

Électrodes minces de CdO préparées par pulvérisation réactive ('spray') ou par oxydation de cadmium déposé par métallisation sous vide. I. Préparation des films de CdO

J. F. KOENIG, A. SEHILI, M. HAMDANI, P. CHARTIER

Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Physique du Corps Solide, Université Louis Pasteur, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France*

Received 12 May 1983

On prépare des films d'oxyde de cadmium de quelques microns d'épaisseurs sur des supports en verre plans. Ces films sont obtenus par pulvérisation réactive de brouillard de nitrate de cadmium ('spray') ou par oxydation thermique à l'air de films de cadmium métallique préparés par évaporation sous vide. L'analyse cristallographique montre que le produit obtenu est de l'oxyde de cadmium de structure cubique. Dans le cas des films préparés par pulvérisation réactive, on analyse l'influence de la température des supports en verre, de la concentration et du volume des solutions pulvérisées sur la morphologie des dépôts.

We have prepared cadmium oxide films a few microns thick on glass substrates. These films are obtained by reactive spraying or by thermal oxidation of vacuum deposited metallic films. Crystallographic analysis shows that the product is the pure cubic cadmium oxide. In the case of films prepared by reactive spraying, we studied the influence of the temperature of the substrates and of the concentration and volume of the reactive solutions on the morphology of the films.

1. Introduction

Par comparaison avec des électrodes massives poreuses telles que celles rencontrées dans les générateurs usuels, l'utilisation d'électrodes sous forme de films de quelques microns d'épaisseur présente de nombreux avantages.

Du point de vue pratique, pour une masse d'électrode constante, diminuer l'épaisseur nécessite d'augmenter la surface géométrique de l'électrode. Les avantages qu'on peut attendre de telles électrodes sont, dans le cas de l'électrocatalyse, une économie d'électrocatalyseur, et dans le cas des générateurs électrochimiques primaires ou secondaires, un meilleur rendement de matière active du fait de densités de courant moindres et de conditions de transport des réactifs et des produits des réactions améliorés. Leur mise en

oeuvre pourrait conduire à des batteries pouvant fournir des courants importants pendant de courtes périodes de temps ou encore à des générateurs de faible encombrement.

Du point de vue théorique, l'utilisation d'électrodes minces, pour lesquelles les échanges de matières sont accélérés comparativement à des électrodes poreuses, permet une analyse plus fine des phénomènes ainsi qu'une meilleure définition des conditions de travail des électrodes. En effet, dans une électrode poreuse massive du fait de l'accumulation ou de l'appauvrissement en réactifs dans les pores, les variations de la fonction liant courant, tension et temps sont amorties [1]. Les mesures des relations entre courant et tension d'électrode dans différentes conditions (analyses potentiostatique, galvanostatique ou potentiodynamique) traduisent un comportement moyen

* ERA au CNRS No. 468 'Electrochimie des Dérivés Metallo-minéraux et Métallo-organiques.'

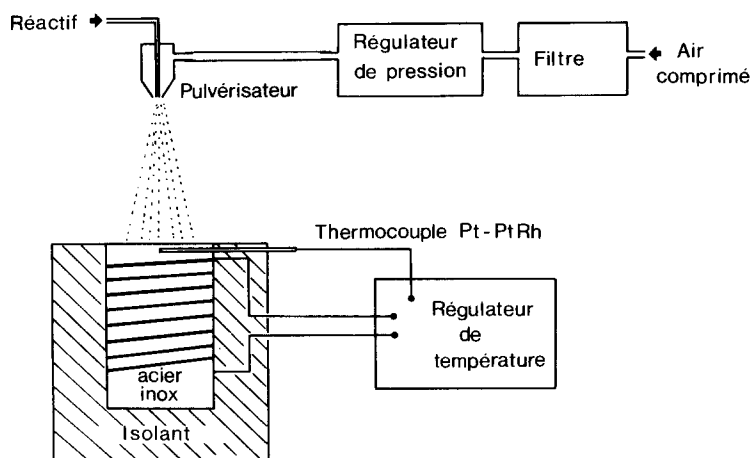


Fig. 1. Montage de pulvérisation réactive.

de l'électrode, les différentes parties de la surface n'étant pas toutes dans un environnement électrochimique identique du point de vue de la concentration des réactifs et de la tension électrode-électrolyte notamment. Dans le cas d'électrodes minces on peut, au contraire, obtenir pour toute la surface d'électrode des conditions de travail homogènes.

Nous décrivons dans cet article et dans l'article suivant la préparation et le comportement électrochimique dans $\text{KOH } 6.5 \text{ mol dm}^{-3}$ d'électrodes en couche mince ($1\text{--}10 \mu\text{m}$) constituées par le couple cadmium métallique/oxyde ou hydroxyde de cadmium. L'intérêt pratique de ce couple explique que de nombreuses études lui sont consacrées et que des revues [2–5] de mise au point paraissent régulièrement, la plus récente étant celle de Barnard [6].

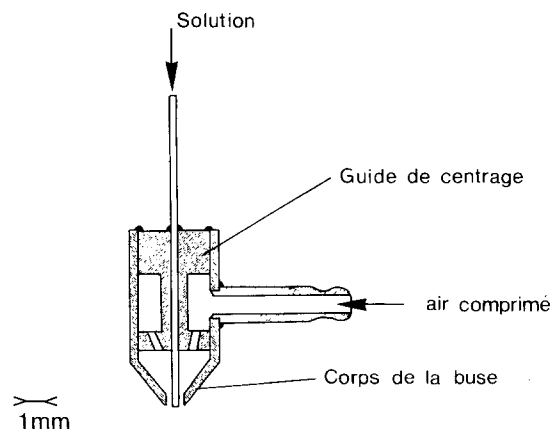


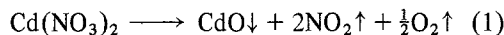
Fig. 2. Pulvérisateur: le corps est réalisé en laiton et la tige d'injection est une aiguille de seringue hypodermique en acier inox.

Toutefois, les travaux sur les électrodes cadmium-oxyde de cadmium sous forme de couche mince sont peu nombreux. On peut cependant citer ceux de Will et Hess [7] qui étudient des électrodes de CdO planes obtenues par électrophorèse, ou ceux de Breiter [8] qui oxyde électrochimiquement des films de cadmium métallique.

Nous avons utilisé deux méthodes pour préparer des électrodes en film, une méthode de pulvérisation réactive (spray) [9, 10] et une méthode de métallisation sous vide [11] suivie d'une oxydation à l'air.

2. Préparation de films de CdO par pulvérisation réactive ou 'spray'

Cette méthode [9] est basée sur la décomposition thermique de nitrate de cadmium en oxyde



Le nitrate de cadmium est sous forme de solution aqueuse pulvérisée sur un substrat chaud.

2.1. Montage expérimental

Le banc de pulvérisation se compose essentiellement de deux parties (Figs. 1 et 2):

Une platine chauffante dont on règle la température

Un dispositif de pulvérisation et de projection du réactif sur cette platine.

La platine chauffante (Fig. 1) consiste en un cylindre en inox de 15 cm de hauteur et de 10 cm

de diamètre. Ce bloc est chauffé électriquement par un fil résistant sous gaine isolante bobiné contre le bloc. La prise de température qui commande la régulation du chauffage se fait par un thermocouple Pt-PtRh sous gaine métallique placé à 3 mm sous la surface de la platine en son centre. Le cylindre, dont l'axe est vertical, est noyé dans une enceinte réfractaire et isolante de façon que seule la face servant de platine chauffante soit en contact avec le jet de brouillard.

Le dispositif de pulvérisation se compose d'un filtre en métal fritté suivi d'un régulateur de pression (manodétendeur) permettant d'ajuster la surpression du gaz vecteur (air) entre 0 et 3.5 atm. par rapport à l'air ambiant, et du pulvérisateur proprement dit. Ce pulvérisateur (Fig. 2) produit un cône de brouillard plein de 0.1 stéradian pour une longueur de jet de 40 à 50 cm. Le débit de solution réactive dépend principalement de la surpression du gaz vecteur et du positionnement du jet d'air par rapport à l'orifice de la buse. Il peut être fixé entre 0 et 5 cm³ mn⁻¹ pour une surpression comprise entre 0 et 3.5 atm. On étalonne cette vitesse en fonction de la surpression du gaz pour une conformation donnée de la buse. La buse est placée à 20 cm au dessus de la platine chauffante. Pour obtenir une plus grande surface balayée par le jet de brouillard on imprime au pulvérisateur un déplacement horizontal rectiligne (période de 12 cycles par minute, amplitude 6.5 cm) et un mouvement pendulaire dans un plan perpendiculaire au déplacement horizontal (fréquence 10 cycles par minute, amplitude 30 degrés).

2.2. Préparation d'un dépôt

Les films d'oxyde de cadmium, CdO, sont préparés sur des substrats de verre. Ces substrats sont des lamelles pour microscopie de 2.6 cm × 7.6 cm × 0.12 cm que l'on découpe aux dimensions voulues. Ils sont parfois dépolis par sablage pour augmenter l'adhérence, quand on désire procéder à une suite de réductions et d'oxydations électrochimiques du film.

Le protocole suivant est utilisé pour obtenir des conditions de reproductibilité satisfaisante:

i. on règle la pression du gaz vecteur et on choisit la température de la platine, puis on met en mouvement le dispositif de déplacement de la buse

ii. on pulvérise de l'eau distillée et on vérifie sur une courbe d'étalonnage que la consommation du liquide est correcte pour la pression du gaz vecteur choisie. Dans le cas contraire, on rectifie la position du jet d'air dans la buse par rapport à l'orifice de sortie

iii. Quand la température de la platine est stabilisée, on procède au dépôt.

Les substrats de verre poli ou dépoli sont nettoyés par immersion dans de l'alcool éthylique puis séchés sur du papier Joseph. Le substrat est placé au centre de la platine pendant environ 5 mn sous pulvérisation d'eau distillée de façon à stabiliser sa température, puis on remplace l'eau distillée par la solution de Cd(NO₃)₂.

Quand le volume désiré de réactif a été pulvérisé, on pulvérise à nouveau de l'eau distillée, puis on retire le substrat et on le laisse refroidir à l'air. Ce traitement permet d'homogénéiser les couches en les maintenant quelques minutes supplémentaires dans les conditions hydrothermales de préparation. Dans le cas de substrats de dimension supérieure à 2 cm × 2 cm on pose ceux-ci sur un support métallique (0.5 cm × 3 cm × 4 cm) préalablement chauffé à une température proche de celle des substrats de façon à ce que le changement de température se fasse sans choc thermique trop important ce qui provoquerait la cassure de ces supports.

3. Préparation de films de CdO par métallisation sous vide puis oxydation à l'air

Ces films sont réalisés en deux étapes:

i. métallisation d'un substrat en verre par évaporation de cadmium sous vide d'environ 10⁻⁵ torr

ii. oxydation par chauffage à l'air de la couche métallique.

Les métallisations sont faites avec un appareillage classique [11] comprenant un système de pompage permettant d'atteindre un vide de 10⁻⁶ torr dans une enceinte de 30 cm de diamètre sur 30 cm de hauteur, et un système de vaporisation du métal qui consiste en un élément chauffant interchangeable. On utilise ici un fil de tantale (ou de molybdène) de 1 mm de diamètre enroulé de façon à former un creuset conique de 2 cm de diamètre au sommet et de 2 cm de hauteur dans

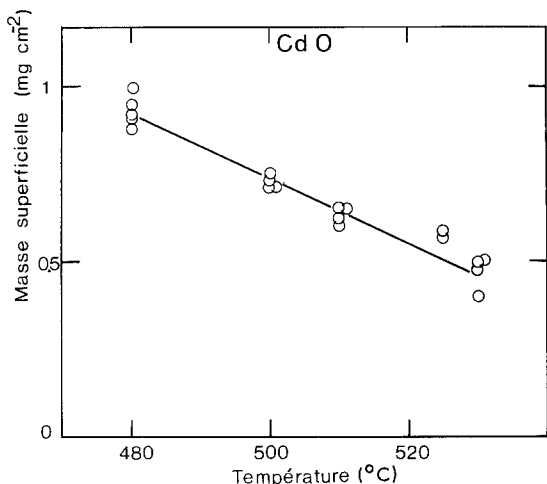


Fig. 3. Masse superficielle déposée en fonction de la température de la platine; solution réactive $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 100 g dm^{-3} , surpression 1 atm., débit du réactif $1.75 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$, volume pulvérisé 10 cm^3 .

lequel on place le cadmium métallique. Les substrats de verres sont placés horizontalement à 10 cm au dessus de la source de cadmium. Ces substrats sont préalablement nettoyés par trempage dans deux solutions:

(a) 6% HF + 32% HNO_3 + 2% détergent + 60% H_2O .

(b) 25% HNO_3 + 75% HCl.

La durée du contact entre substrat et solutions ne doit pas excéder 1 mn pour chaque solution. Les substrats sont soigneusement rincés à l'eau distillée après passage dans chaque solution puis séchés à l'étuve. On fait varier l'épaisseur du film métallique déposé en changeant la masse de cadmium que l'on évapore. La transformation du

film métallique est réalisée en portant le substrat sur la platine chauffante du montage de pulvérisation réactive pendant 10 mn la température de la platine étant réglée à 520°C .

4. Résultats expérimentaux

L'analyse cristallographique montre que l'oxyde obtenu par les deux méthodes de préparation est du monoxyde de cadmium de structure cubique face centrée (ASTM 5-0640), CdO. Les raies de diffraction sont très nettes. La maille est de 4.71 \AA .

4.1. Pulvérisation réactive

En fonction de la température du substrat, la masse déposée décroît linéairement (Fig. 3). Les dépôts obtenus sont homogènes. Pour des températures de la platine inférieure à 480°C le transfert de chaleur entre le substrat et le réactif n'est plus suffisant pour obtenir un dépôt homogène. La température de décomposition du nitrate de cadmium étant de 350°C on peut apprécier l'importance de l'écart de température qui s'établit entre la température de la platine et la surface du substrat où a lieu la décomposition thermique du réactif et la vaporisation de l'eau.

Pour connaître la masse déposée en fonction de la concentration du réactif, nous avons procédé à 525°C à des pulvérisations de solution de réactifs de concentrations différentes en faisant également varier le volume de solution pulvérisée de façon à conserver une masse de nitrate de cadmium projetée constante (1 g, Fig. 4). On constate une

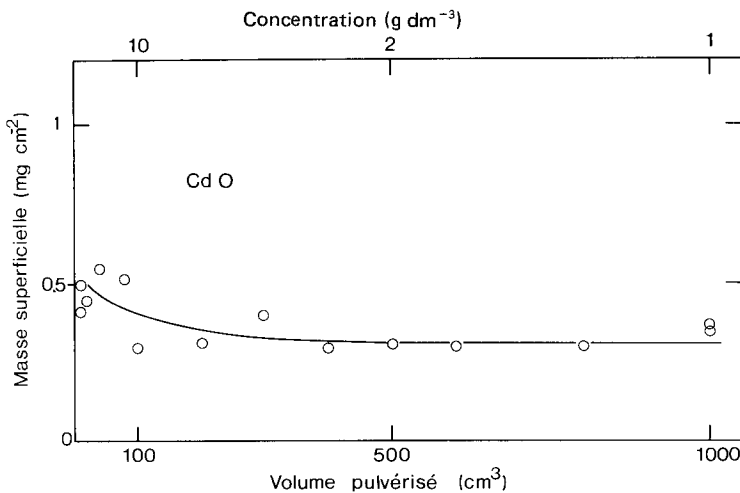


Fig. 4. Masse superficielle déposée en fonction de la concentration ou du volume pulvérisé pour une masse constante de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de 1 g; surpression 1 atm., débit $1.75 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$, température de la platine 525°C .

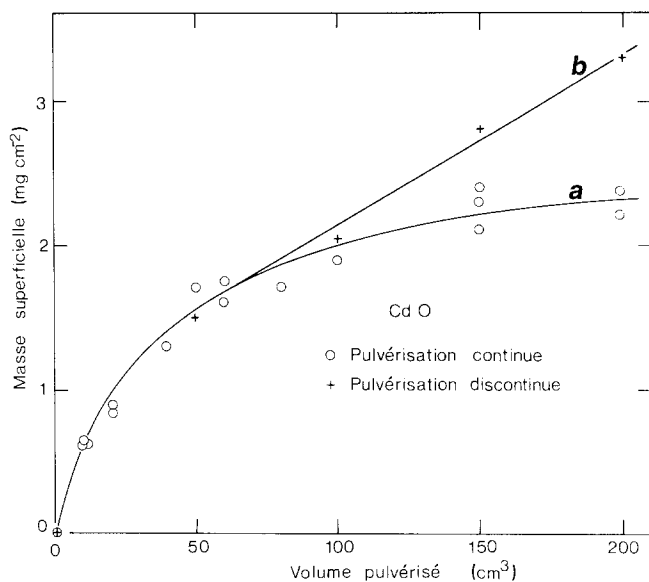


Fig. 5. Masse superficielle déposée en fonction du volume de réactif; solution réactive $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ 100 g dm^{-3} , surpression 1 atm., débit du réactif $1.75 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$, température de la platine 510°C .

stabilisation de la masse déposée en dessous de 10 g dm^{-3} . Pour des concentrations inférieures à 10 g dm^{-3} , les masses déposées sont de l'ordre de 0.3 mg cm^{-2} (pour 1 g de nitrate de cadmium projeté); alors que pour des solutions plus concentrées (jusqu'à 100 g dm^{-3}) les masses déposées sont voisines de 0.5 mg cm^{-2} .

En fonction du volume de solution pulvérisée, donc du temps de pulvérisation on constate que la vitesse de croissance des dépôts diminue, (Fig. 5 courbe a). Toutefois, si on procède par dépôts suc-

cessifs sur un substrat que l'on retire de la platine et qu'on laisse refroidir après chaque fraction de 50 cm^3 de réactif pulvérisé, on obtient une variation linéaire de la masse déposée en fonction du volume de réactif pulvérisé, une fois le premier dépôt réalisé (Fig. 5, courbe b).

En fonction de la température de la platine toutes choses égales par ailleurs, on observe en dessous de 420°C la formation de nombreux petits points bruns disjoints. A température supérieure (jusqu'à 530°C) on observe au contraire un dépôt homogène brun jaune de plus en plus clair au fur et à mesure que la température augmente.

L'analyse au microscope électronique à balayage

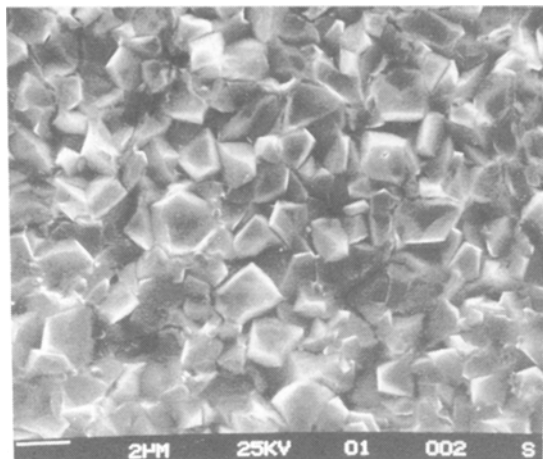


Fig. 6. Film de CdO obtenu par pulvérisation réactive; solution réactive $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ 100 g dm^{-3} , débit $1.75 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$, surpression 1 atm., Volume pulvérisé 10 cm^3 , température de la platine 450°C .

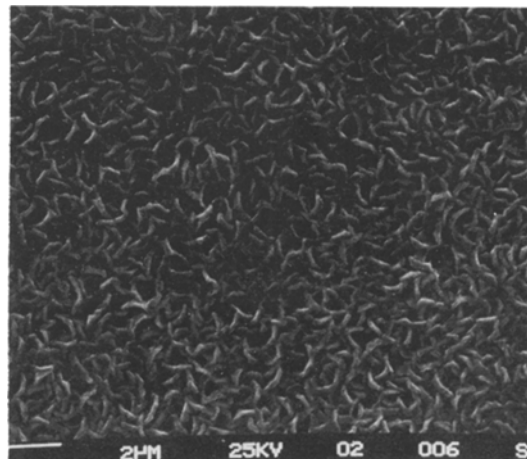


Fig. 7. Film de CdO obtenu par métallisation de Cd sous vide puis oxydation à l'air.

(MEB), Fig. 6, montre que les dépôts consistent en de petits cristaux dont la taille moyenne diminue quand la température augmente.

Température ($^{\circ}\text{C}$)	Taille des cristaux (μm)
525	0.1–1
450	0.5–10
410	20

Jusqu'à 1000 cm^3 , si on fait varier le volume du réactif pulvérisé, on observe que la taille et l'aspect des cristaux varient très peu. L'influence de la concentration des solutions de réactif a été testé entre 0.5 g dm^{-3} et 100 g dm^{-3} . On n'observe pas de différence significative de la taille des cristaux dans le domaine 6 g dm^{-3} à 100 g dm^{-3} , ce n'est que pour des concentrations inférieures (0.5 g dm^{-3}) qu'on observe une différence notable: on passe de $1\text{ }\mu\text{m}$ environ à $0.1\text{ }\mu\text{m}$.

4.2. Métallisation sous vide puis oxydation

Les films d'oxyde obtenu sont transparents et colorés en brun jaune de plus en plus foncé au fur et à mesure que leur épaisseur augmente. Dans le cas de couches très épaisses une granulation apparaît. Observés au MEB les dépôts se présentent sous la forme de petites plaquettes irrégulières (Fig. 7) ($0.1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ environ) perpendiculaires au support de verre. La réactivité électrochimique de ces films est comparée à celle des films obtenus par pulvérisation réactive dans l'article suivant. Nous n'avons pas procédé à une étude plus complète des films obtenus par dépôt de Cd sous vide puis oxydation en faisant varier les paramètres de préparation essentiellement la température du substrat, comme nous l'avons fait pour des dépôts obtenus par pulvérisation réactive.

5. Conclusion

L'oxyde déposé est du monoxyde CdO de structure cubique, quelque soit la méthode. La température est le seul paramètre qui influence

réellement la préparation de CdO obtenu par pulvérisation réactive: quand la température du substrat baisse la vitesse de dépôt et la taille des cristaux d'oxyde augmentent. Toutefois, la diminution du rendement de dépôt (masse léposée/volume de réactif pulvérisé) quand on augmente le volume de réactif pulvérisé montre que les paramètres concentration et volume, s'ils sont sans influence sur la morphologie des dépôts, ne sont pas sans influence sur la vitesse de dépôt. On peut donc par pulvérisation réactive et en jouant sur ces différents paramètres, préparer des films de CdO présentant un large domaine d'épaisseur et de taille de microcristaux.

Remerciements

Les auteurs remercient Monsieur Paul Meyer pour l'aide technique qu'il leur a apporté en particulier pour la réalisation de l'appareil de pulvérisation—réactive et du montage de métallisation sous vide. Ce travail fait partie du Programme de Recherche de l'Equipe de Recherche Associée au CNRS No. 468.

Bibliographie

- [1] R. de Levie dans 'Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering', Vol 6 (éditeurs P. Delahay et C. W. Tobias) Interscience, New York (1968) pp. 329–97.
- [2] P. C. Milner et U. B. Thomas dans *ibid.* Vol. 5 (éditeurs P. Delahay et C. W. Tobias) Interscience, New York (1967) pp. 59–86.
- [3] S. U. Falk et A. J. Salkind, 'Alkaline Storage Batteries', John Wiley, New York (1969) p. 52.
- [4] R. D. Armstrong, K. Edmonson et G. D. West, *Chem. Soc. Specialist Report, Electrochemistry* 4 (1974) 8.
- [5] S. Gross, Jet Propulsion Laboratory Contract 953984, WO 342–46, August (1977).
- [6] R. Barnard, *J. Appl. Electrochem.* 11 (1981) 217.
- [7] F. G. Will et H. J. Hess, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 1.
- [8] M. W. Breiter, *Electrochim. Acta* 22 (1977) 1219.
- [9] R. R. Chamberlin et J. S. Skarman, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 86.
- [10] J. C. Viguie et J. Spitz, *ibid.* 112 (1975) 585.
- [11] L. T. Maissel et R. G. Glang, 'Handbook of Thin Film Technology', McGraw Hill, New York (1970).