

Ecole Doctorale

Matière, Molécules et Matériaux

*Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Information, de la Communication et
de la Connaissance*

AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Le mercredi 12 juin 2019 à 9h30

à l'UFR Sciences et Techniques, 6 avenue Victor Le Gorgeu, Brest

Madame SOARES COSTA JOSIANE

soutiendra une thèse de doctorat sur le sujet suivant :

Magnetron sputtered ZnO layers : Synthesis, characterization and oxygen reduction investigations

Le jury sera ainsi composé :

- **M. OGLE KEVIN, Professeur**
ENSCP - Chimie Paris Tech - PARIS 5EME
- **MME PEBERE NADINE, Directrice de Recherche**
CIRIMAT-ENSIACET - TOULOUSE
- **M. PRESTAT MICHEL, Docteur**
Institut de la Corrosion - BREST
- **M. RIOUAL STEPHANE, Maître de conférences**
Univ. de Bretagne Occidentale - BREST
- **M. THIERRY DOMINIQUE, Directeur**
Institut de la Corrosion - BREST
- **M. TRIBOLLET BERNARD, Directeur de Recherche Emérite**
Sorbonne Université - PARIS 5EME

invité(e) :

- **M. LESCOP BENOIT, Maître de conférences**
Univ. de Bretagne Occidentale - BREST

A BREST, le 27 mai 2019

Le Président de l'Université de
Bretagne Occidentale,



M. GALLOU

Étude de la réduction de l'oxygène sur des films minces de ZnO élaborés par pulvérisation cathodique

Mots clés : oxyde de zinc, pulvérisation cathodique, réduction de l'oxygène.

Résumé : La corrosion est un processus électrochimique impliquant une réaction d'oxydation (dissolution du métal) équilibrée par une réaction de réduction. La réduction de l'oxygène (ORR, oxygen reduction reaction) est l'une des principales réactions cathodiques en corrosion. L'oxygène peut être réduit directement en ions hydroxyle ou indirectement avec le peroxyde d'hydrogène comme espèce intermédiaire. Dans cette thèse de doctorat, l'ORR a été étudiée sur des couches de ZnO qui est un produit de corrosion commun du zinc, un métal de grand intérêt industriel. Des électrodes modèles (films de ZnO texturés et non texturés) ont été déposées sur des substrats de cuivre en utilisant la technique de pulvérisation cathodique. L'ORR a été étudiée dans un électrolyte alcalin en utilisant une électrode tournante à disque et à anneau. Les courbes de polarisation ont révélé un fissurage des films de ZnO texturés qui s'est avéré être dépendant du potentiel appliqué.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour évaluer plus finement à quel potentiel la dégradation commençait. Les films minces de ZnO non texturés présentaient une stabilité mécanique nettement améliorée et une activité ORR plus élevée par rapport aux films texturés. Un mécanisme de réaction a été proposé pour l'ORR. Ce modèle a permis d'établir quantitativement que la réduction directe est majoritaire sans que la réduction indirecte puisse être négligée. Il a été possible de démontrer que la réduction indirecte ne s'arrêtait pas à la production de peroxyde d'hydrogène et que ce dernier était ensuite réduit en ions OH^- et/ou décomposé en molécules d'oxygène.

Magnetron sputtered ZnO layers: Synthesis, characterization and oxygen reduction investigations

Keywords : zinc oxide, sputtering, oxygen reduction reaction

Abstract: Corrosion is a local electrochemical process involving an oxidation reaction that is balanced by a reduction reaction. The oxygen reduction reaction (ORR) is one of the major cathodic reactions in corrosion. The oxygen can be reduced directly into OH^- ions or indirectly with hydrogen peroxide as intermediate species. In this Ph.D. thesis, ORR has been investigated on ZnO that is one of the most common degraded forms of zinc, a metal of major industrial interest. Model electrodes (textured and non-textured ZnO films) have been deposited on copper substrates using the RF-sputtering technique. The ORR has been investigated in alkaline electrolyte using a rotating ring-disk electrode. During the measurement of the polarization curves, potential-dependent rupturing of the textured ZnO films was observed.

Electrochemical impedance spectroscopy was utilized to detect more finely at which potential the rupture of the film was initiated. Non-textured ZnO thin films exhibited a significantly improved mechanical stability and higher ORR activity compared to textured films. A reaction mechanism was proposed for ORR. The prevalence of the direct reduction was quantitatively established but the parallel indirect reduction was active as well. It was possible to show that indirect reduction pathway did not stop at the production of hydrogen peroxide. The latter was further reduced to OH^- anions and/or decomposed into oxygen molecules.