



## Mémoire de Master

Présenté par :

- M<sup>r</sup> Cheurfa Ahmed
- M<sup>elle</sup> Bellahcène Fatma

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Analyses Chimiques*

**Thème :**

Electrodéposition des couches minces de ZnO :  
Application en réduction de l'eau oxygénée et de  
l'oxydation de l'acide urique

**Soutenu le : 30 /06 /2016**

**Devant le jury composé de :**

Non	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M <sup>me</sup> ISSAADI	Hamida	Chimie	Présidente
M <sup>me</sup> ALLIOUANE	Nabila	Génie des procédés	Examinatrice
M <sup>me</sup> AIT AHMED	Nadia	Chimie	Encadreur

**2015-2016**

# Remerciements

Nous remercions d'abord le dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour nous avoir permis d'effectuer ce mémoire, de nous avoir achevé ce travail, aidé dans tous nos actes

*Ce travail à été réalisé au laboratoire d'électrochimie et corrosion et valorisation énergétique (L.E.C.V.E), à la faculté de la technologie, université A. Mira de Bejaia sous la haute direction de M<sup>em</sup> Ait Ahmed et M<sup>em</sup> Makhloufi. Aux quelles nous exprimons notre profond respect et nos sincères remerciement*

*Nous remercions aussi chaleureusement toute l'équipe de laboratoire et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail pour leurs aides précieuses et leur disponibilité durant tout la période d'élaboration de ce travail.*

*Nous remercions madame Issaadi, d'avoir fait l'honneur de présider notre jury de mémoire et ainsi le membre de jury M<sup>em</sup> Aliouane d'avoir accepté d'être l'examinatrice de notre travail.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.*

« **Merci** »

*A. Cheurfa & F. Bellahcène*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes chers parents pour leurs soutient, leurs aide,*

*Leur patience et leur amour*

*Mes grands parents*

*Mes frères : chafaia, djilalli et sofaine*

*Mes tontes et leurs maris*

*Mes amies : Siham, Samir, Redouane, Youba, Mahdi*

*Mourad, Fereil, Ouali et Khokha*

*A ma collègue fatma et sa famille*

*A toute la promotion de master II chimie analyse*

*A tout les gens qui ont participé à ce travail.*

**Ahmed**

# Dédicaces

*Je dédie ce travail à :*

*Mes parents pour leur soutien, leur aide, leur patience et*

*Leur amour*

*Mes grand-mères paternelle et maternelle*

*Mes frères et sœurs*

*Mes oncles et tantes et à toute ma famille et mes amies*

*a mon binôme Ahmed et toute sa famille*

*A toute la promotion master 2 chimie analyse*

*Et A tout les gens qui ont participé à ce travail*

*Fatma*

## **Listes des figures**

<b>Figure I-1</b> : Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc.....	<b>4</b>
<b>Figure I-2</b> : Diagramme électronique de ZnO.....	<b>5</b>
<b>Figure I-3</b> :Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.....	<b>7</b>
<b>Figure I-4</b> : Structure chimique de la molécule d'acide urique.....	<b>12</b>
<b>Figure I.5.</b> Mécanisme d'oxydation de l'acide urique en milieu neutre sur une électrode en graphite pyrolytique.....	<b>13</b>
<b>Figure II-1</b> : cellule électrochimique.....	<b>15</b>
<b>Figure II-2</b> : Electrode en verre-ITO.....	<b>16</b>
<b>Figure II-3</b> : Electrode du carbone vitreux.....	<b>17</b>
<b>Figure II-4</b> : Montage et schémas globale de l'installation.....	<b>19</b>
<b>Figure II-5</b> : Voltamogrammes cyclique d'un couple redox.....	<b>21</b>
<b>Figure II-6</b> : Schéma théorique de la courbe courant-temps.....	<b>22</b>
<b>Figure II.7</b> : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	<b>23</b>
<b>Figure II-8</b> : photo de l'appareillage pour la DRX.....	<b>25</b>
<b>Figure II-9</b> : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal.....	<b>25</b>
<b>Figure II-10</b> :Schéma Microscope électronique à balayage.....	<b>26</b>
<b>Figure III.1</b> : Voltampérométrie cyclique réalisé sur l'ITO en milieu ; $[Zn(NO_3)_2]=5mM$ , $[KNO_3]=0.1M$ $pH=6.8$ , $T=70^\circ C$ , $V_b=8mV/s$ .....	<b>29</b>
<b>Figure III-2</b> : Les images du MEB des couches ZnO pour différentes tensions de déposition (a): -0.9V, (b): -1V et (c): -1.2V.....	<b>30</b>
<b>Figure III-3</b> : diffractogramme des rayons X d'un dépôt de ZnO déposé sur verre-ITO ,à -1V durant 10min.....	<b>31</b>
<b>Figure III.4</b> : (a) Voltampérogrammes d'une électrode de verre-ITO dans $[PBS]= 0.1M$ , (b) ITO dans $([H_2O_2])$ , (c) ZnO/ITO déposé à $[-1V, t=10min, T=70^\circ C, pH=6.8]$ dans $([PBS+H_2O_2]=5mM, pH=7), V_b=8mV/s$ .....	<b>32</b>
<b>Figure III.5 (a)</b> : -0,9V, (b) :-1V,(c) :-1,1V,(d) :-1,2V, Voltampérogrammes de réduction de l'eau oxygénée saturé en $N_2([H_2O_2]= 5mM, pH=6.8)$ sur le film ZnO/verre-ITO déposé à différent potentiel et à différents temps d'électrodéposition, $V_b=8mV/s, T=70^\circ C$ .....	<b>33</b>

<b>Figure III.6 :</b> (a)Voltampérogrammes de réduction de l'eau oxygénée saturé en $N_2$ ( $[H_2O_2]= 5Mm$ , $pH=7$ sur le film ZnO/verre-ITO déposé à [ $t=10min$ , $pH=6.8$ , $T=70^\circ C$ ] et à différents Potentiel imposé [ $E=-0.9,-1,-1.1,-1.2$ ], $V_b=8mV/s$ .....	<b>35</b>
<b>Figure III.7(a) :</b> Voltampérogrammes de réduction de l'eau oxygénée sur le film ZnO/ITO déposé à [ $E=-1V$ , $t=10min$ , $T=70^\circ C$ , $pH=6.8$ ] à différentes concentrations en ( $H_2O_2$ ) saturé en $N_2$ , $V_b=8mV/s$ . <b>(b) :</b> La courbe de variation de courant des pics cathodique en fonction de la concentration de l'eau oxygénée.....	<b>36</b>
<b>Figure III.8 (a) :</b> Chronoampérogrammes de réduction l'eau oxygénée à différentes concentration de [ $H_2O_2$ ], $pH=6.8$ sur l'électrode de travail en ZnO/verre-ITO, $t_{dépôt}=10min$ , et $E_d=-1000mV$ , <b>(b) :</b> Courbe de Cottrell tracée à partir des Chronoampérogrammes de réduction de l'eau oxygénée à différentes concentration.....	<b>37</b>
<b>Figure.III.9 :</b> Voltampérogrammes de réduction de l'eau oxygénée saturée en $N_2$ ( $[H_2O_2]=5mM$ , $pH=6.8$ ) sur ZnO/verre-ITO déposé à ( $E=-1V$ , $t=10mi$ ) à différentes vitesse de balayage, <b>(a) :</b> Variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse de réduction de l'eau oxygénée sur une électrode de verre-ITO modifié par ZnO, <b>(b) :</b> Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de réduction de l'eau oxygénée sur le film de ZnO/verre-ITO.....	<b>38</b>
<b>Figure III.10 :</b> Voltampérogrammes cyclique de l'eau oxygénée sur le film ZnO/ verre ITO $pH=6.8$ , $t_{dépôt}=10 min$ $T=70^\circ C$ $E_{app}=-1V/ECS$ .....	<b>40</b>
<b>Figure III.11 :</b> Diagramme Nyquist de l'électrode ZnO/verre-ITO à différents concentration de $H_2O_2$ à $pH=6.8$ , $E_{app}=-1V/ECS$ , $t_{dépôt}=10 min$ $T=70^\circ C$ .....	<b>41</b>
<b>Figure III.12 :</b> voltampérogramme cyclique réalisée sur un substrat en carbone vitreux, en milieu $[Zn(NO_3)_2]=10^{-2}mM$ + $[KNO_3]=0,1M$ . $T=70^\circ C$ , $V_b=8mv/s$ .....	<b>43</b>
<b>Figure III.13 :</b> Chronoampérogrammes d'électrodéposition de ZnO dans $[Zn(NO_3)_2]=10^{-2}mM$ , $[KNO_3]=0,1M$ , $pH= 6,8$ $t_{dépôts}=10min$ , <b>(a) -1.1V</b> et <b>(b) -1.3V/ECS</b> sur une électrode de carbone vitreux $T=70^\circ C$ .....	<b>44</b>
<b>Figure III.14:</b> Images MEB des dépôts de ZnO réalisés sur le carbone vitreux <b>(a)-1,1V</b> et <b>(b)-1,3V/ECS</b> pour une durée de 10min, <b>(c)</b> le spectre EDS de dépôt de ZnO obtenue à -1.1V pendant 10 min.....	<b>45</b>
<b>Figure III.15:</b> Diffractogramme de rayon X des couches ZnO en fonction de potentiel: <b>(a)-1,1V</b> et <b>(b) -1,3V</b> .....	<b>46</b>

**Figure III-16 (a) :** voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat en carbone vitreux(CV) nue dans la solution tampon phosphate, pH=6,8 en absence de acide urique ;(b) : en présence de acide urique 2mM ; (c) : électrode modifié ZnO/CV( $E=-1,1V$ ,  $t=10min$ ,  $T=70^{\circ}C$ ) dans 2mM acide urique,  $v=8mv/s$ .....47

**Figure III.17 :** Voltampérogrammes d'oxydation de acide urique [ $Au$ ]=5mM, pH=6,8) sur le film ZnO/CV obtenus :(a) -1,1V et (b) -1,3 V à différents temps de dépôt,  $V_b = 8Mv/s$ .....48

**Figure III.18 (a) :** Voltampérogramme de l'oxydation d'acide urique à différentes concentrations, sur le film ZnO/CV déposé à [ $E=-1,1V$ ,  $t=10min$ ,  $T=70^{\circ}C$ ,  $PH=6, 8$ ,  $V=8mv/s$ ], (b) : variation du courant des pics cathodique en fonction de la concentration de acide urique.....49

**Figure III.19 (c):** Voltampérogrammes d'oxydation de acide urique sur le film ZnO/CV déposé à [ $E=-1,3V$ ,  $T=70^{\circ}C$ ,  $pH=6,8$ ] à différentes concentrations en [AU],  $V_b=8mV/s$ , (d) : variation de courant des pics cathodique en fonction de la concentration de l'acide urique.....49

**Figure III.20 (a):**voltamogrammes cycliques obtenus dans une solution tamponnée de phosphate  $0,1mol.L^{-1}$  PH=6,8 contenant 5mM de acide urique sur l'électrode de carbone vitreux modifié par ZnO, ( $E=-1,1V, t=10min$ ) à différentes vitesse de balayage ,(b) :Evolution de la densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation de l'acide urique sur le film de ZnO/CV et (c) :variation de la tension des pics cathodique en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation de l'acide urique sur le film ZnO/CV.....51

**Figure III.21 (a) :**Voltamogrammes cycliques obtenus dans une solution tamponnée de phosphate  $0,1mol.L^{-1}$  pH=6,8 contenant 3mM de l'acide urique sur l'électrode de carbone vitreux modifié par ZnO, ( $E=-1,3V, t=10min$ ) à différentes vitesse de balayage ,(c)Evolution de la densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation de l'acide urique sur le film ZnO/CV( $E=-1,3V, t=10min$ ), (b)variation de la tension des pics cathodiques en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation de l'acide urique sur le film ZnO/CV....52

**Figure III.22 :** Chronoampérogrammes de l'oxydation de acide urique à différents concentration pendant 5min sur le film ZnO/CV élaboré dans [ $Zn(NO_3)_2$ ]= $10^{-2}mM$ + [ $KNO_3$ ]= $0,1M$  sur une électrode de carbone vitreux  $E_{appliqué}=-1,1VmV/ECS$ . (a) courbe de Cottrell tracée à partir des Chronoampérogrammes de l'oxydation d'acide urique à différentes concentrations.....54

**Figure III.23 :** Chronoampérogrammes de l'oxydation de acide urique à différents concentration pendant 5min sur le film ZnO/CV élaboré dans [ $Zn(NO_3)_2$ ]= $10^{-2}mM$ + [ $KNO_3$ ]= $0,1M$  sur une électrode de carbone vitreux  $E_{appliqué}=-1,3mV/ECS$ . (a) courbe de

*cottrell tracée à partir des Chronoampérogrammes de l'oxydation d'acide urique à différentes concentrations.....54*

**Figure III.24** : *voltampérogramme cyclique de acide urique sur le film ZnO/CV élaboré dans  $[Zn(NO_3)_2]=10^{-2}$  +  $[KNO_3]=0,1M$  pH=6,8,  $t_{dépo}=10min$ ,  $T=70^{\circ}C$  sur une électrode en carbone vitreux .....56*

<b>Introduction Générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur L'oxyde de zinc.....	3
I.1. Les propriétés du ZnO .....	3
I.1.1. Propriétés structurales .....	3
I.1.2. Propriétés optiques et luminescence .....	4
I.1.3. Propriétés électriques .....	5
I.1.4. Propriétés chimiques et catalytiques .....	5
I.2. Définition d'une couche mince .....	6
I.2.1. Techniques de dépôt des couches minces .....	6
I.2.1.1. La méthode de déposition électrochimique.....	7
I.3- Généralité sur les semi-conducteurs .....	10
I.3.1- Définition d'un semi-conducteur .....	10
I.3.2- L'électrochimie des semi-conducteurs .....	10
I.4- Applications de l'oxyde de zinc .....	10
I.4.1 - Utilisation de poudres de ZnO .....	10
I.4.2- Utilisation en couche mince.....	11
I.5- Généralités sur les éléments à analyser : l'eau oxygénée et l'acide urique.....	11
I.5.1- Le peroxyde d'hydrogène et leur application .....	11
I.5.2- L'acide urique .....	12
I.5.2.1- Mécanisme d'oxydation de l'acide urique .....	13
I.5.2.2- Détection électrochimique de l'acide urique.....	13
I.6- Capteurs.....	13
I.6.1. Définition .....	13
I.6.2. Qualités d'un capteur .....	13

## Chapitre II

### CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Conditions expérimentales .....	15
II.1.1- Cellule électrochimique.....	15
II.1.2- Les électrodes .....	16
II.1.2.1- Electrode de travail.....	16

II.1.2.2- Electrode de référence.....	17
II.1.2. 3- Electrode auxiliaire (contre électrode).....	17
II.1.3- Milieu électrolytique.....	17
II.1.3.2- Préparation des solutions.....	18
II.1.3.2.1-Milieus d'électrodéposition de ZnO.....	18
II.1.3.2.2- Milieux de détection.....	18
II.1.3.2.2-1.Solution des tests de réduction de l'eau oxygénée.....	18
II.1.3.2.2-2. Solution des tests d'oxydation de l'acide Urique... ..	18
. II.1.4-Le montage.....	18
II.2-Techniques électrochimiques d'élaboration des couches minces.....	19
II.2.1-Voltampérométrie cyclique.....	19
II.2.3- Chronomperométrie.....	21
II.2.4- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	22
II.3- Méthodes de caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc.....	23
II. 3.1- Diffraction des rayons X.....	23
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	25

### **CHAPITRE III**

#### **RESULTATS ET DISCUSSION**

III.1.Modification d'une électrode verre-ITO par un film de ZnO et Application à la réduction de l'eau oxygénée.....	28
III.1.1 Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc.....	28
III.1.1.1 Etude par voltampérométrie cyclique.....	28
III.1.1.2 Caractérisation des dépôts : influence du potentiel de dépôt.....	29
III.1.1.2.1 Caractérisation morphologique.....	29
III.1.1.2.2 Caractérisation structurale.....	30
III.1.2 Comportement électrocatalytique de l'électrode verre-ITO modifié et non modifié par un film ZnO vis-à-vis de la réduction de l'eau oxygénée.....	31

III.1.3 Optimisation des paramètres de déposition du film de ZnO pour l'application à la réduction de l'eau oxygénée.....	32
III.1.3.1 Influence du potentiel et du temps sur l'eau oxygénée .....	32
III.1.4 Influence de la concentration de l'eau oxygénée sur l'activité électrocatalytique de l'électrode verre-ITO modifié par un film de ZnO.....	35
III.1.5 Détection chronoampérométrique de l'eau oxygénée.....	36
III.1.6 Effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique.....	38
III.1.7 La reproductibilité et la stabilité électrocatalytique de l'eau oxygénée sur ZnO/verre-ITO.....	39
III.1.8 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	40
III.2 Modification d'une électrode de carbone vitreux par un film de ZnO et application à l'oxydation de l'acide urique.....	42
II.2.1 Etude par voltampérométrie cyclique sur le carbone vitreux .....	43
III.2.2. Elaboration du dépôt d'oxyde de zinc ZnO sur l'électrode de carbone vitreux par la méthode chronomperométrie.....	43
III.2.2.1 Caractérisation morphologique.....	44
III.2.2.2 Caractérisation structurale.....	45
III.2.3. Comportement électrocatalytique de l'électrode de carbone vitreux non modifiée et modifier par un film de ZnO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique.....	46
III-2.4. Influence du temps d'électrodéposition de ZnO sur l'oxydation d'acide urique .....	48
III.2.5 Influence de la concentration en acide urique sur l'activité électrocatalytique de l'électrode du carbone vitreux modifié par un film ZnO .....	49
III.2.6 Effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique.....	50
III.2.7 Détection chrono ampérométrique de l'acide urique.....	53
III.2.8 La stabilité de la réponse électrocatalytique du l'acide urique sur le carbone vitreux modifié par ZnO.....	55
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>57</b>

## Références bibliographique

### **INTRODUCTION GENERALE**

Les oxydes semi-conducteurs en couches minces se répandent de plus en plus de par le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent et la possibilité d'utiliser des matériaux en dimensions nanométriques dont l'intérêt majeur réside dans la modification de leurs propriétés d'origine par des effets de confinement quantique. Dans ce contexte, une recherche vaste a été développée pour l'utilisation de semi-conducteurs de taille nanométrique, sous forme de couches minces.

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration des couches minces de ZnO, on peut citer la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces méthodes sont les plus utilisées et sont très au point, mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins onéreuses et plus accessibles, notamment l'électrodéposition et la synthèse sol-gel.

La synthèse par voie électrochimique a été choisie pour notre étude, car elle est peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et conduit à la formation de matériaux de haute qualité. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation.

A l'avant garde de ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde semi-conducteur de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitonique de 60 meV. Ces caractéristiques lui procurent des propriétés physico-chimiques intéressantes à l'échelle nanométrique et en font un candidat idéal pour des applications dans divers domaines, comme la catalyse, les cellules photovoltaïques, détecteurs de gaz etc.

L'objectif de ce travail est d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc sur deux substrats (verre-ITO (verre-oxyde d'indium dopé à l'étain) et le carbone vitreux) par voie électrochimique, en vue de réaliser des capteurs chimiques pour la réduction de l'eau oxygénée et l'oxydation de l'acide urique.

Ce Manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc et les techniques classiques utilisées pour le synthétiser en couches minces. Les différentes applications de ce matériau sont citées en se focalisant sur son rôle en électrocatalyse.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode d'élaboration des couches minces ZnO (voltampérométrie, chronoampérométrie) et à la description des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail (MEB, DRX).

Le troisième chapitre comporte les résultats obtenus est subdivisé en deux parties : La première partie est consacrée à l'élaboration des couches minces de ZnO sur le verre-ITO en milieu nitrate, l'activité électro catalytiques des couches vis-à-vis de la réduction de l'eau oxygénée a été étudié. La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'activité électrocatalytique d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de ZnO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide urique.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

## I. Généralités sur L'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de la famille des oxydes transparents conducteurs, très abondant sur terre, ses composants sont non toxiques stables dans un plasma d'hydrogène [1], grande stabilité thermique [2], avec un grand facteur électromécanique d'accouplement et un bas constant diélectrique. L'oxyde de zinc diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [3]. Il a été étudié dans les années 70, le premier film de ZnO a été réalisé par pulvérisation en 1965.

Dans ce qui suit, nous allons évoquer de façon succincte quelques-unes des propriétés qui font de l'oxyde de zinc un matériau d'une grande richesse tant par l'originalité de ces propriétés physiques que par les domaines d'exploitation dans lesquels il joue un rôle irremplaçable.

### I.1. Les propriétés du ZnO :

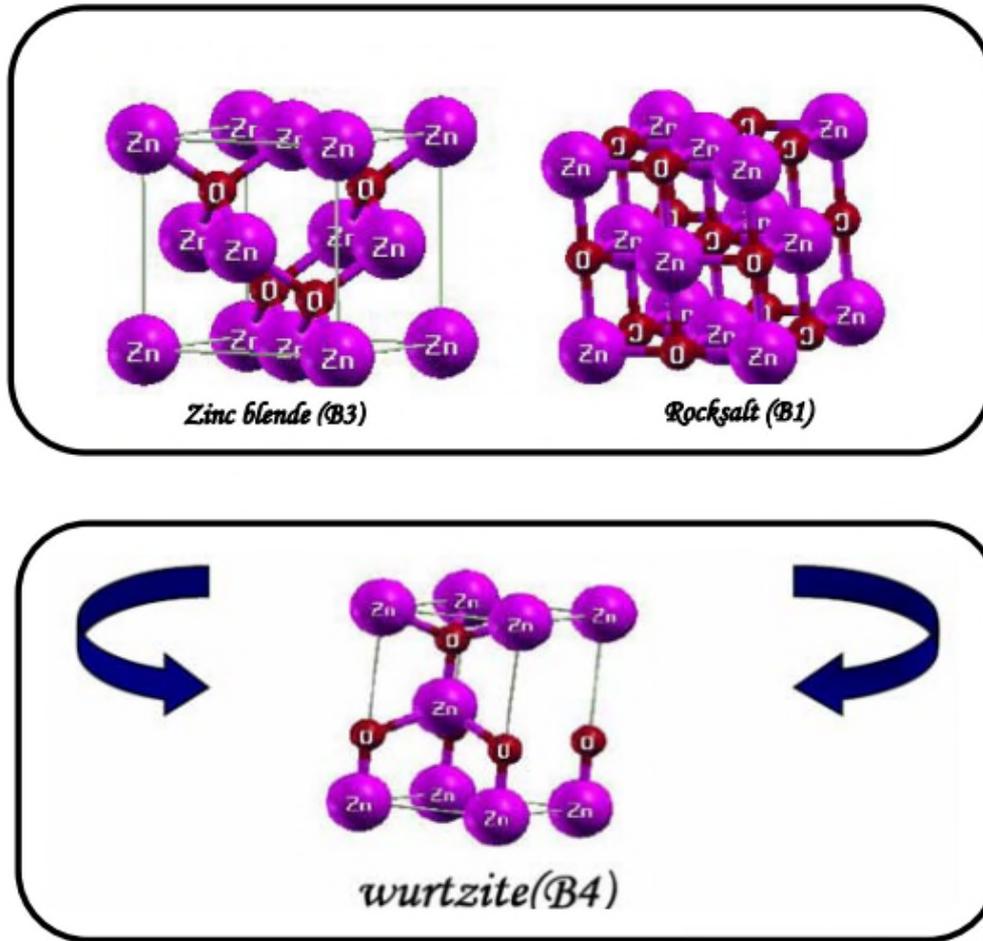
#### I.1.1. Propriétés structurales :

ZnO est connu sous trois formes cristallographiques: la forme cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (würtzite) [4-5]. La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, zincite, avec une structure de type würtzite, appartenant à la classe 6mm [5]. Cette structure est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c.

Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (**Figure I.1**). La maille élémentaire comprend deux côtés  $a = b = 3,25 \text{ \AA}$  séparés par un angle de  $120^\circ$  et  $c = 5,12 \text{ \AA}$ . L'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b [6]. Les coordonnées du premier atome de la base sont (0 0 0), et celles du deuxième atome sont ( $2/3 \ 1/3 \ 1/2$ ). Cela signifie que, selon l'axe c, les atomes s'empilent "tous les  $1/2 c$ ". La structure würtzite contient deux atomes de zinc par maille.

Les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquent que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [7], laissant des espaces vides de rayon  $0,95 \text{ \AA}$ . Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de

semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [8].



*Figure I-1 : Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc.*

### I.1.2. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [9]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [10, 11]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [12,13]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la Classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs,

différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm).

### I.1 .3. Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc est un excellent semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [14, 15]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [16]. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV [17].

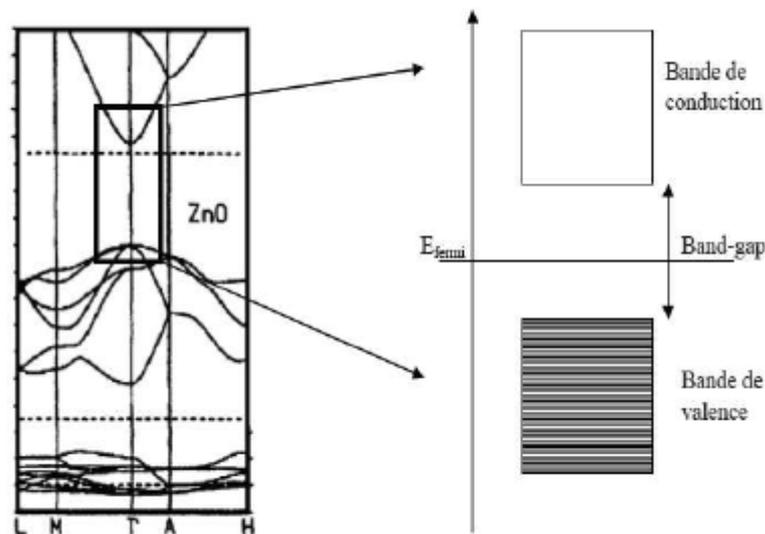


Figure I-2 : Diagramme électronique de ZnO

### I.1.4. Propriétés chimiques et catalytiques :

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) [18,19]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [20], ou encore l'oxydation des phénols [21]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [22].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau

poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $Zn(OH_2)$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $NH_3$  et  $Zn(OH_2)$  par activation ultrasonique en milieu aqueux [23].

## **I.2. Définition d'une couche mince :**

La couche mince est une pellicule fine d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé substrat dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du  $\mu m$ , ce qui confère à la couche son caractère quasi bidimensionnel, cela entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident qu'à chaque épaisseur plus faible, cet effet de bidimensionnelle sera plus important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [24].

### **I.2.1. Techniques de dépôt des couches minces**

Les propriétés physiques des TCOs ne dépendent pas uniquement de leur composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour leur préparation. Les couches minces d'oxyde sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ces matériaux.

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (**Figure I. 3**).

Parmi ces méthodes on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) « Chemical VaporDeposition»[25], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) « Physical VaporDeposition » [26], l'ablation laser [27] et la pulvérisation cathodique[28]. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel [29], la méthode électrochimique[30], et enfin le procédé de spray pyrolyses [31].

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons essentiellement à l'électrodéposition par voie électrochimique et plus particulièrement à l'électro-réduction cathodique comme moyen de préparation de films de ZnO. Cette voie de synthèse a été décrite pour la première fois en 1996 par Izaki et Omi[32,33] et par peulon et lincot[30].

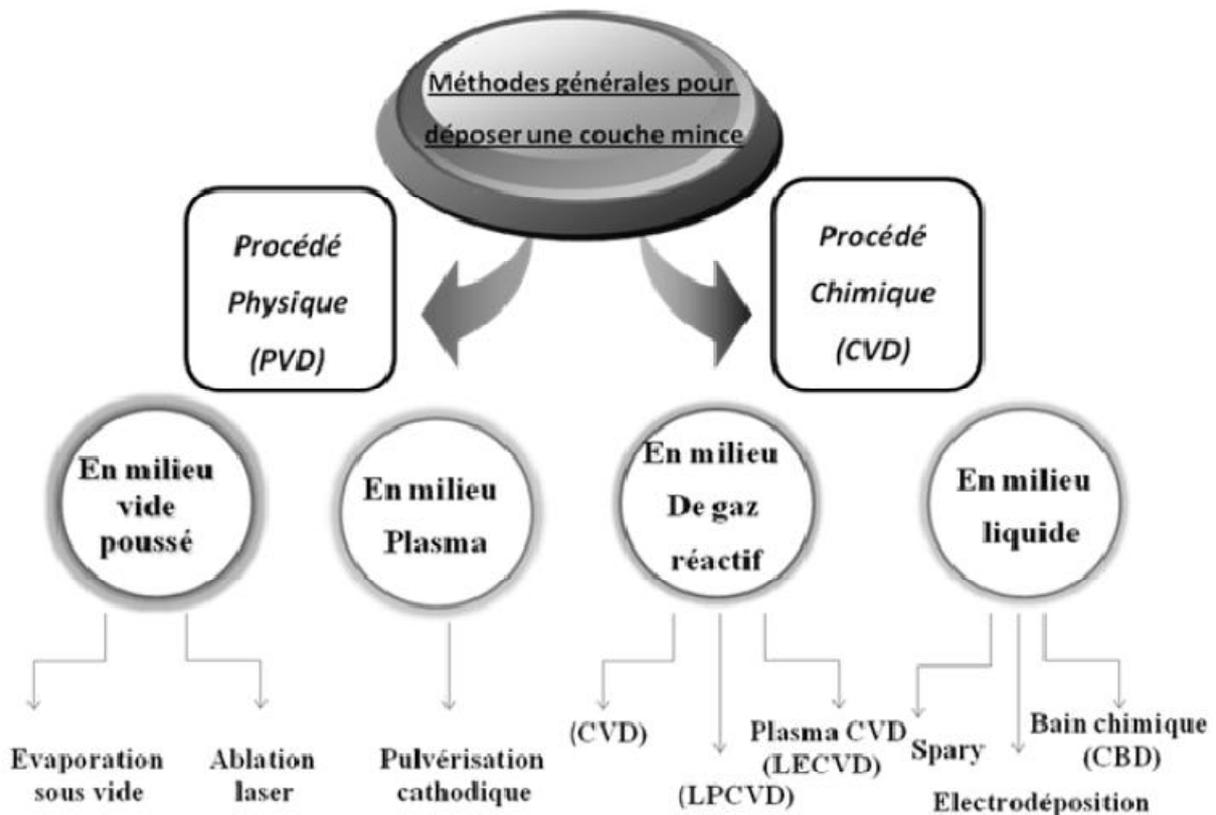
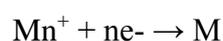


Figure I-3:Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

### I.2.1.1.La méthode de déposition électrochimique

Le but d'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui déclenché par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (l'électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baignent les ions métalliques  $M^{n+}$  de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode ou l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



Le potentiel d'équilibre est donné par la relation de de Nernst [34]:

$$E_{(M^{n+}/M)} = E_{(M^{n+}/M)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(M^{n+}/M)$$

Avec :

Équilibre E : potentiel électrochimique du système.

$E_0$  : potentiel standard du couple  $M^{n+}/M$  dans les conditions standard, c'est-à-dire à  $pH = 0$ ,  $T = 25^\circ C$  et pression 1 atmosphère.

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

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

F : constante de Faraday ( $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$[M^{n+}]$ : concentration des ions  $M^{n+}$

$[M]$ : concentration du métal

Grâce à ces équations, il est possible de déterminer les domaines de stabilité des espèces métalliques en solution.

### ➤ Paramètre influençant le processus d'électrodéposition :

Plusieurs paramètres influent sur les propriétés des couches élaborées par voie électrochimique, ces paramètres sont :

#### **a-Température :**

L'augmentation de la température agit en abaissant particulièrement les surtensions et en agissant directement sur la vitesse de formation des cristaux .Elle permet aussi la préparation des solutions plus concentrées en augmentant la solubilité des sels [35].

#### **b- pH :**

Le pH exprime l'activité de la concentration des ions  $H^+$  en solution aqueuse il influe sensiblement sur l'aspect des dépôts. Le choix du pH se fait avec précision et pour s'attendre à des dépôts avec des propriétés physiques et mécaniques optimales [36].

#### **c-Tension d'électrolyse :**

On appelle tension de décomposition de l'électrolyte la tension à laquelle on observe un courant appréciable. L'élévation de la tension, fait augmenter la densité du courant, par conséquent la vitesse de la réaction électrochimique augmente et favorise des dépôts fins.

Voici quelque facteur favorisant l'augmentation de la tension :

- Une forte intensité de courant ;

- Une faible concentration de l'espèce électro-activée ;
- Une température peu élevée ;
- Une absence ou une agitation faible [37].

### ***d-Densité du courant***

La densité du courant  $i$  ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) étant le rapport entre l'intensité du courant (A) et la surface de l'électrode immergée dans l'électrolyte en ( $\text{cm}^2$ ).

Les densités de courant assez élevées favorisent des dépôts à structure fine. Cependant, à de très hautes densités, on obtient des dépôts poreux et spongieux, souvent peu adhérents à la cathode et peuvent être parfois pulvérulent [38].

### ***e-Agitation***

L'agitation du bain électrolytique agit comme facteur facilitant la diffusion des ions et s'oppose donc à l'épaississement de la couche de diffusion [36].

### ***f-Etat de surface de substrat :***

Le traitement de surface à recouvrir est extrêmement important, il faut donc éviter toute interposition de substance étrangères, graisse, dépôt d'impureté, salissure, oxydes..., il est indispensable de choisir judicieusement les conditions opératoires, afin de favoriser au maximum le contact direct entre les atomes du réseau du substrat et ceux du métal à déposer [35].

### ***i-Temps d'électrolyse***

Le temps d'électrolyse a une relation directe avec la qualité du dépôt, selon la loi de FARADAY :

$$m_{th} = \frac{I \cdot t \cdot M}{nF}$$

Avec :

I : intensité de courant appliquée (A)

t : temps d'électrolyse (s)

M : masse atomique du métal (g)

n : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday = 96500 C

$m_{th}$  : masse théorique de dépôt (g)

« I » Influence aussi sur le rendement cathodique dans l'électrodéposition des métaux [39].

### **I.3- Généralité sur les semi-conducteurs :**

#### **I.3.1- Définition d'un semi-conducteur :**

Le semi-conducteur est un matériau qui peut se trouver à l'état solide ou à l'état liquide, qui conduit de l'électricité à haute température, moins aisément qu'un métal conducteur.

A température ambiante, les semi-conducteurs purs se comportent comme des isolants à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux [40].

#### **I.3.2- L'électrochimie des semi-conducteurs :**

La naissance de l'électrochimie des semi-conducteurs en tant que nouvelle branche de l'électrochimie est due à deux principaux facteurs; premièrement, le nombre de réactions électrochimiques intervenant à la surface de contact électrolyte-électrode s'effectuent, de fait, sur une surface présentant des propriétés semi-conductrices avec toutes les particularités inhérentes aux matériaux de ces genres. La mise en évidence du mécanisme de ces réactions et la conduite de ces processus ne deviennent possible qu'à condition d'une étude électrochimique des semi-conducteurs. Deuxièmement, dans la technique même de fabrication de matériaux semi-conducteurs utilisés dans les appareils radiotechniques et les piles solaires...etc., un rôle important qui revient à des phénomènes électrochimiques de par leur nature. On notera notamment l'attaque chimique et l'attaque anodique des semi-conducteurs, la déposition de minces couche de métal sur la surface des semi-conducteurs.

### **I.4- Applications de l'oxyde de zinc :**

#### **I.4.1 - Utilisation de poudres de ZnO :**

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons

ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [41]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques, l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [42].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

#### **I.4.2- Utilisation en couche mince:**

L'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications, grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [43]. En raison de leurs propriétés optoélectroniques les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme électrodes transparentes dans des cellules solaires et dans des dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage émettant de la lumière.

Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [44], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [45]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [46].

### **I.5- Généralités sur les éléments à analyser : l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) et l'acide urique**

#### **I.5.1- Le peroxyde d'hydrogène et leur application :**

Le peroxyde d'hydrogène est un liquide incolore avec un goût amer et il est très soluble dans l'eau. Il a été découvert en 1818 par le chimiste français Louis-Jacques Thénard. Ce dernier a inventé le fameux terme « eau oxygénée » pour exprimer sa conviction que c'était de l'oxygène dilué dans l'eau.

La forte électronégativité des deux atomes d'oxygène rend du peroxyde d'hydrogène un agent oxydant puissant. Quand il se décompose, le peroxyde d'hydrogène forme de l'eau et libère de l'oxygène, ce qui le rend respectueux de l'environnement, car c'est un oxydant propre.

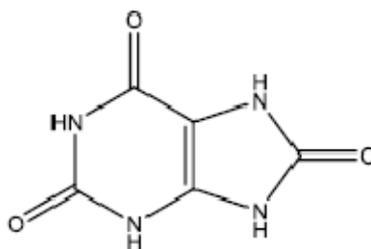
Le peroxyde d'hydrogène est doté de plusieurs caractéristiques qui rendent son utilisation très rentable dans divers domaines d'application. Son action oxydante est utilisée pour la fabrication de composés chimiques, la préparation d'autres oxydants ainsi que la destruction de polluants et de substances toxiques. Il dispose également de propriétés désinfectantes et antiseptiques exceptionnelles. Parmi les principales applications du peroxyde d'hydrogène, on cite :

La fabrication de produits chimiques : le peroxyde d'hydrogène est utilisé en chimie minérale pour produire les persels (perborate, percarbonate, etc.), ainsi que le chlorite de sodium et le dioxyde de chlore. Aussi, il est utilisé dans de nombreuses applications de chimie organique telles que la fabrication d'hydrate d'hydrazine, d'hydroquinone, de produits époxy (huiles, latex), de peroxydes organiques, d'acide peracétique, de dérivés de soufre, etc.

Et aussi utilisé pour le traitement des déchets environnementaux, il est particulièrement adapté pour la désulfatation et la désodorisation des eaux usées urbaines [47].

### I.5.2- L'acide urique:

L'acide urique est un antioxydant hydrosoluble dont la formule chimique est  $C_5H_4O_3N_4$  [48]. Il est sous forme d'une poudre cristalline blanche. Elle est quasiment insoluble dans l'eau, et aussi dans les alcools mais elle a une petite affinité avec l'eau bidistillée [49].



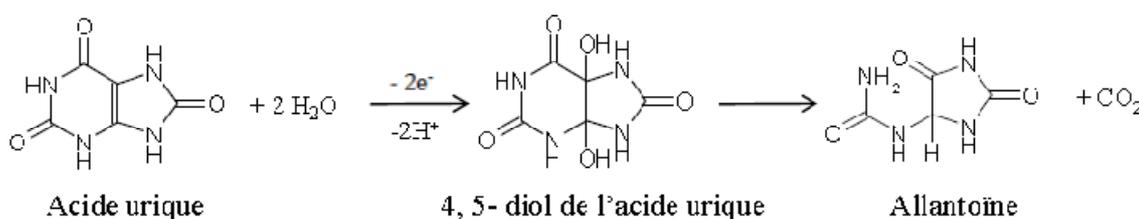
**Figure I-4 :** Structure chimique de la molécule d'acide urique

Il est maintenant établi que l'acide urique est un réducteur puissant des radicaux libres. En 1981, Ames et al ont montré que l'acide urique réduit les radicaux peroxydes [50], hydroxyle, du monoxyde et du dioxyde d'azote [51]. L'acide urique est également un neutralisant puissant de l'ozone, de l'oxygène, de l'acide hypochloreux.

### I.5.2.1- Mécanisme d'oxydation de l'acide urique

Fichter et Kern [52], utilisant une électrode d'oxydes de plomb, sont parmi les premiers ayant montré que l'oxydation de l'acide urique est biélectronique et irréversible et que les produits d'oxydation dépendent du milieu d'étude (allantoïne en milieu neutre et urée en milieu acide).

En 1965, Struck et Elving ont proposé un mécanisme d'oxydation de l'acide urique sur électrode en graphite pyrolytique (**Figure I.5**) [53].



**Figure I.5.** Mécanisme d'oxydation de l'acide urique en milieu neutre sur une électrode en graphite pyrolytique.

### I.5.2.2- Détection électrochimique de l'acide urique

Des taux élevés d'acide urique dans les urines et dans le sang sont les symptômes de plusieurs maladies comme la goutte, et le syndrome de Lesch-Nylan [54,55]. Par ailleurs, l'acide urique est impliqué dans les mécanismes du stress oxydant mais son rôle reste encore mal défini. L'importance médicale de cette molécule a induit le développement de méthodes simples et rapides de détection de l'AU. Parmi celles-ci, les plus utilisées sont les techniques colorimétriques, enzymatiques et électrochimiques. Ces dernières sont plus rapides, plus sélectives (mise en place d'électrodes modifiées) et moins coûteuses [56, 57].

## I.6- Capteurs

### I.6.1. Définition

Un capteur est un dispositif électronique qui sert à transformer une grandeur physique, chimique, biologique en un signal électrique exploitable [58].

### I.6.2. Qualités d'un capteur

Les qualités d'un capteur par rapport à la nature de la grandeur mesurée et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant leur résolution, leur fidélité, leur sensibilité et leur sélectivité [59]:

➤ **Résolution**

Plus petit incrément de la valeur mesurée qui puisse être significativement mesuré par le capteur.

➤ **Reproductibilité**

Ce paramètre est probablement le plus important. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.

➤ **Sensibilité**

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer.

➤ **Sélectivité**

C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé.

➤ **Limite de détection**

C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée.

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des substrats, des dispositifs et des différentes techniques utilisées dans la conduite de nos expériences, à savoir l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur un substrat en verre-ITO et le carbone vitreux.

Les méthodes électrochimiques utilisées pour la réduction et l'oxydation des composés sont également décrites.

## II.1- Conditions expérimentales

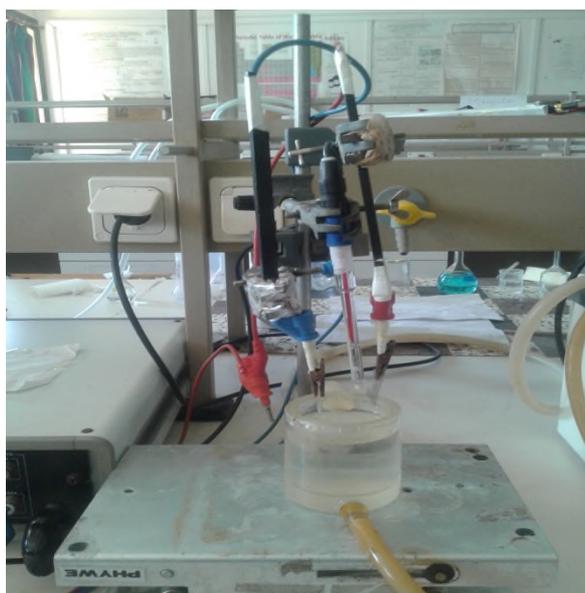
On commencera par présenter le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos couches : la cellule électrochimique, les électrodes, les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse et le montage électrochimique.

On donnera ensuite un aperçu sur les différentes techniques de caractérisation de nos échantillons à savoir : la technique électrochimique, structurale, optique et morphologique.

### II.1.1- Cellule électrochimique

L'électrodéposition de l'oxyde de zinc (ZnO) est réalisée dans une cellule en verre à double parois pour la circulation d'eau ce qui nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté.

La cellule contient une solution dite électrolyte et trois électrodes ; l'électrode de travail (ET) qui représente le substrat, l'électrode de référence (ER) au calomel saturé, électrodes auxiliaire ou la contre électrode (CE) en platine.



*Figure II.1: Cellule électrochimique*

## II.1.2- Les électrodes

### II.1.2.1- Electrode de travail

Dans notre travail nous avons utilisé deux types de substrat comme électrode de travail. Chaque électrode de travail subit un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Ce type d'électrode est le siège des réactions électrochimiques.

- *Substrat verre-ITO*

L'oxyde d'indium-étain (ou oxyde d'indium dopé à l'étain ou ITO pour l'appellation anglaise: (indium tin oxide) est un mélange d'oxyde d'indium (III) ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde d'étain(IV) ( $\text{SnO}_2$ ), dans la proportion massique typique de 90% du premier et 10% du seconde.

C'est un oxyde transparent communément utilisé sur substrat de verre dans divers dispositifs de l'optoélectronique. C'est un semi-conducteur de type n qui a une faible résistivité et d'une surface égale à  $1\text{cm}^2$ . Quant à ses propriétés optiques, il a un large gap (3.5- 4.3 eV) et présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infra rouge. Les lames de verre-ITO sont d'abord plongées dans un bain de savon TDF4 dilué à 2 % dans de l'eau distillée et soumises aux ultrasons durant 30 min puis dans l'eau distillé.



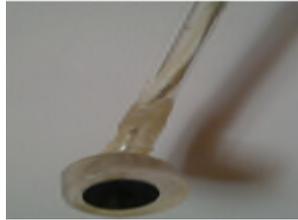
*Figure II-2 : Electrode en verre-ITO*

➤ **Substrat en carbone vitreux:**

L'électrode de travail en carbone vitreux d'une surface égale à  $0.7\text{ cm}^2$  est constituée d'un barreau de carbone vitreux de 3mm de diamètre enrobé dans une résine, ne laissant apparaître que la section qui constitue l'électrode. L'autre partie du cylindre est placée dans une bague en laiton reliée à fil électrique protégé par un tube en verre (**Figure II-3**).

Concernant son nettoyage, le polissage est réalisé à l'aide d'une coton tige imbibée, d'une solution diluée d'acide chlorhydrique puis rincées abondamment avec l'eau distillée

avant d'être séchée. Le polissage doit être effectué avec beaucoup de soin et toujours selon le même protocole.



*Figure II-3 : Electrode du carbone vitreux*

### **II.1.2.2- Electrode de référence**

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposée entre deux électrodes. L'électrode de référence employée est une électrode au calomel à KCL saturée (ECS) et son potentiel est constant et vaut 0,2445V par rapport l'électrode normale à hydrogène (ENH) à 25C°.

L'électrode de référence est placée très près de l'électrode de travail afin de diminuer les erreurs de mesure, surtout dues aux chutes ohmiques.

### **II.1.2. 3- Electrode auxiliaire (contre électrode)**

La contre électrode est constitué d'une plaque en platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans le montage à trois électrodes, pour assurer un dépôt sur l'électrode de travail.

Afin de réaliser les dépôts de ZnO (couche minces), ces trois électrodes sont plongées dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. La température de l'électrolyte est maintenue constante  $T=70^{\circ}\text{C}$  pendant l'électrodéposition à l'aide d'un bain thermostaté.

### **II.1.3- Milieu électrolytique**

Les solutions utilisées dans notre étude sont préparées en utilisant une eau distillée préparées au laboratoire à l'aide d'un distillateur ; son pH est 6,5 mesuré par un pH-mètre.

### II.1.3.1- Réactifs utilisés

- Zinc nitrate hexahydrate ( $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ) 99%
- Potassium nitrate cristallisé, pur (0.1M) 99%
- Eau oxygénée 30V stabilisée
- Chlorure de potassium KCL (0.1 M) 99.5-100.5%
- Dihydrogène-phosphate de potassium  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0.1 M) à 99%
- Hydrogène- phosphate de dipotassium  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (0.1M) à 99%
- Acide urique 99%

### II.1.3.2- Préparation des solutions

#### II.1.3.2.1-Milieus d'électrodéposition de ZnO

L'électrodéposition des couches minces d'oxyde de zinc sur le substrat verre-ITO et le carbone vitreux réalisée dans une solution aqueuse contenant  $5.10^{-3} \text{M}$  et  $10^{-2} \text{M}$  de zinc nitrate hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) et 0.1M de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) respectivement.

#### II.1.3.2.2- Milieux de détection

##### II.1.3.2.2-1.Solution des tests de réduction de l'eau oxygénée

La solution de l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est préparée à partir d'une solution tampon qui est constitué d'un sel de dihydrogène-phosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 0.1M et d'hydrogénophosphate de dipotassium ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) 0.1M, dont le pH=7 pour ajuster le pH de l'eau oxygénée.

##### II.1.3.2.2-2. Solution des tests d'oxydation de l'acide Urique

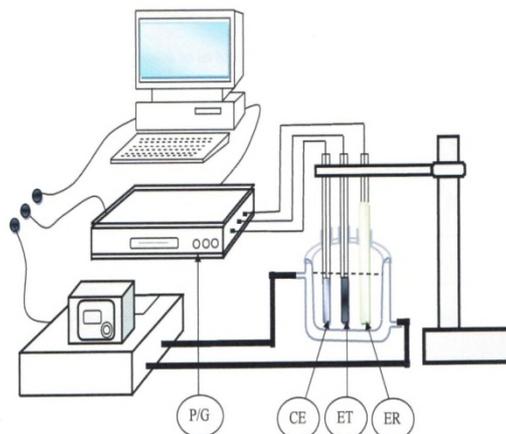
La solution de l'acide urique est préparée à partir d'une solution tampon qui est constitué d'un sel de dihydrogène-phosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 0.1M et d'hydrogénophosphate de dipotassium ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) 0.1M, dont le pH=7 pour ajuster le pH de l'acide urique.

### II.1.4-Le montage

Le montage utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc ainsi que leurs études électrochimiques est représenté sur la figure ci-dessous.

Il s'agit d'un montage typique à trois électrode contrôlé par un potentiostat /Galvanostat permettant selon la fonction qui lui est assignée, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction de temps (vitesse de balayage).

Les électrodes de travail (ET) de référence (ER) et auxiliaire (CE) sont reliées au Potentiostat /Galvanostat avec les pinces métallique et des fils électriques. Le tout est gouverné par micro-ordinateur grâce au logiciel d'application « Volta Master ».



*Figure II-4 : Montage et schémas globale de l'installation*

## II.2-Techniques électrochimiques d'élaboration des couches minces

Les méthodes électrochimiques utilisées pour le dépôt des couches minces d'oxydes de zinc sur verre-ITO et le carbone vitreux sont la voltampérométrie cyclique, la chronopotentiométrie et la chronomperométrie.

La voltampérométrie cyclique est aussi utilisée dans les tests d'électro-réduction de l'eau oxygénée et l'électro-oxydation de l'acide urique sur les couches d'oxydes de zinc.

### II.2.1-Voltampérométrie cyclique

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée.

On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte.

Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique est de courant anodique lorsque celui-ci est positif.

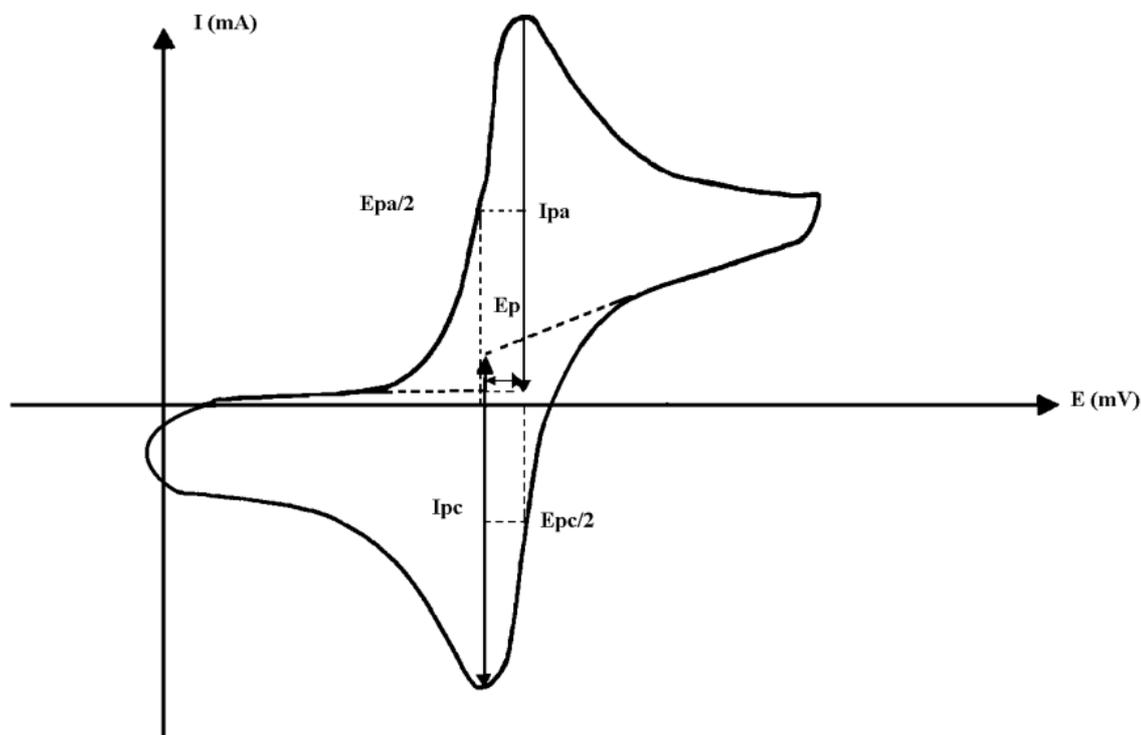
## II.2.2- Principe

En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité ( $i$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ). Le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les qui peuvent réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage.

Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de la surface de l'électrode.

Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction par conséquent, l'information sur le potentiel redox et proportions de composés obtenu alors de la réaction électrochimique. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la **Figure II-5**.



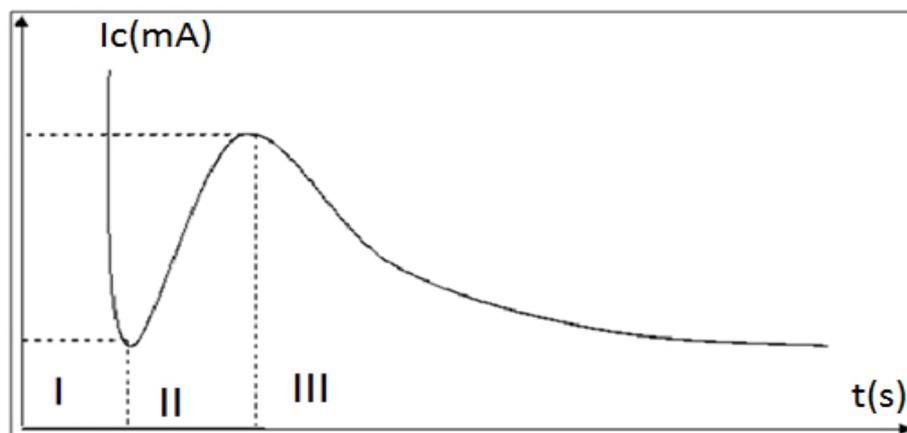
*Figure II-5 : Voltampérogramme cyclique d'un couple redox*

Avec :

- ✓  $i_{pa}, i_{pc}$  : courant de pic anodique et cathodique
- ✓  $E_{pa}, E_{pc}$  : potentiel de pic anodique et cathodique

### II.2.3-Chronomperométrie

La chronomperométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction de temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des méthodes théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis décroissance cristalline.

*Figure II-6 : Schéma théorique de la courbe courant-temps*

Sur la courbe présente, on peut distinguer trois zones principales:

- **Zone I:** Correspond à la décharge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes
- **Zone II:** Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.
- **Zone III:** correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devienne l'étape limite pour la réaction.

### II.2.4- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique fréquemment appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels intervenant à l'interface électrode /solution elle permet de mettre en évidence les réactions élémentaire que peut comporter un processus électrochimique globale suivant leur constante de temps : les processus rapides (transfert de charges) sont observés aux hautes fréquences alors que les phénomènes plus lent tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent aux basses fréquences. Des nombreux travaux ont été réalisés par SIE pour la caractériser le comportement électrochimique de Zinc nitrate hexahydrate dans le cadre de son application comme cathode dans les piles alcalines. Les mesures d'impédance électrochimique effectuée sur ZnO sous forme de couches minces préparées par dépôt électrochimique sur électrode en milieu de synthèse ont fourni des informations sur les paramètres caractéristiques et la cinétique de décharge de ce matériaux afin d'améliorer ses performances [60].

Le principe de cette technique en mode «potentio» consiste à mesurer la réponse en courant d'un système (interface électrode /électrolyte) soumis à potentiel subissant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un potentiel constant  $E_0$ , il est aussi possible d'utiliser le mode «galvano». Dans ce cas, c'est une perturbation sinusoïdale en courant faible d'amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

Le système électrochimique étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps ; un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi-stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde est suffisamment faible pour que la fonction  $I=f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé. Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe –potentiel conduit à une caractérisation complète de l'interface et permet ainsi une comparaison avec un modèle de mécanisme réactionnel [61].

Le signal perturbateur appliqué  $E(t)$  s'écrit :

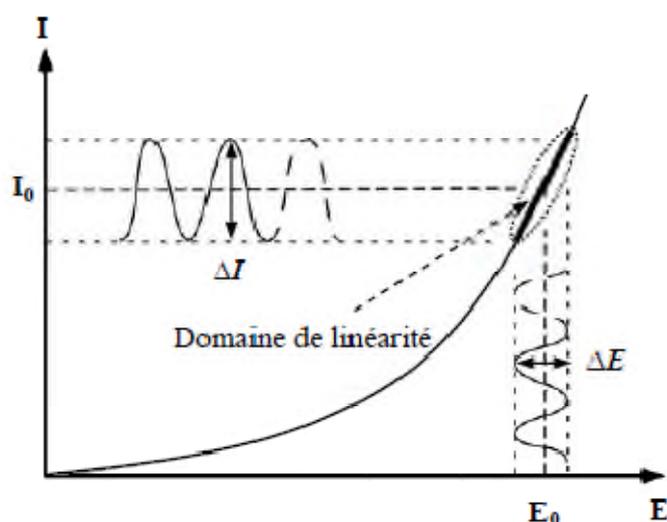
$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{II.1}$$

La réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad \text{II.2}$$

Avec  $\omega$ , la pulsation en ( $\text{rad.S}^{-1}$ ) reliée à la fréquence  $f$  en (Hz) par  $\omega = 2\pi f$  et  $\varphi$  le déphasage

Entre  $I(t)$  et  $E(t)$ .



*Figure II-7 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.*

### II.3- Méthodes de caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc

Pour caractériser les dépôts ZnO on a opté pour deux méthodes : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

#### II. 3.1- Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX), permet d'étudier la structure cristalline de couches minces déposées et d'identifier les nouveaux composés de se former sur le substrat. Elle est la plus ancienne et la plus puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux.

##### II.3.1.1- Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certain cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle formé avec le faisceau direct.

L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'information sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture.



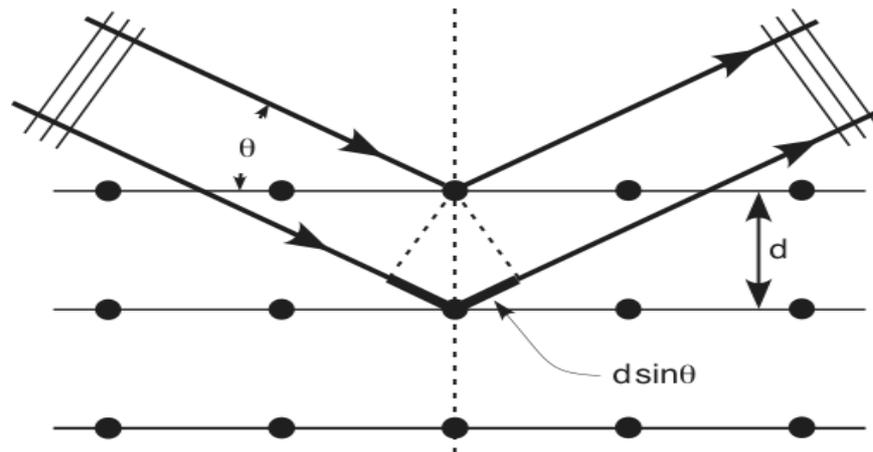
*Figure II-8 : photo de l'appareillage pour la DRX*

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur la loi de :

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda \text{ (II.3)}$$

Avec :

- $\lambda$  : est la longueur d'onde des rayons X utilisés.
- $d$  : la distance entre les plans réticulaire.
- $n$  : l'ordre de diffraction (nombre entier).
- $\theta$ : l'angle du faisceau incident



**Figure II-9:** Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  d'un cristal.

### II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [62].

#### II.3.2.1. Le Principe

Le principe de balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point de la surface de l'électrode. La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface en utilisant un faisceau d'électrons [63].



*Figure II-10: schémas Microscopie électronique à balayage*

---

## Chapitre III

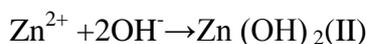
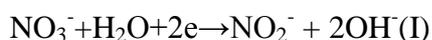
Ce chapitre est subdivisé en deux parties :

- **Partie III.1** : Exposera les résultats de l'électrodéposition de ZnO sur verre- ITO et son application à la réduction de l'eau oxygénée.
  
- **Partie III.2** : Exposera les résultats de l'électrodéposition de ZnO sur le carbone vitreux et son application à l'oxydation de l'acide urique.

### *Partie III.1*

#### *Modification d'une électrode verre-ITO par un film de ZnO et Application à la réduction de l'eau oxygénée.*

Le mécanisme de formation de ZnO par voie électrochimique en milieu nitrate est bien connu [64-65] pour être initié par la réduction des ions nitrate, qui produit des ions hydroxyde, suivie de la précipitation de  $\text{Zn(OH)}_2$ . La conversion de  $\text{Zn(OH)}_2$  en ZnO se produit dans une étape ultime due à l'effet de la température [66,67]. La séquence du dépôt de ZnO peut être résumée par les équations suivantes [68] :



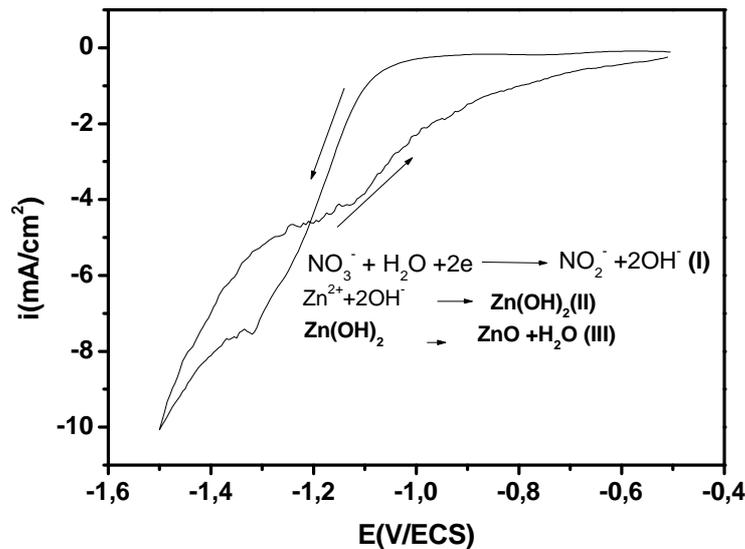
Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus concernant l'élaboration de l'oxyde de zinc sur verre-ITO par voie électrochimique à partir d'un électrolyte contenant ;  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  de  $\text{Zn(NO}_3)_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  et  $0.1\text{M}$  de  $\text{KNO}_3$ , en utilisant différentes techniques électrochimiques comme la chronomperométrie, et la voltampérométrie cyclique, puis nous avons étudié les propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### **III.1.1 Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc**

##### **III.1.1.1 Etude par voltampérométrie cyclique.**

Avant l'élaboration de ZnO par chronomperométrie, nous avons jugé utile de considérer le comportement voltampérométrie du dépôt de ZnO.

Le voltampérogramme cyclique (**Figure III-1**) réalisé sur un substrat verre-ITO, montre qu'il y a un courant significatif à partir de  $-0.9\text{V/ECS}$ . Au-delà d'un potentiel de  $-1.2\text{V/ECS}$ , on observe une augmentation de la densité de courant qui correspond à la réduction du nitrate et à la formation de ZnO, ce qui signifie que le substrat en verre-ITO est très actif. Ceci nous indique que le ZnO peut être déposé à des potentiels faibles.



**Figure III.1 :** Voltammogrammes cyclique réalisée sur le substrat verre-ITO en milieu ;  $[Zn(NO_3)_2]=5mM$ ,  $[KNO_3]=0.1M$   $pH=6.8$ ,  $T=70^\circ C$ ,  $V_b=8mV/s$ .

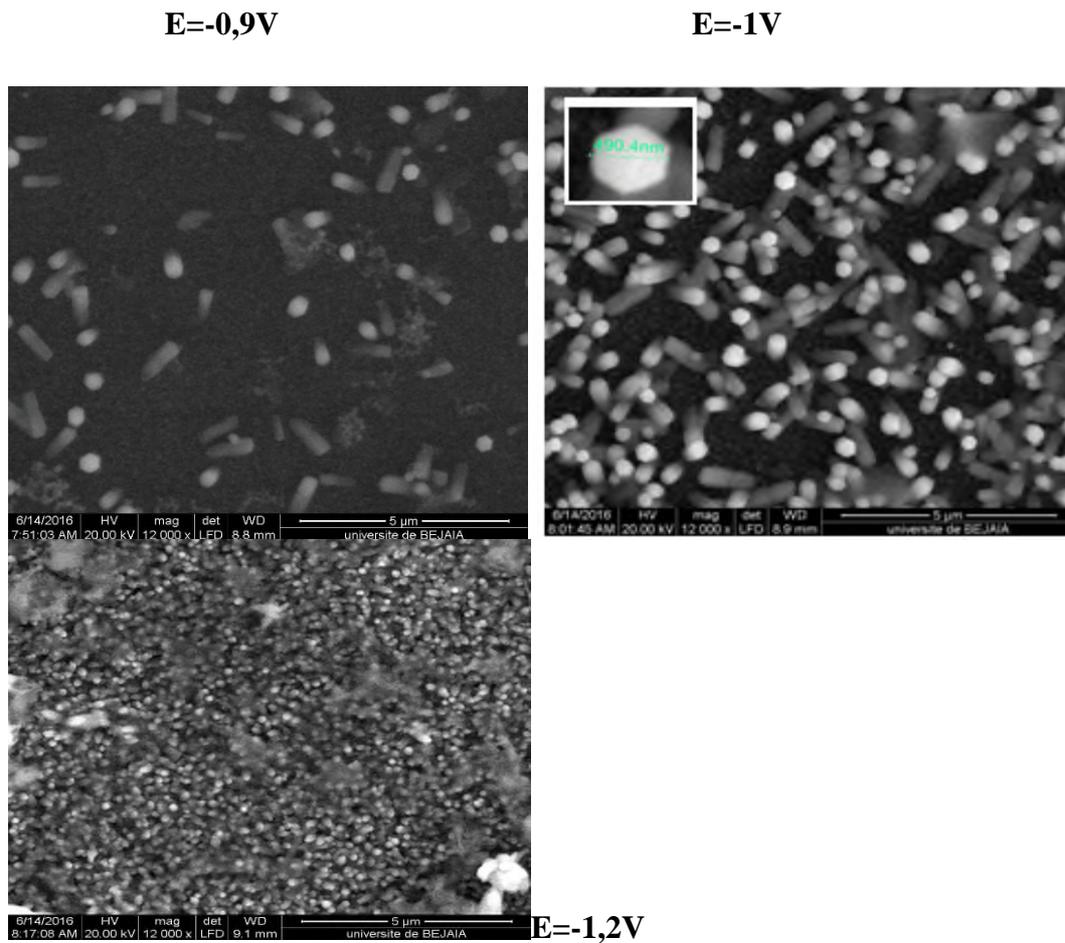
A la lumière de ces résultats, nous avons choisi les potentiels suivants (-0.9, -1, -1.1, -1.2V/ECS), pour réaliser les dépôts de ZnO sur un substrat verre-ITO.

### III.1.1.2 Caractérisation des dépôts : influence du potentiel de dépôt

#### III.1.1.2.1 Caractérisation morphologique

Les images MEB des films déposés à -0.9V, -1V et -1.2V sont représentés respectivement sur la **Figure III-2 (a-c)**.

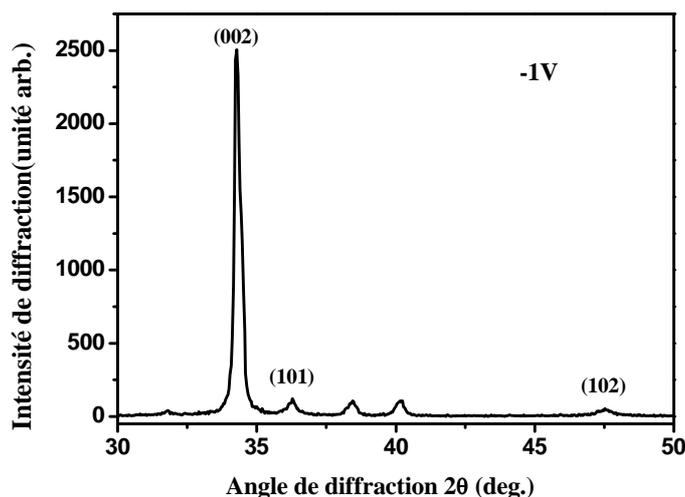
On remarque que la surface du film déposé à -0.9V (**Figure III-2 (a)**), montre un dépôt sous forme de tige, avec une distribution non homogène sur la surface du substrat. En augmentant le potentiel à -1V (**Figure III-2 (b)**), le dépôt devient homogène et la surface est composée de tiges de formes hexagonales, la taille de l'hexagone est de l'ordre de 490nm, pour un potentiel de -1.2V (**Figure III-2 (c)**), la surface du substrat est totalement recouverte par un dépôt de ZnO, ce qui confirme l'effet du potentiel sur la morphologie du dépôt.



**Figure III-2:** Les images du MEB des couches ZnO pour différentes tensions de déposition (a): -0.9V, (b): -1V et (c): -1.2V.

### III.1.1.2.2 Caractérisation structurale

La caractérisation structurale par DRX de film de ZnO déposé à -1V sur verre-ITO à 10 min (**Figure III.3**), indique la présence de pics relatifs au ZnO de structure würtzite situés à 34.47°, 36.35° et 47.56° correspondant respectivement aux plans (002), (101) et (102). On remarque que la raie(002) est très intense indiquant une orientation préférentielle le long de l'axe c perpendiculaire au substrat signe que ce film exhibe une meilleure qualité cristalline.



*Figure III-3: diffractogramme des rayons X d'un dépôt de ZnO déposé sur verre-ITO, à  $E_{app} = -1V$  durant  $t_{dépôt} = 10min$ .*

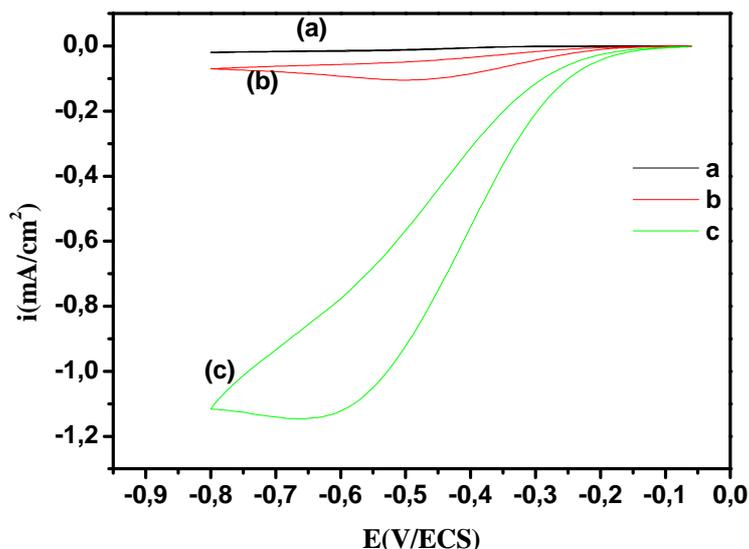
### III.1.2 Comportement électrocatalytique de l'électrode verre-ITO modifié et non modifié par un film ZnO vis-à-vis de la réduction de l'eau oxygénée :

La **Figure III.4** représente les Voltampérogrammes enregistrés dans les solutions de 0.1M PBS et 5 mM  $H_2O_2$  sur une électrode non modifié verre-ITO (**Figure III.4 (a et b)**) et le voltampérogramme enregistré sur l'électrode de verre-ITO modifiée par ZnO dans une solution de 5 mM ( $H_2O_2$ ).

Il est à noter qu'en solution contenant PBS (**Figure III-4(a)**), seule la réaction de dégagement d'hydrogène peut être constatée.

En présence de  $H_2O_2$ , l'électrode de verre-ITO modifié par ZnO exhibe un pic de réduction de l'eau oxygénée très important aux alentours de 0.625mV/ECS avec une intensité du courant très importante (**Figure III.4 (c)**), ceci est le signe de l'augmentation de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de ce composé. Comparativement à l'électrode verre-ITO non modifié dans 5mM  $H_2O_2$  qui présente un pic de réduction moins intense (**Figure III.4 (b)**), on peut conclure que la couche de ZnO favorise la réduction de l'eau oxygénée.

Réaction de réduction de l'eau oxygénée :  $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$



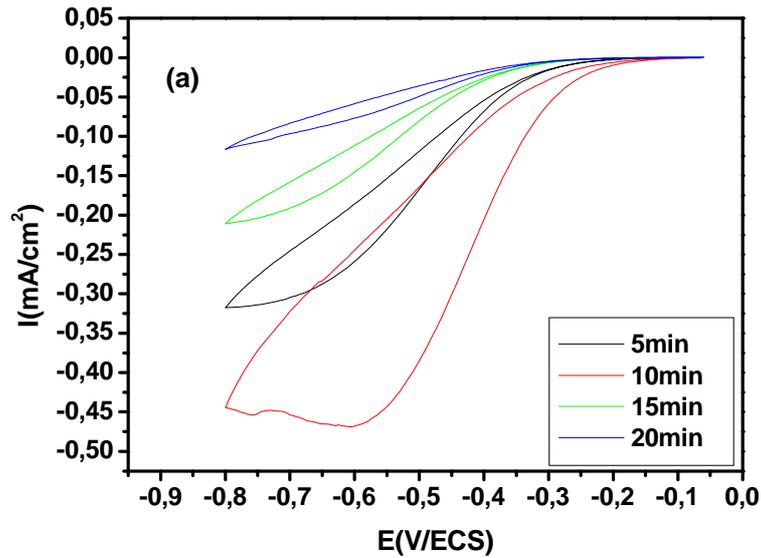
**Figure III.4 :** Voltampérogrammes d'une électrode de verre-ITO dans: (a)  $[PBS] = 0.1M$ , (b) :  $[H_2O_2] = 5mM$ , (c) ZnO/verre-ITO déposé à  $[E_{app} = -1V$ ,  $t_{dépôt} = 10min$ ,  $T = 70^\circ C$ ,  $pH = 6,8$ ] dans  $([H_2O_2] = 5mM$ ,  $pH = 7)$ , saturée en  $N_2$ ,  $V_b = 8mV/s$ .

### III.1.3 Optimisation des paramètres de déposition du film de ZnO pour l'application à la réduction de l'eau oxygénée

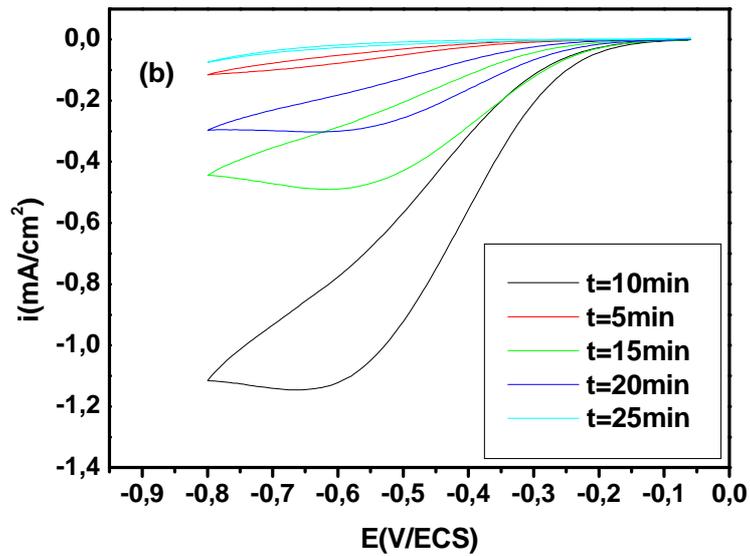
Il a été suggéré dans la littérature que les conditions opératoires (potentiel, temps électrodéposition) ont une influence directe sur la morphologie et les propriétés de dépôts de ZnO [68], nous avons étudié plusieurs paramètres tel que : le temps d'électrodéposition et le potentiel.

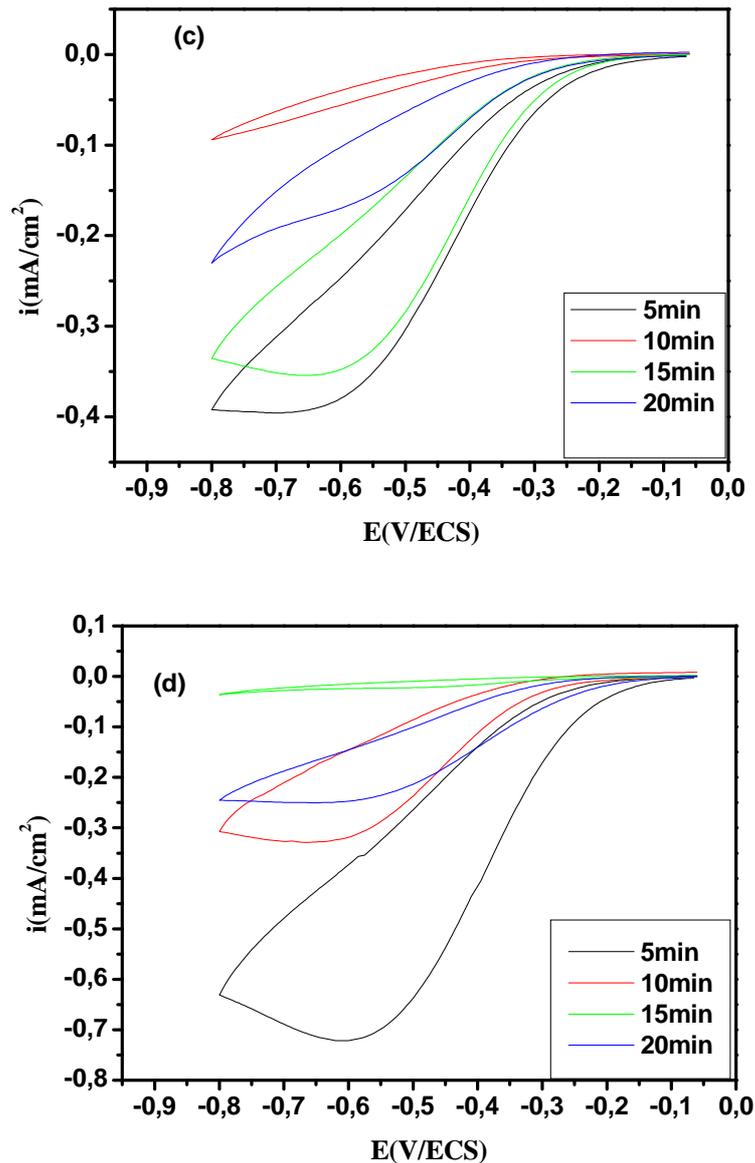
#### III.1.3.1 Influence du potentiel et du temps sur l'eau oxygénée :

Les Figures III.5 (a, b, c et d) montrent que le temps d'électrodéposition de ZnO a une grande influence sur la qualité du film ainsi que sur l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction de l'eau oxygénée. En effet, pour des temps allant de 5min à 20min, les courbes de réduction de l'eau oxygénée présentée sur les (Figures III.5 (a, b, c, d)) montrent que la meilleure réponse pour chaque potentiel (-0.9, -1, -1.1, -1.2 V/ESC) est respectivement (10min pour  $E = -0.9V$ ,  $E = -1V$ ) et (5min pour  $E = -1.1V$ ,  $E = -1.2V$ ) avec une intensité de courant plus importante.



**Figure III.5 (a) :** (-0,9V), (b) :-1V, (c) :-1,1V, (d) :-1,2V, Voltampérogrammes de réduction de l'eau oxygénée saturé en  $N_2$  ( $[H_2O_2]= 5mM$ ,  $pH=6.8$ ) sur le film ZnO/verre-ITO déposé à différents potentiels et à différents temps d'électrodéposition,  $V_b=8mV/s$ ,  $T=70^\circ C$

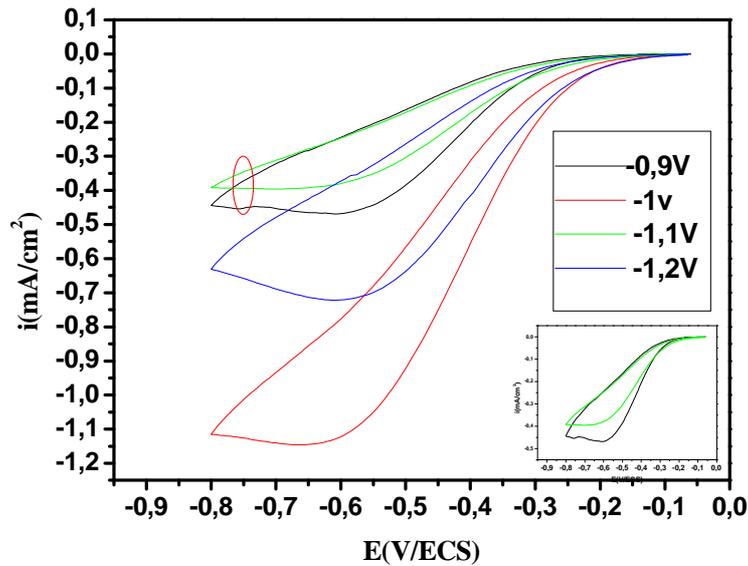




Les voltampérogramme de réduction de l'eau oxygénée sur le film ZnO/verre-ITO déposé par mode chronoampérométrie, pendant 10min et 5min dans une solution contenant 5mM  $Zn(NO_3)_2$ , 0.1M  $KNO_3$  et à différentes tensions imposées sont regroupés dans la (Figure III-6).

Nous remarquons que la meilleure densité de courant cathodique de réduction de l'eau oxygénée a été obtenue avec le film ZnO déposé à -1V/ECS.

Pour les films déposés à des potentiels supérieurs à -1V, leur réactivité de réduction de l'eau oxygénée est faible, quant à la valeur inférieure à -1V, notamment à -0.9V la densité du courant est faible et le dépôt à ce potentiel ne recouvre pas toute la surface de l'électrode. Pour cela cette valeur de potentiel de dépôt de -1V sera maintenue pour la suite de notre travail.



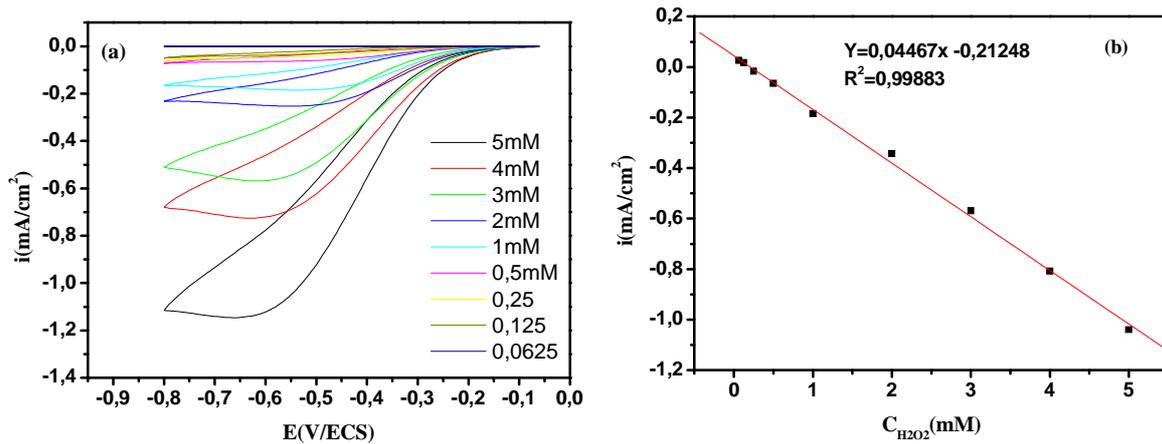
**Figure III.6 :**(a) Voltampérogrammes de réduction de l'eau oxygénée saturée en  $N_2$  ( $[H_2O_2]=5mM$ ,  $pH=7$ ) sur le film ZnO/verre-ITO déposé à [ $t_{dépot}=10min$ ,  $pH=6.8$ ,  $T=70^\circ C$ ] et à différents potentiels imposés [ $E_{app}=-0.9,-1,-1.1,-1.2$ ],  $V_b=8mV/s$ .

### III.1.4 Influence de la concentration de l'eau oxygénée sur l'activité électrocatalytique de l'électrode verre-ITO modifiée par un film de ZnO.

L'effet de la concentration de l'eau oxygénée sur les réponses voltampérométriques du film ZnO a été étudié et montré sur la **Figure III-7(a)**.

Les résultats obtenus montrent que le courant des pics de réduction de l'eau oxygénée est proportionnel à sa concentration sur l'intervalle de [0.0625mM à 5mM].

Pour démontrer cette proportionnalité, nous avons tracé la variation des courants des pics de réduction de l'eau oxygénée en fonction de la concentration ce qui nous donne une droite linéaire avec un coefficient de corrélation de 0.99883 et une pente de 0.04467. Ce qui nous confirme la stabilité de notre dépôt.

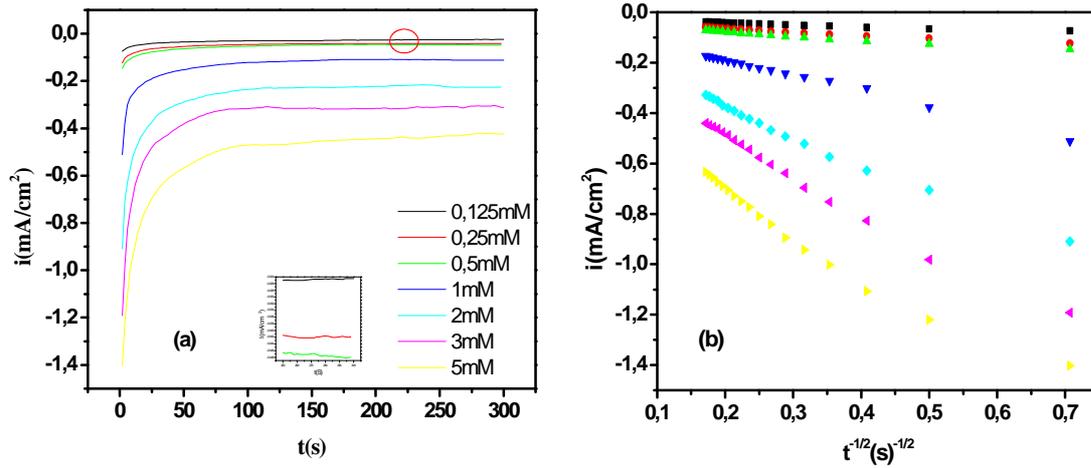


**Figure III.7(a) :** Voltampérogrammes de réduction de l'eau oxygénée sur le film ZnO/ITO déposé à [ $E_{app}=-1V$ ,  $t_{dépot}=10min$ ,  $T=70^{\circ}C$ ,  $pH=6.8$ ] à différentes concentrations en ( $H_2O_2$ ) saturé en  $N_2$ ,  $Vb=8mV/s$ . **(b):** La courbe de variation de courant des pics cathodique en fonction de la concentration de l'eau oxygénée.

### III.1.5. Détection chronoampérométrique de l'eau oxygénée :

Afin d'obtenir plus d'informations sur le processus électrocatalytique, la méthode chronomperométrie est employée, nous observons sur la **Figure III.8**, l'évolution du courant en fonction du temps, a une tension imposée de  $-625mV$  (correspondant au potentiel de réduction de l'eau oxygénée sur l'électrode de verre- ITO) à différentes concentrations en  $H_2O_2$ . L'allure des courbes est caractérisée par une augmentation du courant pour des temps courts, cela est dû à la charge de la double couche qui peut être accompagnée par l'adsorption de  $(OH^-)$  à l'interface.

Nous remarquons une augmentation du courant des paliers de réduction avec la diminution de la concentration en eau oxygénée. Pour une réaction électrochimique dont la cinétique est sous contrôle diffusiel, l'expression du courant en fonction du temps est décrite par la relation de Cottrell.



**Figure III.8 (a) :** Chronoampérommes de réduction de l'eau oxygénée à différentes concentrations de  $[H_2O_2]$ ,  $pH=6.8$  sur l'électrode de travail en ZnO/verre-ITO,  $t_{dépôt}=10min$ , et  $E_{app}=-1V$ , **(b) :** Courbe de Cottrell tracée à partir des Chronoampérommes de réduction de l'eau oxygénée à différentes concentrations.

Pour ce système, le courant correspond à la réaction électrochimique «sous un contrôle diffusion pure » est décrit par la loi de Cottrell [69].

$$\dot{i}(t) = n F C D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad \text{III.1}$$

$\dot{i}(t)$  : densité de courant (A/cm<sup>2</sup>)

$D$  : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup> /s)

$F$  : constante de faraday(C)

$t$  : temps

$C$  : concentration (mol /cm<sup>3</sup>)

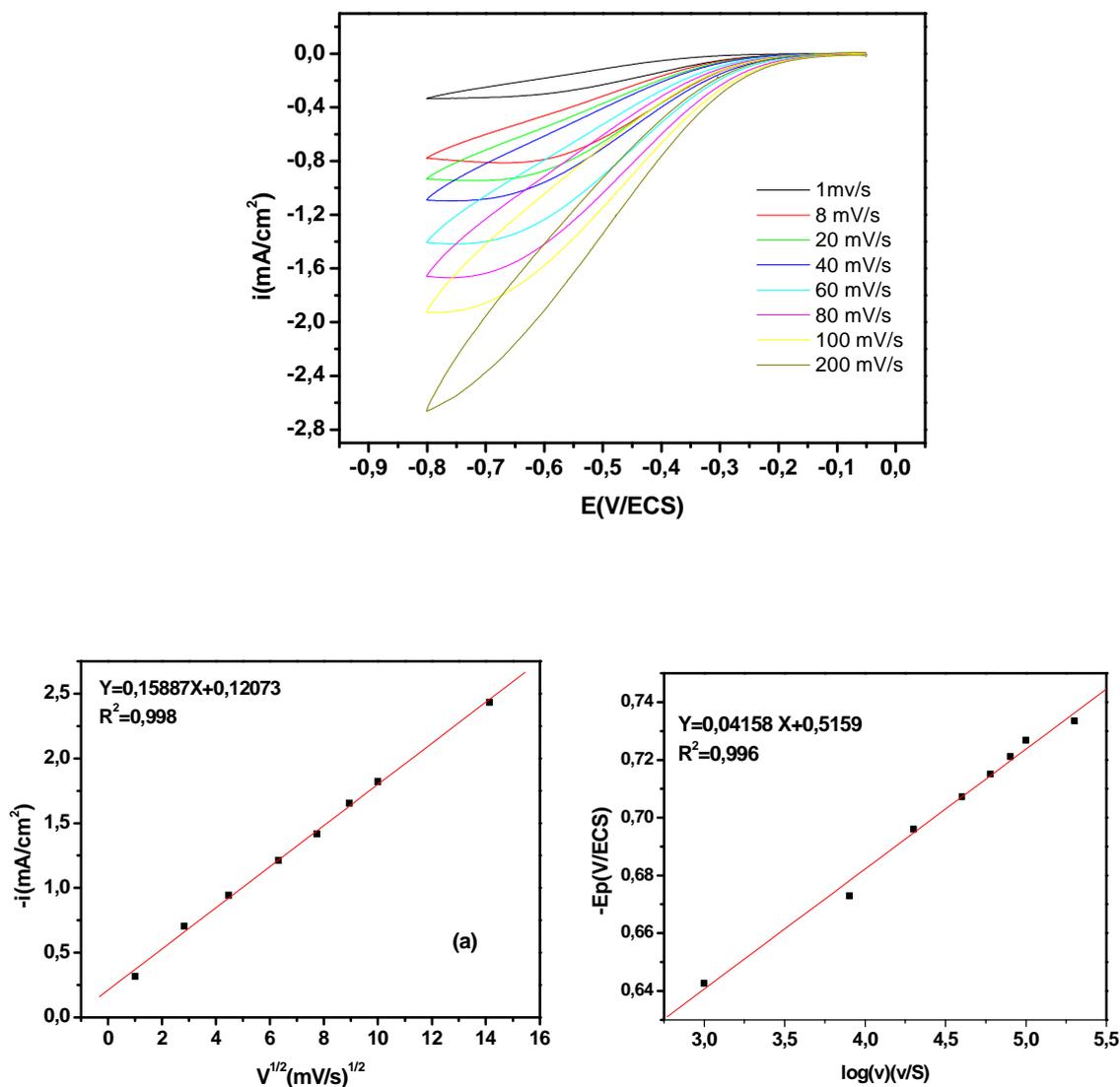
A partir de cette équation, pour une concentration  $(H_2O_2)=5mM$  et à partir de la pente de la droite  $-i=f(t^{-1/2})$ , la valeur du coefficient de diffusion  $D$  est de l'ordre:  $0,38 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$

Réaction de réduction de l'eau oxygénée :  $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

### III.1. 6 Effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique du film de ZnO vis-à-vis de la réduction de l'eau oxygénée a été étudié. Les Voltampérogrammes ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage comprises entre 1 et 200 mV/s<sup>-1</sup>. Il est intéressant de noter que l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement des pics de réduction de l'eau oxygénée vers des potentiels cathodiques avec l'augmentation de l'intensité du courant de ces pics (**Figure III.9**).

Ce résultat est en accord avec la littérature [70]. La variation du potentiel du pic se manifeste généralement pour les réactions électrochimique irréversibles [71].



**Figure.III.9 :** Voltampérogrammes de réduction de l'eau oxygénée saturée en N<sub>2</sub> ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5mM, pH=6.8) sur ZnO/verre-ITO déposé à ( $E_{app}=-1V$ ,  $t=10mi$ ) à différentes vitesses de

*balayage, (a) : Variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse de réduction de l'eau oxygénée sur une électrode de verre-ITO modifié par ZnO, (b) : Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de réduction de l'eau oxygénée sur le film de ZnO/verre-ITO.*

Pour déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel  $b$  est évaluée en utilisant l'équation (III-2), valable pour les processus totalement irréversibles contrôlé par diffusion [72-74].

$$E_p = b/2 \log V + \text{constante} \quad \text{III-2}$$

$$b = (2.303 \cdot R \cdot T) / \alpha \cdot n \cdot F \quad \text{III-3}$$

Ou :

$b$  : la pente de Tafe

$V$  : vitesse de balayage

$R$  : constante des gaz (8.31 j /mol .K)

$F$  : la constante de faraday 96500C

$T$  : la température (K)

$a$  : la pente de la droite de régression

On  $a=b/2$  donc  $b=2a$ , à partir de la courbe  $E_p$  en fonction de  $\log(V)$  (**Figure III.9(b)**), on trouve  $a=0.04158$  donc  $b= 0,08316$ .

Pour  $n=2$ , le coefficient de transfert de charge  $\alpha$  est égale 0,74 .Cette valeur de  $\alpha$  peut être acceptée car il est reconnu dans la littérature que pour la plupart des processus d'électrodes  $\alpha$  est compris entre 0,25et 0,75[75-76].

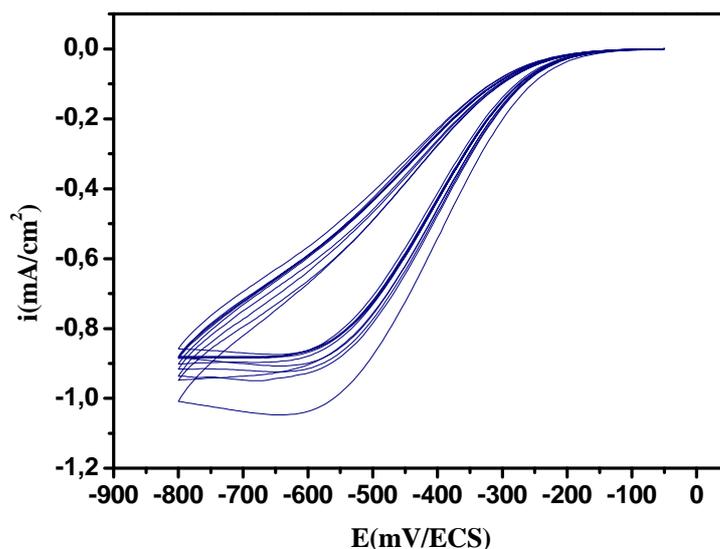
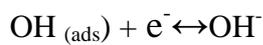
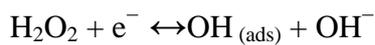
### III.1.7 La reproductibilité et la stabilité électrocatalytique de l'eau oxygénée sur ZnO/verre-ITO.

La reproductibilité et la stabilité du courant de réponse de l'eau oxygénée sur l'électrode modifiée a été étudié.

La stabilité de l'électrode modifiée a été examinée en mesurant le courant de réponse durant 10 cycles. La **Figure III.10** montre la réponse électrocatalytique de l'électrode de ZnO/ verre-ITO dans une solution de l'eau oxygénée à 5mM avec une vitesse de balayage

de 8 mV/s, pendant 10 cycles. On remarque qu'au premier cycle le courant est élevé et qu'il se stabilise à partir du deuxième cycle. Après le premier cycle l'activité diminue d'environ 10%, la diminution atteint 18% après 10 cycles.

La diminution du courant entre le premier et le deuxième cycle est probablement due au changement de la morphologie du dépôt ou à un blocage de la surface de l'électrode due à l'adsorption des produits de la réduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme  $\text{OH}_{\text{(ads)}}$ , selon les réactions suivantes [77] :

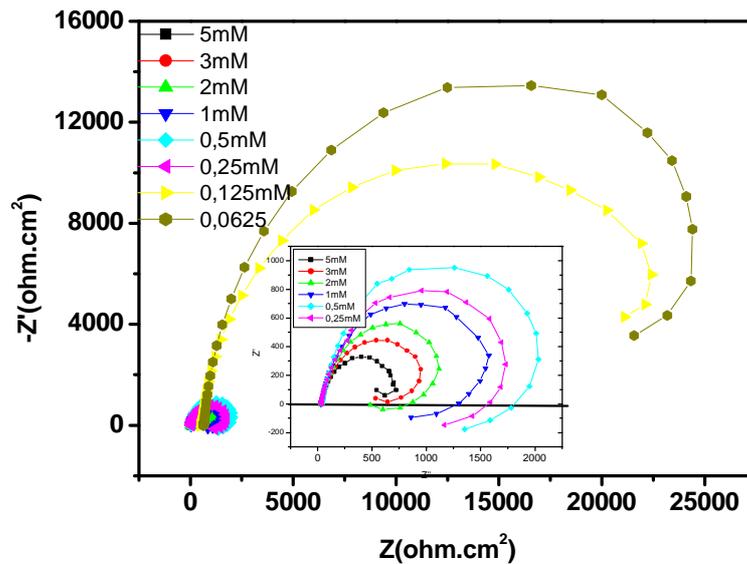


**Figure III.10 :** Voltampérogrammes cyclique de l'eau oxygénée sur le film ZnO/ verre ITO  $\text{pH}=6,8$ ,  $t_{\text{dépôt}}=10 \text{ min}$   $T=70^\circ\text{C}$   $E_{\text{app}}=-1\text{V/ECS}$ .

### III.1.8 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Plusieurs informations intéressantes peuvent être extraites des graphiques de Nyquist lors des mesures d'impédance électrochimique. Dans le cas des électrodes capacitives, le tracé de Nyquist est relativement simple et permet de voir la variation des résistances de transfert de charge selon la composition de l'électrode. On remarque clairement, l'existence d'une boucle

capacitive aux haute fréquences, suivi d'une boucle inductive aux faible fréquences qui est probablement due à l'adsorption des produits de réduction de  $H_2O_2$  sur la surface de l'électrode modifiée. On remarque aussi la diminution de la résistance de transfert de charge avec l'augmentation de la concentration de  $H_2O_2$  signe de l'augmentation de l'activité électrocatalytique avec l'augmentation de la concentration, en accord avec les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique.



**Figure III.11** : Diagramme Nyquist de l'électrode ZnO/verre-ITO à différentes concentration de  $H_2O_2$  à  $pH=6.8$ ,  $E_{app}=-1V/ECS$ ,  $t_{dépôt}=10\text{ min}$   $T=70^{\circ}C$ .

## CONCLUSION GENERALE

Le peroxyde d'hydrogène ou l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) est l'intermédiaire vital dans l'industrie alimentaire et également impliqué dans notre processus de vie. Au cours des dernières décennies, la détermination de  $H_2O_2$  a été plus active en raison de son importance dans la vie quotidienne. D'autre part, la détection de l'acide urique, est d'une grande importance dans l'industrie pharmaceutique, médicale et alimentaire. Pour cette raison, plusieurs méthodes électrochimiques, basées sur l'oxydation ou bien la réduction sur des électrodes modifiées ont été développées. Dans ce cadre, nous avons étudié la réduction de l'eau oxygénée sur les électrodes de verre-ITO modifiées par électrodéposition de films de ZnO et l'oxydation de l'acide urique sur les électrodes de carbone vitreux modifiées par ZnO.

Dans ce travail, nous avons montré la possibilité de modification d'une électrode de verre-ITO par un film de ZnO et son utilisation comme capteur de détection de l'eau oxygénée.

Les analyses MEB et DRX, montrent que les films déposés à -1V pendant 10 min, forme une couche homogène est composée de nanotiges de formes hexagonales, la taille de l'hexagone est de l'ordre de 490nm. Les nanotiges de ZnO orientées perpendiculairement au substrat et présente une meilleure cristallinité avec une orientation préférentielle suivant l'axe  $c(002)$ .

Les résultats de l'étude des propriétés électrocatalytiques ont montré que l'électrode de verre-ITO modifiée par un film de ZnO, présente une excellente activité électrocatalytique et une stabilité vis-à-vis de la réduction de l'eau oxygénée. Les résultats sont reproductibles sur un intervalle de concentration de [0,0625 mM à 5 mM] en eau oxygénée. La réaction de réduction est régie par un transport de matière sous contrôle diffusionnel avec un coefficient de transfert  $\alpha$ , pour les processus irréversibles sous contrôle diffusionnel égale à 0.74.

Sur l'électrode du carbone vitreux, nous avons réalisé des dépôts de ZnO à deux potentiels -1.1V et -1.3V/ECS, les analyses MEB et DRX, montrent que les films déposés à -1.1V, forment une couche compacte, dense et uniforme constituée de nanotiges de ZnO orientées perpendiculairement au substrat et présentant une meilleure cristallinité avec une orientation préférentielle suivant l'axe  $c(002)$ , par contre pour les dépôts obtenus à -1.3V, la morphologie est modifiée et l'orientation des cristallites est aléatoire.

L'étude de la cinétique d'oxydation de l'acide urique sur le carbone vitreux modifié par un film de ZnO a montré que la tension des pics d'oxydation de AU se déplace vers des potentiels plus positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Les résultats ont montré que la réaction d'oxydation est régie par un transport de matière sous contrôle diffusionnel avec un coefficient de transfert  $\alpha$ , pour les processus irréversibles sous contrôle diffusionnel égale à 0.45 dans le cas du film ZnO déposé à -1.1V pendant 10mn.

La cinétique de la réaction suit aussi un régime diffusionnel avec un coefficient de diffusion D, estimé par la méthode de Cottrell, de  $D=2,12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Bien que les électrodes développées aient montré des propriétés intéressantes, des perspectives sont encore envisageables. Il serait intéressant d'étudier l'effet de dopage de ZnO sur l'activité électrocatalytique de compléter l'étude par d'autres méthodes d'analyses afin d'approfondir l'étude du mécanisme de réduction de l'eau oxygénée et l'oxydation de l'acide urique.

## Références Bibliographiques

- [1] A.P.Roth, D.F.Williams, *Journal of Applied Physics*, 11 (1981) 6685.
- [2] Z. Liu, Z. Jin, Wei. Li, J. Qiu, *Material Research Bulletin*, 41 (2006) 119.
- [3] A.Drici, M. Mekhnache, A.Boulouma, J.C.Bernède, Y.Berredjem, A. Amara, M. guerioune, 46(2006) 24-26
- [4] A.J. Skinner, J.P. LaFemina, *Phys. Rev. B*, 45(1992) 3557.
- [5] J.E. Jaffe, A.C. Hess, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 7903.
- [6] Q.Wan, Q.H.Li, Y.J.Chen, T.H.Wang, X.L.He, J.P.Li, C.L.Lin, *Applied physics letters*, 84(2004) 3654.
- [7] J. J.Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris, 1962.
- [8] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61(2000) 15019.
- [9] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, 1975
- [10] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348(1999) 165.
- [11] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol*, 35 (2000) 1193.
- [12] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80(2002) 3518.
- [13] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phy* 31(1998) 71.
- [14] S. Mandal, M.L.N. Goswami, K. Das, A. Dhar, S.K. Ray, *Solid Films* 516 (2008) 8702–8706.
- [15] E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yılmaz, M. Parlak, M. Altunbas, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4076.
- [16] L. Hichem, thèse de Magister, Constantine, 2008.
- [17] T. Brouri, thèse de doctorat, université de Paris-Est 2011.
- [18] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(1995) 2981.
- [19] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70(1997) 223
- [20] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J.Am.Chem.*, **57** (1953) 2850
- [21] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans, *J.Am.Chem.Soc.*, 76 (1954) 820.
- [22] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J.Elctrochem.Soc.*, 142 ((1995) 428.
- [23] Y. Iida, *AIST Today*, 3(2003) 14.
- [24] A. Mosbah, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, (2009).
- [25] M .Purcia, E .Budianu, E .Rusu ,M.Danila, R .Gavrila, *Thin Solid Films*, 403 (2002) 485 .
- [26] Y .Zhou, P .J .Kelly, A .Postill, O .Abu-Zeid, A .A .Alnajjar, *Thin Solid Films*, 447(2004).
- [27] K. Badeker *Ann. Phys. (Leipzig)*, 22(1907) 749.
- [28] Q.P. Wang, D.H.Zhang, Z.Y.Xue, X.J.Zhang, *Optical Materials*, 26(2004) 23.
- [29] Y.Natsume, H. Sakata, 78(2002) 170.
- [30] S. Peulon, D .Lincot, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 864.
- [31] B.J.Lokhande, P.S.Patil, *M.D.*, 57(2002) 573.
- [32] M.Izaki, T.Omi, *Journal of Electrochemical Society*, 143(1996) L53.
- [33] M. Izaki, T. Omi, *Applied Physics Letters*, 68(1996) 2439.
- [34] F.Q. Shafer, G.R. Buetner, *Free Radical Biology & Medecine*, 30(2001) 1191.
- [35] L.Lacourcelle *technique de l'ingénieur. Du nord*, (1979)
- [36] N. Ikhlef, S.Messrour .Mémoire de fin de cycle .Bejaia, Algérie. (2009).

- [37] D.Hammiche,A/K.Sayad .de fin de cycle. Bejaia,Algérie (2000).
- [38] R. Dunod, tome2, Paris, France(1979).
- [39]L. lacourcelle de l'ingenieur.Du nord,(1979)
- [40]R.Foudil, Thèse de magister, Université de M'sila, (2009).
- [41] A.S. Perl, Am. Ceram.Soc. Bull., 73(1994) 140.
- [42] K. Mukae, Ceramic Bulletin, 66(1987) 1329.
- [43] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, Phys.Rev.,B 50(1994)10715.
- [44] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, 17 (1997) 339.
- [45] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen, J .App.Phys., 85(1999) 2595.
- [46]H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control, 48 1(2001) 249.
- [47]I. El kadiri, mémoire université Laval, 2012.
- [48] B. Halliwell, J. Gutteridge, Free radicals in biology and medicine. 3rd ed. Oxford UniversityPress, New York, (1999).
- [49]D. OUKIL, Thèse de Doctorat, université A. MIRA – BEJAIA (2007).
- [50] T. P. Whitehead, G. H. G. Thorpe, S. R. J.Maxwell, Anal. Chim. Acta, 266 (1992) 265 277.
- [51] R. A. Patterson, E. T. M. Horsley, D. S. Leake, J. Lip. Res., 44 (2003) 512-520.
- [52] S. KEAV, Thèse de doctorat, l'Université de Poitiers, (2006).
- [53] R. Prunet, D. Bourdinet D. Prevoteau « Structure de la matière », Chimie inorganique. Sciences et technologies de laboratoire. Edition 1996.
- [54] H.A JINNAH, Dis .Model. Mech, 2 (2009)116-121.
- [55] J PREMKUMAR, S.B KHOO, J.Electroanal.Chem, 576(2005)105-112.
- [56] C.R Raj, T. Ohsaka, J.Electroanal.Chem, 540 (2003)69-77.
- [57] F. Fichter, W. Kern, Chim. Acta, 9 (1926) 429-441.
- [58]D.Oukil, thèse de doctorat, Université de Bejaïa,Algérie (2007).
- [59] P. fabry,J. Foultier,Lavoisier,(2003).
- [60] N. Cherchour Thèse de Doctorat d'état de l'université de Sétif 2003
- [61] C. Gabrielli, Technique de l'ingénieur, PE2 210
- [62] D. Samake, Thèse de doctorat, Université de Bamako, (2009).
- [63]N. Labjar, Université Mohammed V-Agdal-Rabat, Maroc, (2010)
- [64] D.G.Thomas, journal of physics and Chemistry of Solids15(1960)86

- [65] Z. Li, R. Yang, M. Yu, F. Bai, C. Li, Z. L. Wang, *Journal of Physical Chemistry*, C112 (2008) 20114.
- [66] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, C. L. Lin, *Applied Physics Letters*, 84(2004) 3654.
- [67] S. K. Parck, Y. K. Lee, H. T. Kwak, C. R. Parck, Y. R. Do, *Journal of Physical Chemistry* 112(2008)4129.
- [68] N. Ait. Ahmed. Thèse de doctorat, Université de Bejaia (2014).
- [69] E. Hermlin, J. Petitjean, S. C. Lacroix. *La revue de métallurgie-CIT/Science et génie des matériaux* (2000).
- [70] M. G. Hosseini, M. Faraji, M. M. Moumeni. 519(2011)3457-3461.
- [71] M. Mazloun Ardakaoui, Z. Akrami, M. Kazemian, H. R. Zare, *J. Electroanal. Chem.* 31(2006) ,586.
- [72] J. B. Raouf, R. Ojani, S. Rachid-Nadimi, *Electrochemical Acta*, 49 (2004) 271.
- [73] M. H. Pournaghi-Azar, Razmi-Nerbin, *J. Electroanalytical Chemistry*, 488 (2000) 17.
- [74] A. J. Bard, L. R. Folkner, *Electrochimie*, Paris (1983).
- [75] A. J. Bard, L. R. Folkner, *Electrochimieç*, Paris(1983).
- [76] M. Mazloun Ardakami, Z. Akrami, H. R. Zare, *J. Electroanal. Chem.* 586(2006)31.
- [77] M. Honda, T. Koderu, H. Kita H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 31 (1986) 377.
- [78] P. T. Kissinger, L. A. Pachla, L. A. Reynolds, S. J. Wright, *J. Assoc. Anal. Chem.* 70 (1987) 1.
- [79] M. Mazzali, Y. G. Kim, J. Hughes, H. Y. Lan, S. Kivlighn, R. J. Johnson, *Am. J. Hypertens.* 13 (2000) 36.
- [80] V. V. S. E. Dutt, H. A. Mottola, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1777.
- [81] T. Yao, Y. Taniguchi, T. Wasa, S. Mushs, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 2937.
- [82] G. Park, R. N. Adams, W. R. White, *Anal. Lett.* 5 (1972) 887.
- [83] B. J. Jin, S. Im, S. Y. Lee, *Thin solid films*, 366(2000)107.
- [84] M. Mazloun Ardakani, Z. Akrami, Kazemian, H. R. Zare, *J. Electroanal. Chem.* 31(2006)586.
- [85] Y. Wei, M. Li, S. Jiao, Q. Huang, G. Wang. B. Fang, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 766.
- [86] P. R. Roy, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Electroanal. Chem.* 561 (2004) 75.
- [87] M. A. Hasnata, N. Ahamada, S. M. Nizam Uddina, Norita Mohamedb. 258(2012)3309
- [88] H. Ernst, M. Knoll, *Anal. Chim. Acta.* 449 (2001) 129.

