R. and Seddon, K.R., Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *Journal of Materials Chemistry*, **1998**. 8(12): p. 2627-2636.
48. Yu, G., Wen, L., Zhao, D., Asumana, C. and Chen, X., QSPR study on the viscosity of bis (trifluoromethylsulfonyl) imide-based ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, **2013**. 184: p. 51-59.
49. Sun, I.-W., et al., Electrochemical and physicochemical characterizations of butylsulfate-based ionic liquids. *International Journal of Electrochemical Science*, **2012**(7): p. 7206-7224.
50. Han Jin Xie, B.G., Dominic Rochefort, Electrochemical and physicochemical properties of redox ionic liquids using electroactive anions: influence of alkylimidazolium chain length. *Electrochimica Acta*, **2016**. 200: p. 283–289
51. Chiappe, C. and Pieraccini, D., Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **2005**. 18(4): p. 275-297.
52. Abbott, A.P., Azam, M., Ryder, K.S. and Saleem, S., In situ electrochemical digital holographic microscopy; a study of metal electrodeposition in deep eutectic solvents. *Analytical chemistry*, **2013**. 85(14): p. 6653-6660.
53. Wasserscheid, P. and Welton, T., *Ionic liquids in synthesis*. **2008**: John Wiley & Sons.
54. Jarosik, A., Krajewski, S.R., Lewandowski, A. and Radzimski, P., Conductivity of ionic liquids in mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, **2006**. 123(1): p. 43-50.
55. Tshibangu, P.N., Ndwandwe, S.N. and Dikio, E.D., Density, viscosity and conductivity study of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide. *Int. J. Electrochem. Sci*, **2011**. 6(6): p. 2.

56. Xu, W., Cooper, E.I. and Angell, C.A., Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**. 107(25): p. 6170-6178.
57. Hua Li, Ross J.W., Frank Endres, Rob Atkin, Influence of alkyl chain length and anion species on ionic liquid structure at graphite interface as a function of applied potential. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2014**. 26.
58. Jacquemin, J., et al., Prediction of ionic liquid properties. I. Volumetric properties as a function of temperature at 0.1 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2008**. 53(3): p. 716-726.
59. Bonhote, P., Dias, A.-P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K. and Grätzel, M., Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, **1996**. 35(5): p. 1168-1178.
60. Moreno, M., et al., Water-soluble, triflate-based, pyrrolidinium ionic liquids. *Electrochimica Acta*, **2013**. 99: p. 108-116.
61. Schröder, U., et al., Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2, 6-(S)-dimethylocten-2-yl] imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids. *New Journal of Chemistry*, **2000**. 24(12): p. 1009-1015.
62. Endres, F. and El Abedin, S.Z., Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2006**. 8(18): p. 2101-2116.
63. Zhang, J. and Bond, A.M., Practical considerations associated with voltammetric studies in room temperature ionic liquids. *Analyst*, **2005**. 130(8): p. 1132-1147.
64. Borisenko, N., *Electrodeposition of Semiconductors in Ionic Liquids*, in *Electrochemistry in Ionic liquids*. **2015**, Springer. p. 359-382.
65. Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D.R., Ohno, H. and Scrosati, B., Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature materials*, **2009**. 8(8): p. 621-629.
66. Huddleston, J.G., et al., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, **2001**. 3(4): p. 156-164.

67. Eshetu, G.G., Armand, M., Ohno, H., Scrosati, B. and Passerini, S., Ionic liquids as tailored media for the synthesis and processing of energy conversion materials. *Energy & Environmental Science*, **2016**. 9(1): p. 49-61.
68. Lincot, D., Electrodeposition of semiconductors. *Thin solid films*, **2005**. 487(1): p. 40-48.
69. Pandey, R.K., Chandra, S. and Sahu, S., *Handbook of semiconductor electrodeposition*. **1996**: M. Dekker.
70. Schlesinger, T., Rajeshwar, K. and De Tacconi, N.R., Electrodeposition of semiconductors. *Modern Electroplating*, **2010**. 5.
71. Singh, T. and Kumar, A., Static dielectric constant of room temperature ionic liquids: internal pressure and cohesive energy density approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2008**. 112(41): p. 12968-12972.
72. Emi, T. and Bockris, J.O.M., Semiempirical calculation of $3.7 RT_m$ term in the heat of activation for viscous flow of ionic liquid. *The Journal of Physical Chemistry*, **1970**. 74(1): p. 159-163.
73. Janotti, A. and Van de Walle, C.G., Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*, **2009**. 72(12): p. 126501.
74. Zhu, Q., et al., Highly sensitive electrochemiluminescent immunosensor based on gold nanoparticles-functionalized zinc oxide nanorod and poly (amidoamine)-graphene for detecting brombuterol. *Biosensors and Bioelectronics*, **2016**. 86: p. 899-906.
75. Laurenti, M., Porro, S., Pirri, C.F., Ricciardi, C. and Chiolerio, A., Zinc oxide thin films for memristive devices: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **2017**. 42(2): p. 153-172.
76. Djurišić, A.B. and Leung, Y.H., Optical properties of ZnO nanostructures. *small*, **2006**. 2(8-9): p. 944-961.
77. Yu, J. and Yu, X., Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres. *Environmental science & technology*, **2008**. 42(13): p. 4902-4907.
78. Bakin, A., et al., ZnO-GaN hybrid heterostructures as potential cost-efficient LED technology. *Proceedings of the IEEE*, **2010**. 98(7): p. 1281-1287.

79. Schmidt-Mende, L. and MacManus-Driscoll, J.L., ZnO–nanostructures, defects, and devices. *Materials today*, **2007**. 10(5): p. 40-48.
80. Eranna, G., Joshi, B., Runthala, D. and Gupta, R., Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **2004**. 29(3-4): p. 111-188.
81. Jiang, C., Sun, X., Lo, G., Kwong, D. and Wang, J., Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode. *Applied Physics Letters*, **2007**. 90(26): p. 263501.
82. Atkin, R. and Warr, G.G., The smallest amphiphiles: Nanostructure in protic room-temperature ionic liquids with short alkyl groups. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2008**. 112(14): p. 4164-4166.
83. Bachari, E., Baud, G., Amor, S.B. and Jacquet, M., Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin solid films*, **1999**. 348(1-2): p. 165-172.
84. Ye, J., et al., MOCVD growth and properties of ZnO films using dimethylzinc and oxygen. *Applied Physics A*, **2005**. 81(4): p. 809-812.
85. Zhang, Y., et al., Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor. *Applied Surface Science*, **2005**. 242(1): p. 212-217.
86. Purica, M., Budianu, E., Rusu, E., Danila, M. and Gavrilă, R., Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin solid films*, **2002**. 403: p. 485-488.
87. Peulon, S. and Lincot, D., Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Advanced Materials*, **1996**. 8(2): p. 166-170.
88. Izaki, M. and Omi, T., Transparent zinc oxide films chemically prepared from aqueous solution. *Journal of The Electrochemical Society*, **1997**. 144(1): p. L3-L5.
89. O'Regan, B., Sklover, V. and Grätzel, M., Electrochemical deposition of smooth and homogeneously mesoporous ZnO films from propylene carbonate electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, **2001**. 148(7): p. C498-C505.
90. Gal, D., Hodes, G., Lincot, D. and 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: p. 79-83.

91. Azaceta, E., et al., Electrochemical reduction of O₂ in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid containing Zn²⁺ cations: deposition of non-polar oriented ZnO nanocrystalline films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**. 13(29): p. 13433-13440.
92. Tulodziecki, M., Tarascon, J.-M., Taberna, P. and Guéry, C., Electrodeposition growth of oriented ZnO deposits in ionic liquid media. *Journal of The Electrochemical Society*, **2012**. 159(12): p. D691-D698.
93. Doan, N., Vainikka, T., Rautama, E.-L., Kontturi, K. and Johans, C., Electrodeposition of macroporous Zn and ZnO films from ionic liquids. *Int. J. Electrochem. Sci*, **2012**. 7: p. 12034-12044.
94. Bunn, C., The lattice-dimensions of zinc oxide. *Proceedings of the Physical Society*, **1935**. 47(5): p. 835.
95. Pauporté, T., Design of solution-grown ZnO nanostructures, in *Toward Functional Nanomaterials*. **2009**, Springer. p. 77-125.
96. Badre, C., Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact: influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés. **2007**. Thesis, Chimie ParisTech.
97. Özgür, Ü., et al., A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, **2005**. 98(4): p. 11.
98. Fons, P., Iwata, K., Niki, S., Yamada, A. and Matsubara, K., Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α -Al₂O₃. *Journal of Crystal Growth*, **1999**. 201: p. 627-632.
99. Ng-Cheng-Chin, F., Roslin, M., Gu, Z. and Fahidy, T., On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **1998**. 31(19): p. L71.
100. Vayssieres, L., Keis, K., Hagfeldt, A. and Lindquist, S.-E., Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes. *Chemistry of Materials*, **2001**. 13(12): p. 4395-4398.
101. Jin, B., Im, S. and Lee, S.Y., Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition. *Thin solid films*, **2000**. 366(1): p. 107-110.

102. Kozuka, Y., Tsukazaki, A. and Kawasaki, M., Challenges and opportunities of ZnO-related single crystalline heterostructures. *Applied Physics Reviews*, **2014**. 1(1): p. 011303.
103. Yang, L. Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. 2012. Université du Littoral Côte d'Opale.
104. Chang-xin, G., Zhu-xi, F. and Chao-shu, S., Ultraviolet super-radiation luminescence of sputtering ZnO film under cathode-ray excitation at room temperature. *Chinese physics letters*, **1999**. 16(2): p. 146.
105. Vanheusden, K., et al., Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of applied physics*, **1996**. 79(10): p. 7983-7990.
106. Moustaghfir, A., Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. **2004**. Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
107. Xu, X., et al., Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2001**. 4(6): p. 617-620.
108. Zhao, J.-L., Li, X.-M., Bian, J.-M., Yu, W.-D. and Gao, X.-D., Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD). *Journal of Crystal Growth*, **2005**. 276(3-4): p. 507-512.
109. Bouderbala, M., Hamzaoui, S., Adnane, M., Sahraoui, T. and Zerdali, M., Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films. *Thin solid films*, **2009**. 517(5): p. 1572-1576.
110. Wang, Z.L., Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides—from materials to nanodevices. *Advanced Materials*, **2003**. 15(5): p. 432-436.
111. Cornell, B.A., et al., A biosensor that uses ion-channel switches. *Nature*, **1997**. 387(6633): p. 580-583.
112. ABD-LEFDIL, M.M., BELAYACHI, M.A., EL MOURSILI, M.F.C., FAHOUME, M.M. and DINIA, M.A., Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme).

113. BEDIA, A., Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs à applications biomédicales **2015**. Thesis.
114. Rahman, M.M., Ahammad, A., Jin, J.-H., Ahn, S.J. and Lee, J.-J., A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides. *Sensors*, **2010**. 10(5): p. 4855-4886.
115. Zhu, X., Yuri, I., Gan, X., Suzuki, I. and Li, G., Electrochemical study of the effect of nano-zinc oxide on microperoxidase and its application to more sensitive hydrogen peroxide biosensor preparation. *Biosensors and Bioelectronics*, **2007**. 22(8): p. 1600-1604.
116. Tena-Zaera, R., et al., Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta-solar cell. *Comptes Rendus Chimie*, **2006**. 9(5): p. 717-729.
117. Bukowski, T., et al., Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Integrated Ferroelectrics*, **1997**. 17(1-4): p. 339-347.
118. Ding, F., Fu, Z. and Qinz, Q., Electrochromic properties of ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. *Electrochemical and solid-state letters*, **1999**. 2(8): p. 418-419.
119. Diard, J.-P., Le Gorrec, B. and Montella, C., Cinétique électrochimique. **1996**: Hermann.
120. Larfaillou, S., Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide. **2015**. Thesis, Paris 11.
121. Trémillon, B., Électrochimie analytique et réactions en solution: traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation: manuel d'enseignement: niveau 2e et 3e cycles et formation d'ingénieurs. Réactions en solution. **1993**: Masson.
122. Lovelock, K.R., et al., On the diffusion of ferrocenemethanol in room-temperature ionic liquids: an electrochemical study. *Phys Chem Chem Phys*, **2011**. 13(21): p. 10155-10164.
123. Tokuda, H., et al., Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**. 110(6): p. 2833-2839.
124. Triolo, A., Russina, O., Bleif, H.-J. and Di Cola, E., Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2007**. 111(18): p. 4641-4644.

125. Glasstone, S., k. J. Laidler and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, New York, **1941**. 1: p. 195-196.
126. Fiegggen, W., On the dependence of viscosity on temperature for liquids: A semi-empirical treatise. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **1970**. 89(6): p. 625-635.
127. Kiran, E. and Sen, Y., High-pressure viscosity and density of n-alkanes. *International Journal of Thermophysics*, **1992**. 13(3): p. 411-442.
128. Ray, H. and Pal, S., Simple method for theoretical estimation of viscosity of oxide melts using optical basicity. *Ironmaking & steelmaking*, **2004**. 31(2): p. 125-130.
129. Xiong, Y. and Kiran, E., Miscibility, density and viscosity of polystyrene in n-hexane at high pressures. *Polymer*, **1997**. 38(20): p. 5185-5193.
130. Shen, Y., et al., Protic ionic liquids with fluoruous anions: physicochemical properties and self-assembly nanostructure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2012**. 14(22): p. 7981-7992.
131. Angell, C.A., Ansari, Y. and Zhao, Z., Ionic liquids: past, present and future. *Faraday discussions*, **2012**. 154: p. 9-27.
132. Galiński, M., Lewandowski, A. and Stepniak, I., Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, **2006**. 51(26): p. 5567-5580.
133. Walsh, D.A., Li, L.E., Bakare, M. and Voisey, K., Visualisation of the local electrochemical activity of thermal sprayed anti-corrosion coatings using scanning electrochemical microscopy. *Electrochimica Acta*, **2009**. 54(20): p. 4647-4654.
134. Miao, W., Ding, Z. and Bard, A.J., Solution Viscosity Effects on the Heterogeneous Electron Transfer Kinetics of Ferrocenemethanol in Dimethyl Sulfoxide– Water Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2002**. 106(6): p. 1392-1398.
135. Chen, L., Chi, Y., Zheng, X., Zhang, Y. and Chen, G., Heated indium tin oxide cell for studying ionic liquid-mediated electrochemiluminescence. *Analytical chemistry*, **2009**. 81(6): p. 2394-2398.
136. Lovelock, K.R., Cowling, F.N., Taylor, A.W., Licence, P. and Walsh, D.A., Effect of viscosity on steady-state voltammetry and scanning electrochemical microscopy in room temperature ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2010**. 114(13): p. 4442-4450.

137. Nicholson, R.S., Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Analytical chemistry*, **1965**. 37(11): p. 1351-1355.
138. Swaddle, T.W., Homogeneous versus heterogeneous self-exchange electron transfer reactions of metal complexes: Insights from pressure effects. *Chemical reviews*, **2005**. 105(6): p. 2573-2608.
139. Katayama, Y., Onodera, H., Yamagata, M. and Miura, T., Electrochemical reduction of oxygen in some hydrophobic room-temperature molten salt systems. *Journal of The Electrochemical Society*, **2004**. 151(1): p. A59-A63.
140. Evans, R.G., Klymenko, O.V., Saddoughi, S.A., Hardacre, C. and Compton, R.G., Electroreduction of oxygen in a series of room temperature ionic liquids composed of group 15-centered cations and anions. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2004**. 108(23): p. 7878-7886.
141. Šarac, B., et al., Thermodynamic study for micellization of imidazolium based surface active ionic liquids in water: effect of alkyl chain length and anions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2017**. 532: p. 609-617.
142. Modaressi, A., Sifaoui, H., Mielcarz, M., Domańska, U. and Rogalski, M., Influence of the molecular structure on the aggregation of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2007**. 302(1-3): p. 181-185.
143. Bowlas, C.J., Bruce, D.W. and Seddon, K.R., Liquid-crystalline ionic liquids. *Chemical communications*, **1996**(14): p. 1625-1626.
144. Holbrey, J. and Seddon, K., Ionic liquids. *Clean Products and Processes*, **1999**. 1(4): p. 223-236.
145. Allen, D., et al., An investigation of the radiochemical stability of ionic liquids. *Green Chemistry*, **2002**. 4(2): p. 152-158.
146. Firestone, M.A., et al., Lyotropic liquid-crystalline gel formation in a room-temperature ionic liquid. *Langmuir*, **2002**. 18(20): p. 7258-7260.
147. Hardacre, C., Holbrey, J.D., McMath, S.J., Bowron, D.T. and Soper, A.K., Structure of molten 1, 3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction. *The Journal of chemical physics*, **2003**. 118(1): p. 273-278.

148. Leprince-Wang, Y., Wang, G., Zhang, X. and Yu, D., Study on the microstructure and growth mechanism of electrochemical deposited ZnO nanowires. *Journal of Crystal Growth*, **2006**. 287(1): p. 89-93.
149. R., T.Z., et al., Electrodeposition and impedance spectroscopy characterization of ZnO nanowire arrays. *physica status solidi (a)*, **2008**. 205(10): p. 2345-2350.
150. Tauc, J., Grigorovici, R. and Vancu, A., Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, **1966**. 15(2): p. 627-637.
151. Srikant, V. and Clarke, D., Optical absorption edge of ZnO thin films: the effect of substrate. *Journal of applied physics*, **1997**. 81(9): p. 6357-6364.
152. Enríquez, J.P. and Mathew, X., Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films. *Solar energy materials and solar cells*, **2003**. 76(3): p. 313-322.
153. Makino, T., et al., Strain effects on exciton resonance energies of ZnO epitaxial layers. *Applied Physics Letters*, **2001**. 79(9): p. 1282-1284.
154. Jain, A., Sagar, P. and Mehra, R., Band gap widening and narrowing in moderately and heavily doped n-ZnO films. *Solid-State Electronics*, **2006**. 50(7-8): p. 1420-1424.
155. Marotti, R., Guerra, D., Bello, C., Machado, G. and Dalchiele, E., Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential. *Solar energy materials and solar cells*, **2004**. 82(1-2): p. 85-103.
156. Lee, E.-C., Kim, Y.-S., Jin, Y.-G. and Chang, K.-J., Compensation mechanism for N acceptors in ZnO. *Physical Review B*, **2001**. 64(8): p. 085120.
157. Jogade, S.M., DEVELOPMENT OF METAL OXIDE BASED SUPERCAPACITOR AND DESIGNING OF MICROCONTROLLER EMBEDDED SYSTEM FOR CHARACTERIZATION OF SUPERCAPACITOR. **2017**.
158. Zhou, X., et al., Formation of ZnO hexagonal micro-pyramids: a successful control of the exposed polar surfaces with the assistance of an ionic liquid. *Chemical communications*, **2005**(44): p. 5572-5574.

159. Broder, T.L., et al., The electrochemical oxidation and reduction of nitrate ions in the room temperature ionic liquid [C 2 mim][NTf 2]; the latter behaves as a 'melt' rather than an 'organic solvent'. *New Journal of Chemistry*, **2007**. 31(6): p. 966-972.
160. Jacquemin, J., Etude thermodynamique de liquides ioniques non aqueux. **2006**. Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
161. Fahoume, M., et al., Growth and characterization of ZnO thin films prepared by electrodeposition technique. *Solar energy materials and solar cells*, **2006**. 90(10): p. 1437-1444.
162. Harris, K.R., Kanakubo, M. and Woolf, L.A., Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2007**. 52(3): p. 1080-1085.
163. Armstrong, J.P., et al., Vapourisation of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2007**. 9(8): p. 982-990.
164. Wandschneider, A., Lehmann, J.K. and Heintz, A., Surface tension and density of pure ionic liquids and some binary mixtures with 1-propanol and 1-butanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2008**. 53(2): p. 596-599.
165. De Azevedo, R.G., et al., Thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][NTf 2] and [hmim][NTf 2]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **2005**. 37(9): p. 888-899.
166. Lewandowski, A., Estimation of $\log p=f(T)$ phase diagram for room temperature ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, **2010**. 152(1): p. 63-65.
167. Almantariotis, D., Gefflaut, T., Padua, A.A., Coxam, J.-Y. and Costa Gomes, M., Effect of fluorination and size of the alkyl side-chain on the solubility of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2010**. 114(10): p. 3608-3617.
168. Martins, M.A.R., et al., Densities, viscosities and derived thermophysical properties of water-saturated imidazolium-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, **2016**. 407: p. 188-196.

169. Nie, J., Kobayashi, H. and Sonoda, T., Copper (II) bis ((trifluoromethyl) sulfonyl) amide. A novel Lewis acid catalyst in Diels-Alder reactions of cyclopentadiene with methyl vinyl ketone. *Catalysis today*, **1997**. 36(1): p. 81-84.

Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur à utilisation pertinente sur une large gamme d'applications technologiques. L'objectif de cette thèse est de déposer par voie électrochimique des couches minces de ZnO à partir d'un sel de zinc dans un électrolyte liquide ionique (LI) qui possède à la fois les propriétés d'un solvant et d'un électrolyte. Les LIs sont caractérisés par une large fenêtre électrochimique et une conductivité électrique suffisante. Nous avons établi des études physico-chimiques et électrochimiques sur quatre LIs hydrophobes appartenant à la famille du bis(trifluorométhylsulfonyl)imide du 1-alkyl-3-méthylimidazolium, que nous avons synthétisé en mettant en relief l'effet de la longueur de la chaîne alkyle attachée au cation sur les propriétés étudiées. Ces études ont été corrélées aux études électrochimiques, aux analyses morphologiques, structurales et optiques des dépôts de ZnO nanocristallins réalisés. La croissance du grain ainsi que son arrangement ont été affectés par les composants des LIs (cations/anions) qui ont joué le rôle d'agents-modèles pour l'électrodéposition. Des études de la performance électrochimique des couches minces réalisées ont été aussi faites afin de les utiliser dans des dispositifs électrochimiques (batteries, cellules photovoltaïques, supercondensateurs, ...).

Mots-clés : Oxyde de zinc, liquide ionique, électrodéposition, études physico-chimiques et électrochimiques

Abstract

Zinc oxide (ZnO) is a semiconductor with various physicochemical properties that justify its use in a wide range of technological applications. The aim of this thesis is deposit nanocrystalline ZnO thin films using zinc salt which is dissolved in a pure ionic liquid (IL). The latter plays double role: solvent and electrolyte support. Most of ILs have a large electrochemical window and good electrical conductivity. For this study, we selected four hydrophobic ILs, a family of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, that we synthesized and characterized by physicochemical measurements to highlight the effect of the length of the cationic alkyl chain on the studied properties. These properties were correlated to the electrochemical characterization, the morphological, structural and optical analyzes of nanocrystalline ZnO deposits. Grain growth and its arrangement are affected by the nature of the components (cation/anion) of the studied ILs, that act as model agents during electroplating. Electrochemical performances of the produced thin layers were also measured in order to evaluate their possible uses in electrochemical devices (batteries, photovoltaic cells, supercapacitors...).

Keywords: zinc oxide, ionic liquid, electrodeposition, physicochemical and electrochemical studies, thin films