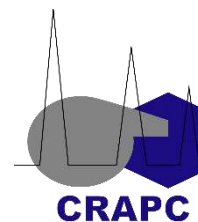


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des Sciences appliquées

Département de Génie des Procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté Par :

ABBAZI Soundous et KAHLOUL Fouzia

Thème :

**Elaboration et caractérisation des nanostructures de ZnO sur FTO par voie électrochimique**

Soutenu publiquement le : 13/06/2023

Devant le jury composé de :

Dr. GHIABA ZINEB	MCB (UKM Ouargla)	Président
Dr. ZOUBAIDI Nawel	MCB (UKM Ouargla)	Examinatrice
Dr. BAKA Ouidad	MCB (UKM Ouargla)	Encadreur
Dr. BACHA Oussama	MCA (UKM Ouargla)	Co-Encadreur

Année Universitaire : 2022/2023

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au centre de recherche des analyses physico-chimique de Ouargla (CRAPC).*

*Nous remercions tout d'abord mes directeurs de mémoire les docteurs BACHA Oussama et BAKA Ouidad. J'ai beaucoup apprécié leurs grandes qualités humaines, leurs disponibilités et leurs compétences scientifiques. Nous remercions aussi Monsieur Belkhalfa Hakim directeur de CRAPC pour nous avoir accueillies dans ce centre de recherche et travailler sur ce sujet.*

*Nous tenons à remercier les membres du jury, le Dr Zoubaidi Nawel et le Dr GHIABA ZINEB, d'avoir accepté de juger notre travail.*

*Nous remercions aussi tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à préparer et compléter ce mémoire.*



# *Dédicace*

*A la source de la force et du soutien dans ma vie,  
mon père {Ammar} grâce à qui je suis ici. Et à la  
source de la tendresse ma mère {Moulay Omar  
Khaira} qui ne peut être assez éloquente pour  
exprimer ce que vous méritez pour tous les  
sacrifices et les efforts que vous avez faits pour moi.*

*A mes chères sœurs et mon frère.*

*A toute la famille Abbazi et Moulay Omar.*

*A mes amis.*

**ABBAZI SOUNDOUS**



# *Dédicace*

*À la personne qui s'est toujours sacrifiée Tu me vois réussir, à mon heureux père, et au joyau le plus précieux de ma vie, ma mère [Khadra], et à l'homme de ma vie, mon mari, et à mes chers frères, pour leur amour, leur soutien, et des encouragements, qui m'ont soutenu et surtout soutenu dans les moments difficiles.*

*Sans oublier mon petit morceau de sucre, ma chère fille.*

**KAHLOUL FOUZIA**



# Sommaire

remerciement	I
Décidas	II
Liste des tableaux	VII
Listes des figures	VIII
Liste des abréviations	X
Introduction	01
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I.1. Propriétés de ZnO	03
I.1.1. Propriétés structurales	05
I.1.2. Propriétés physiques	05
I.1.3. Propriétés électriques	05
I.1.4. Propriétés optiques	06
I.1.5. Propriétés chimiques et catalytiques	07
I.2. Applications de couches minces de ZnO	07
I.2.1. Applications optoélectroniques	07
I.2.2. Diodes électroluminescentes	02
I.2.3. Application aux Cellules solaires	09
I.2.4. Application à la photocatalyse	10
I.2.5. Capteurs chimiques	12
I.3. Méthodes d'élaboration de couches minces de ZnO	13
I.3.1. Mécanismes d'électrodéposition	14

<b><i>Chapitre II : Méthodes expérimentales</i></b>	
II. 1 Dispositifs expérimentale des mesures électrochimiques	16
II. 1. 1 Cellule électrochimique	16
II. 1. 2 Les électrodes	16
II.1.3 Nettoyage des substrats	17
II. 1. 4 Solutions d'électrolyte	18
II. 2 Techniques électrochimiques	18
II.2.1 Voltampérométrie cyclique	18
II.2.1 Chronoampérométrie	19
II.3 Méthodes de caractérisations	20
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	20
II.3.2 Microscope à force atomique (AFM)	21
<b><i>Chapitre III : Résultats et discussions</i></b>	
III. 1 Etude électrochimique	23
III.1.1 Voltammétrie cyclique	23
III.1.2 Chronoampérométrie	25
III.2 Caractérisations des nanostructures de ZnO	26
III.2.1 Caractérisation structurale par DRX	26
III.2.2 Caractérisation morphologique par AFM	27
III.3 Application électro-catalytique de l'électrode de ZnO/FTO	29
III.3.1 Comportement de l'électrode de ZnO/FTO en absence et en de présence de l'éthanol	29

III.3.2 Effet de la concentration d'éthanol sur l'effet électro-catalytique des nanostructures de ZnO	30
III.3.3 Effet de la vitesse de balayage sur l'effet électro-catalytique des nanostructures de ZnO	31
III.3.4 Etudes de la répétabilité de l'électrode de ZnO	32
Conclusion	33
Références bibliographiques	36

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1 :</b> Caractéristiques de la structure cristalline de ZnO.....	4
<b>Tableau I.2 :</b> Caractéristiques physiques de l'oxyde de zinc massif cristallise dans une structure de type wurtzite .....	5
<b>Tableau I.3:</b> Quelques propriétés électrique de ZnO .....	6
<b>Tableau II.1 :</b> La composition de bain électrolytique pour chaque expérience .....	18



# Liste des figures

## Chapitre I : Etude bibliographique

- Figure I.1:** Les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a) Rocksalt, b) Zinc blende, c)-Hexagonale (wurtzite) ..... 3
- Figure I.2 :** Exemple d'une application de couches minces de ZnO dans les diodes électroluminescentes..... 8
- Figure I.3 :** Structures des cellules solaire à hétérojonction (a) ZnO/Cu<sub>2</sub>O, (b) ZnO/CuO et (c) Photo d'un panneau solaire ..... 9
- Figure I.4 :** Principe de la photocatalyse ..... 10
- Figure I.5 :** utilisation de couches minces de ZnO pour l'application photocatalytique de la Rhodamine B..... 11
- Figure I.6 :** (a) Courbes d'absorption du colorant Méthylène Blue (MB) sur un film de ZnO (b) décoloration progressive du MB sur ZnO en fonction du temps de la radiation ..... 12
- Figure I.7 :** Les différentes méthodes de dépôt de couches minces ..... 13
- Figure I.8 :** Mécanismes de l'électrodéposition, PEH est le plan externe de Helmholtz ..... 14

## Chapitre II : méthodes expérimentales

- Figure II. 1:** Montage électrochimique utilisé pour l'étude électrochimique ..... 16
- Figure II.2 :** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques ..... 19
- Figure II.3:** Courbe typique du courant-temps (chronoampérogramme) ..... 20
- Figure II.4:** Principe de la diffraction des rayons ..... 21
- Figure II.5 :** Schéma illustrant le principe de fonctionnement de l'AFM..... 21

## Chapitre III : Résultats et discussions

- Figure III.1 :** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de FTO plongée dans une solution électrolytique de 0,1 M de NaNO<sub>3</sub> à 70 °C,  $v_b = 20$  mV/s ..... 23
- Figure III.2 :** Voltampérogrammes cycliques d'une électrode FTO dans une solution contenant 0.1 M NaNO<sub>3</sub> et différentes concentrations de ZnCl<sub>2</sub>.  $T = 70^\circ\text{C}$  et  $v_b = 20$  mV/s ..... 24
- Figure III. 3:** Chronoampérogrammes enregistrés lors de l'électrodéposition de ZnO sur la surface de FTO à différentes concentrations de ZnCl<sub>2</sub>.  $E_d = -1$  V,  $T = 70^\circ\text{C}$  et  $t_d = 15$  min ..... 26

<b>Figure III. 4:</b> Spectres de diffraction des rayons X des nanostructures de ZnO électrodéposées sur FTO à différentes concentrations de ZnCl <sub>2</sub> .....	27
<b>Figure III.5:</b> Images AFM de type 2D et 3D pour l'électrodéposition de nanostructures de ZnO sur FTO à différentes concentration en Zn .....	28
<b>Figure III.6 :</b> Voltammogrammes cycliques d'une électrode de ZnO/FTO en absence et en présence de l'éthanol.....	29
<b>Figure III.7 :</b> a) Voltammogrammes d'une électrode de ZnO/FTO plongée dans une solution de 0.5 M de NaOH en présence de différentes concentrations d'éthanol variées de 0.01 à 2 M, $v_b= 20$ mV/s, b) Variation du courant en fonction de la concentration de l'éthanol.....	30
<b>Figure III.8:</b> a) Voltammogrammes cycliques d'une électrode de ZnO/FTO dans 2M d'éthanol à différentes vitesses de balayage, b) Variation de densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage .....	31
<b>Figure III.9 :</b> a) Cyclique voltammogrammes répétés six fois de l'oxydation de 2 M d'éthanol dans 0.5 M de NaOH sur une électrode de ZnO, b) Variation du courant de pic d'oxydation de l'éthanol durant six mesures enregistrées .....	32

## Liste des abréviations

ER	Electrode de reference
ET	Electrode de travail
EC	contre electrode
ECS	Électrode calomel saturée
eV	Électronvolt
pH	Potentiel d'hydrogène
VC	Voltammétrie cyclique
CA	Chronoampérométrie
$\Omega$	Ohm
$\delta$	Conductivité électrique
DRX	Diffraction des rayons
AFM	Microscope à force atomique
PVD	Physical Vapor Déposition
CVD	Chemical Vapor Deposition

---

---

# **Introduction Générale**

---

---

## Introduction

Au cours des dernières décennies, les spécialistes de l'énergie estiment que la consommation mondiale d'énergie continuera d'augmenter à venir en raison de la croissance démographique et de l'industrialisation. Cette demande nécessitera des ressources fossiles et non renouvelables, entraînant des problèmes climatiques et une pollution atmosphérique. Pour cela plusieurs solutions ont été envisagées comme les piles de combustible à basse température qui basées sur des sources renouvelables telles que l'hydrogène et les biocarburants, principalement le méthanol et l'éthanol [1, 2].

Les matériaux à base de platine sont fréquemment utilisés comme électro-catalyseurs dans les piles à combustible à basse température (DEFC) pour les réactions d'oxydation et de réduction de l'oxygène. Un vecteur énergétique potentiel est l'hydrogène, un carburant pratique avec une cinétique d'oxydation rapide et un pouvoir calorifique élevé. Cependant, des problèmes liés à la production propre, au stockage et à la distribution à grande échelle sont empêchés la commercialisation des piles à combustible à hydrogène. Dans l'ensemble, l'éthanol est apparu comme une alternative prometteuse à l'hydrogène en tant que carburant organique liquide en raison de ses caractéristiques favorables en termes de réactivité, de manipulation, de distribution et de stockage à basse température. Il est plus pratique d'utiliser de l'éthanol pour alimenter les piles à combustible à basse température (pile à combustible à éthanol direct) car il s'agit d'un alcool simple avec un mécanisme d'oxydation moins compliqué.

L'utilisation répandue des piles DEFC est limitée par plusieurs inconvénients tels que l'empoisonnement, des coûts élevés et des réserves limitées du Pt. Par conséquent, les chercheurs explorent des solutions alternatives pour répondre aux limites des piles DEFC, notamment en développant des électro-catalyseurs pour l'oxydation anodique de l'éthanol [3]. Cela pourrait conduire à l'utilisation généralisée de ces piles comme source d'énergie viable à l'avenir.

Les oxydes métalliques semi-conducteurs ont attiré l'attention en raison de leurs propriétés électro-catalytiques et de leur rentabilité. Ces oxydes peuvent oxyder l'éthanol comme les métaux noble et empêcher la formation de CO<sub>2</sub>. Cependant, les coûts de fabrication élevés des métaux nobles entravent le développement des piles DEFC, pour cela, des chercheurs ont utilisé quelques oxydes métalliques à faible coût comme Cu, Ni, Co et Zn comme un électro-catalyseur pour oxyder l'éthanol [4].

L'oxyde de zinc est l'un des semi-conducteurs à grand gap direct (3,37 eV), ce qui le rend important dans l'optique de la communauté scientifique et industrielle [5]. Il possède également des propriétés uniques telles qu'une énergie d'excitation élevée (de l'ordre du 60meV) [6]. Il en fait un bon candidat pour diverses applications en optoélectronique et en photonique telles que la production d'électrodes transparentes, de détecteurs UV et possède des propriétés photocatalytiques pour la fabrication de piles à combustibles [7].

Les nanostructures de ZnO peuvent également être obtenues par de nombreuses méthodes chimiques et physiques [5]. Par conséquent, la technique électrochimique (électrodéposition) a été utilisée comme méthode alternative pour réaliser ces nanostructures avec une bonne qualité. Parce qu'il est simple à mettre en œuvre et a le potentiel de développer des matériaux dans une plage de température et ne nécessite pas de logistique coûteuse et offre ainsi des opportunités de transport industriel [6].

L'objectif principal de notre travail est d'élaborer des nanostructures de ZnO sur des substrats semi-conducteurs par voie électrochimique et les utilisées comme un électrocatalyseur pour l'oxydation de l'éthanol.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres ainsi qu'une introduction et une conclusion générale.

Nous commençons par le premier chapitre qui présente une étude théorique sur les propriétés de ZnO, leurs applications et leurs méthodes d'élaboration.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes d'électrodéposition et de caractérisation des couches minces de ZnO telles que la voltampérométrie cyclique, la chronoammérométrie et la diffraction des rayons X (DRX), le microscope à force atomique (AFM), respectivement.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus sur l'électrodéposition de nanostructures d'oxyde de zinc sur FTO à différentes concentrations de chlorure de zinc et de son comportement catalytique vis-à-vis de l'électro-oxydation de l'éthanol

---

---

# **Chapitre I : Etude bibliographique**

---

---

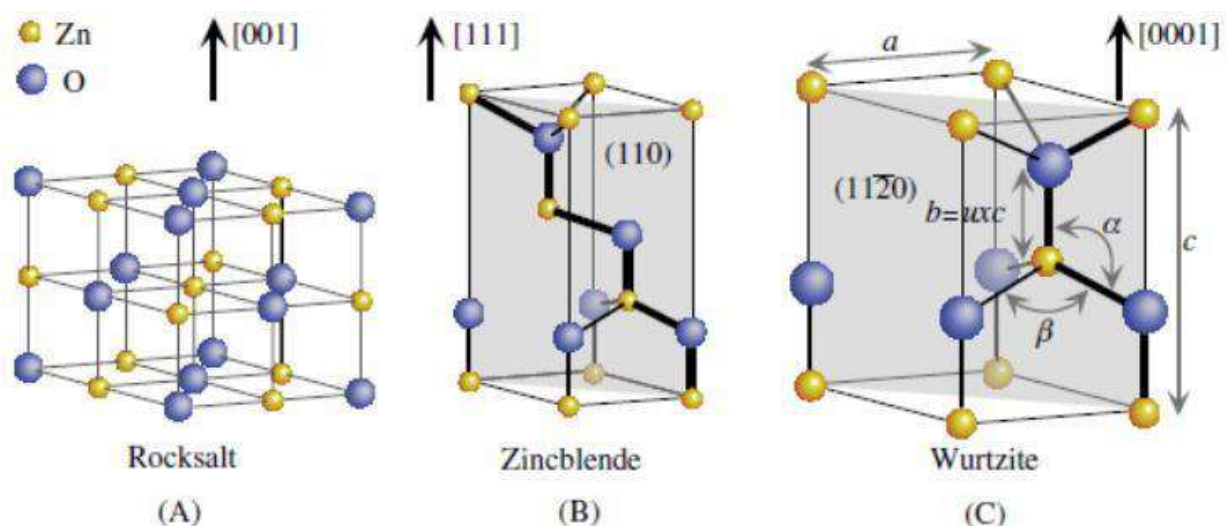
## I.1. Propriétés de ZnO

L'oxyde de zinc est un composé de formule chimique ZnO, qui existe sous différentes formes : massif, couche mince, nanostructure. Il possède des propriétés physico-chimiques très intéressantes (semi-conducteur, transparent dans une large gamme du spectre visible, bon catalyseur, non toxique et abondant sur terre) [8]. D'autre part, l'oxyde de zinc est un élément insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides [9].

Après avoir présenté quelques utilisations importantes de l'oxyde de zinc, nous concentrons ci-dessous sur les propriétés essentielles de cet oxyde sous la forme des couches minces.

### I.1.1. Propriétés structurales

Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. Le premier est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième c'est la structure RockSalt. ZnO cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure wurtzite; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène figure I.1. En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique [10].



**Figure I.1:** Les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a) Rocksalt, b) Zinc blende, c)- Hexagonale (wurtzite) [11].



En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction  $c$  est plus petite que pour les trois autres voisins. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4:4. La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau  $a$ ,  $c$  et  $u$ ;  $a$  étant le côté d'un losange constituant la base,  $c$  le côté parallèle à l'axe ( $oz$ ) et  $u$  est une coordonnée intérieure le long de cet axe [12]. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et du cation  $Zn^{2+}$  sont résumés dans le tableau I.1.

**Tableau I.1.** Caractéristiques de la structure cristalline de ZnO [13].

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe $c$ $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	$Zn = 1,31 \text{ \AA}$	$O = 0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
		$Zn^{2+}: 0,70 \text{ \AA}$	$O^{2-}: 1,32 \text{ \AA}$ (Pauling) [27]
		$Zn^{2+}: 0,78 \text{ \AA}$	$O^{2-}: 1,24 \text{ \AA}$ (Goldsmith) [28]
		$Zn^{2+}: 0,60 \text{ \AA}$	$O^{2-}: 1,38 \text{ \AA}$ (Shannon) [29]
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	

### I.1.2. Propriétés physiques

Les principales propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont regroupées dans le tableau I.2.

**Tableau I.2.**Caractéristiques physiques de l'oxyde de zinc massif cristallise dans une structure de type wurtzite [8].

Propriétés physiques	Valeurs
Masse volumique	5,606 g.cm <sup>3</sup>
Masse moléculaire	81,38 g.mol <sup>-1</sup>
Température de fusion	1975 °C
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24 fois la masse d'un électron
Conductivité thermique	≈1,1 W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

### I.1.3. Propriétés électriques

Les différentes propriétés électriques de l'oxyde de zinc ont été étudiées depuis longtemps ce qui lui permis d'avoir un très large domaine d'utilisation, mais les faibles valeurs de la mobilité des porteurs ne lui permettent pas une quelconque compétition dans le domaine des composants électriques Tableau I.3.Cependant ce problème est résolu maintenant par Eagle-Picher, où des mobilités de l'ordre de 200 cm<sup>2</sup>/V.s à 300 K ont été obtenues [12]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de son élaboration [14].

**Tableau I.3:** Quelques propriétés électrique de ZnO [14].

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300 K°	3,34 eV± 0,02
Type de la conductivité	n et p
Mobilité maximale des électrons	200 cm <sup>2</sup> /V.s
Masse effective des électrons	0,28 m <sub>0</sub>
Masse effective des trous	0,60 m <sub>0</sub>
Densité d'états dans BC	3,71.10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
Densité d'états dans BV	1,16.10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
Vitesse thermique des électrons	2,2.10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>
Vitesse thermique des trous	1,5. 10 <sup>7</sup> cm.s <sup>-1</sup>
Résistivité maximale	10 <sup>6</sup> Ω.cm
Résistivité minimale	10 <sup>-1</sup> Ω.cm

#### I.1.4. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible et proche-infrarouge celle-ci est due à son grand gap optique ( $\approx 3.3$  eV), son indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 et le seuil d'absorption se situe proche de 380 nm. Par ailleurs, sous forme de couches minces, son indice de réfraction (varié entre 1,7 et 2,20 [11]) et son coefficient d'absorption varie en fonction des conditions d'élaboration. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie du gap optique [15].

### **I.1.5. Propriétés chimiques et catalytiques**

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices.

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). 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, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques [16].

### **I.2.Applications de couches minces de ZnO**

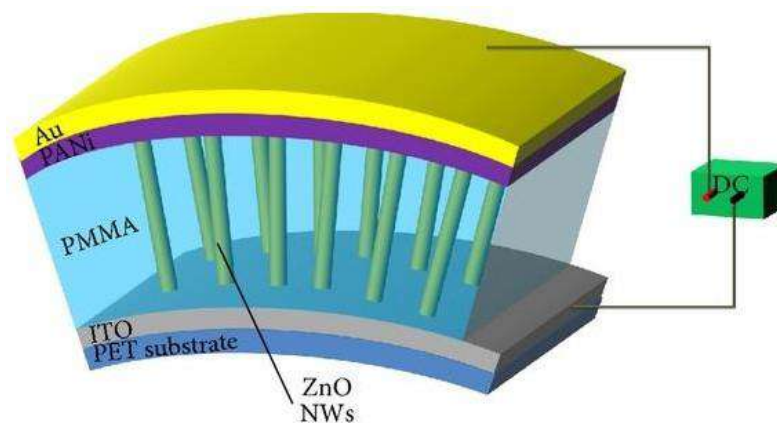
L'oxyde de zinc en couche mince occupe une place importante dans multiples applications modernes essentiellement dans l'industrie électronique grâce à ses propriétés catalytiques, semi-conductrices, électriques et optiques.

#### **I.2.1. Applications optoélectroniques**

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications pratiques des semi-conducteurs à large bande interdite tels que ZnO en optoélectronique. En effet, les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets (UV) et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autre part, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis et donc le stockage de données en grande densité [17].

### I.2.2. Diodes électroluminescentes

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse. Son fonctionnement repose sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur. L'oxyde de zinc a été utilisé aussi dans la fabrication des diodes électroluminescentes, et cela grâce à sa large bande interdite et sa grande énergie de liaison de l'exciton qui lui permettent d'avoir, à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse. Certains chercheurs ont alors développé une autre approche, pour obtenir des diodes électroluminescentes, via une hétérojonction de ZnO (type n) avec un autre semi-conducteur de type p. Y. Y. Liu et al. ont préparé un nouveau dispositif à base des nanofils de ZnO pour l'appliquer dans les LED bleues. Ils ont élaboré une hétérojonction inorganique/organique basée sur les nanofils de ZnO et un polymère conducteur PANi [13]. Cette hétérojonction est déposée sur un substrat flexible en polyéthylène téréphtalate (PET) recouvert d'indium-étain-oxyde (ITO) (Figure I.2).



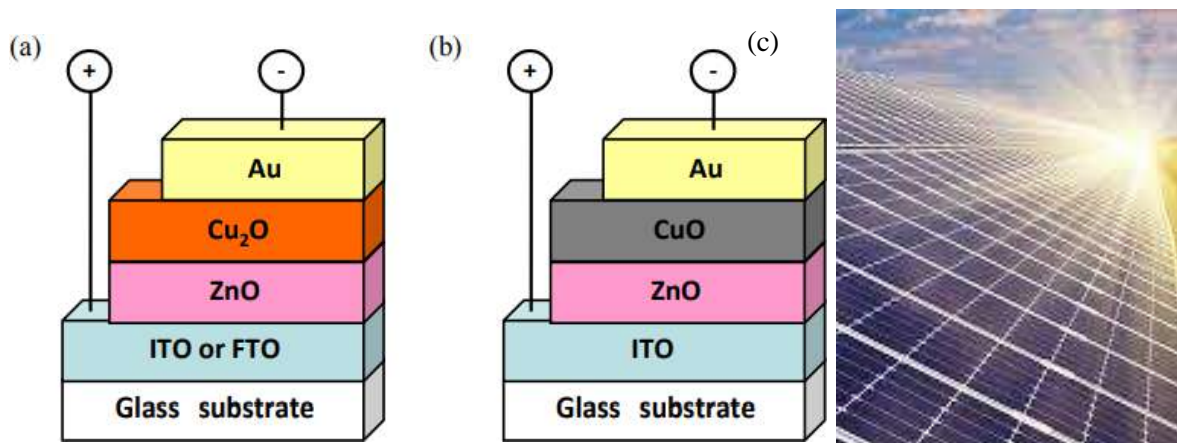
**Figure I.2 :** Exemple d'une application de couches minces de ZnO dans les diodes électroluminescentes [18].

Les résultats obtenus au cours de cette recherche présente un pic d'émission de lumière bleue à environ 400 nm avec une large émission liée aux défauts appariés dans les spectres EL. Ce dispositif est caractérisé aussi par une tension d'allumage d'environ 3 V, favorisant sa faible consommation électrique. Généralement, cette étude démontre la possibilité d'utiliser l'hétérojonction des nanofils de ZnO/PANi pour l'émission de lumière bleue.

### I.2.3. Application aux Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction [13]. Les oxydes transparents conducteurs (OTC) comme l'oxyde de zinc se trouvent alors dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles qu'a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un OTC à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis [19].

Des études récentes ont montré que l'application de ZnO en surface et sous certaines conditions peut également améliorer l'efficacité des cellules solaires [20,22]. Parmi ces études K. Fujimoto et al. ont été fabriquées par électrodéposition des cellules solaires à hétérojonction substrat/ZnO/Cu<sub>x</sub>O (Figure I.3). L'oxyde de zinc et les oxydes de cuivre ont été utilisés comme des semi-conducteurs de type n et de type p, respectivement. Un dispositif photovoltaïque basé sur une hétérojonction ZnO/Cu<sub>x</sub>O a fourni une densité de courant de court-circuit de 2,7 mAcm<sup>-2</sup> et une tension de circuit ouvert de 0,28 V sous une illumination de masse d'air de 1,5 [21].



**Figure I.3 :** Structures des cellules solaires à hétérojonction (a) ZnO/Cu<sub>2</sub>O, (b) ZnO/CuO et (c) Photo d'un panneau solaire [21].

### I.2.4. Application à la photocatalyse

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes.

a) **Formation de paires-électron/lacune:** Lorsque le photo-catalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction [23].

b) **Séparation des électrons et des lacunes :** La durée de vie des paires électrons - lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires [23].

c) **Réactions d'oxydation et de réduction :** Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution [23].

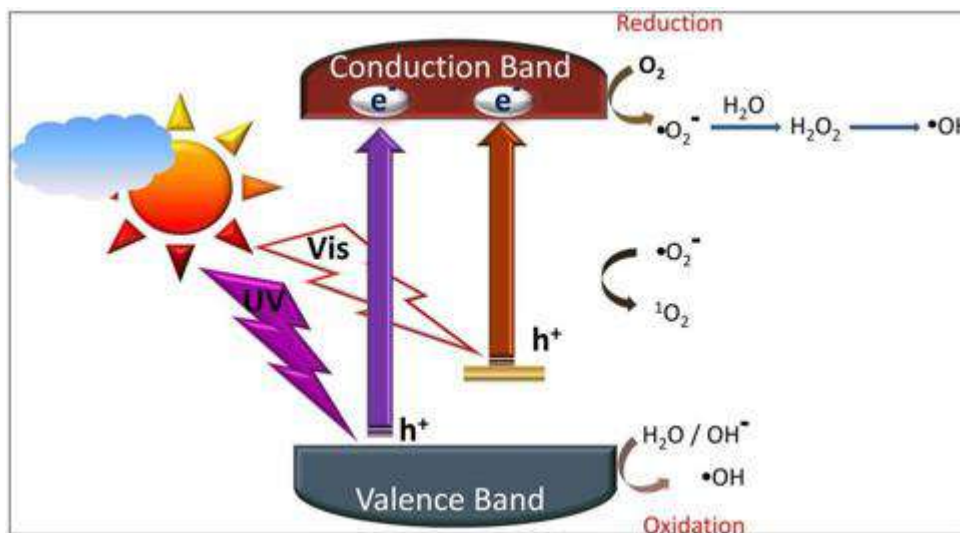


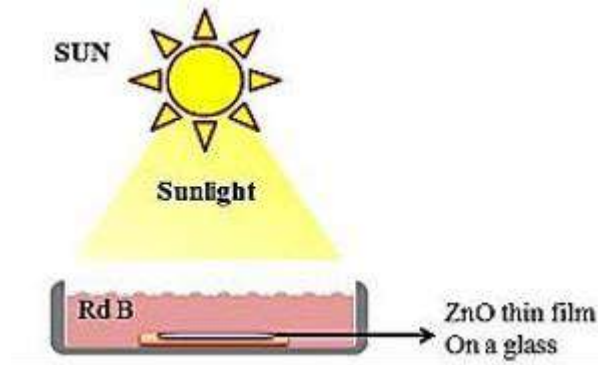
Figure I.4 : Principe de la photocatalyse [24].

Plusieurs travaux scientifiques ont été étudiés l'effet catalytiques de l'oxyde de zinc dans plusieurs domaines, parmi eux :

N. Yudasari et al. ont été utilisé la déposition par laser pulsé (PLD) afin de fabriquer des couches minces de ZnO pour une application photocatalytique de la Rhodamine B (RdB). La PLD semble être une méthode très prometteuse pour développer un bon photo-catalyseur et une certaine longueur d'onde convient pour produire un film mince de bonne qualité. Pendant 6 heures d'exposition sous la lumière du soleil, la concentration de RdB a été réduite à 9% par rapport à sa concentration initiale indiquant que le film de ZnO fonctionne comme



un bon photo-catalyseur. L'efficacité photocatalytique peut également être améliorée, en ajustant les paramètres PLD tels que l'énergie laser et le temps d'exposition au laser [25].



**Figure I.5 :** utilisation de couches minces de ZnO pour l'application photocatalytique de la Rhodamine B [25].

Une autre étude réalisée par A. Gupta et al. a porté sur le potentiel du rayonnement solaire pour la photocatalyse des colorants organiques en utilisant les couches minces de ZnO dans le but de développer des filtres à eau. Dans ce travail, un modèle mathématique a été développé pour incorporer les mécanismes de la réaction photocatalytique sur un film mince. Ces mécanismes incluent le transfert de film liquide, l'adsorption, la diffusion et la dégradation photocatalytique des molécules organiques. Les résultats obtenus montrent qu'il existe un comportement non linéaire des propriétés de ce catalyseur (ZnO) avec son efficacité d'adsorption. Aussi, la fraction d'adsorption augmente avec l'augmentation de la diffusivité, mais atteint au sommet après un certain point. La Figure I.6 présente la photodégradation du méthylène bleu sur la surface de couches minces de ZnO durant 135 min.

Cette étude suggère que l'irradiation solaire peut être utilisée pour éliminer efficacement les colorants organiques de l'eau, offrant une solution prometteuse pour développer des filtres à eau efficaces et durables [26].





**Figure I.6 :** (a) Courbes d'absorption du colorant Méthylène Blue (MB) sur un film de ZnO (b) décoloration progressive du MB sur ZnO en fonction du temps de la radiation [26].

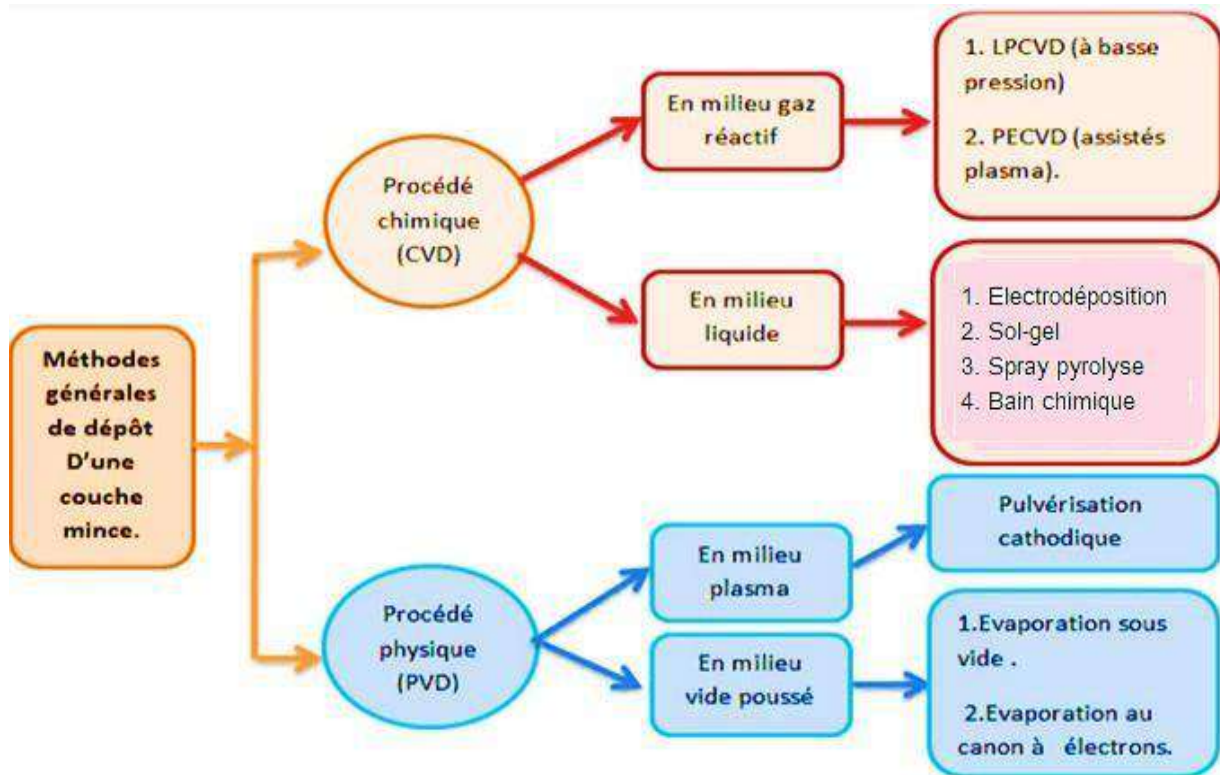
### I.2.5. Capteurs chimiques

La détection d'une espèce chimique ainsi que l'évaluation de sa quantité ou sa concentration ont été l'objet de nombreuses recherches ces dernières années du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très variés [27].

La conductivité de l'oxyde de zinc dépend fortement de la nature du gaz environnant. La présence de gaz réducteurs (CO, hydrocarbures, H<sub>2</sub>) entraîne une augmentation de la conductivité du film mince de ZnO, alors que la présence d'un gaz oxydant (NO<sub>2</sub>, ou O<sub>3</sub>) a un comportement inverse. Le mécanisme de détection de l'oxyde de zinc dépend de la température de fonctionnement du capteur, car il absorbe les molécules d'oxygène sous différentes formes (O<sub>2</sub>, O<sup>2-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>) avec l'absorption d'oxygène à la surface, un transfert d'électrons se produit, ce qui conduit à la formation d'une couche d'appauvrissement, qui entraîne une augmentation de la plupart du nombre de campagnes augmentant ainsi la résistance. Alors que le gaz réduit est autorisé à réagir avec l'oxygène à la surface pour former une nouvelle espèce, qui est adsorbée et provoque la réinjection d'électrons dans le réseau de ZnO, réduisant la résistance [11].

### I.3.Méthodes d'élaboration de couches minces de ZnO

Les méthodes d'élaboration de couches minces ont acquis un grand progrès et permettent de synthétiser des matériaux avec une grande pureté et une bonne qualité. Il existe deux grandes familles de méthodes de déposition des matériaux sous forme de couches minces: méthodes physiques (PVD: Physical Vapor Déposition) telles que l'évaporation ou la pulvérisation (croissance en phase gazeuse à partir de jets d'atomes ou de molécules du matériau que l'on veut déposer) et les méthodes chimiques(CVD : Chemical Vapor Déposition) , où les couches minces se forment en phase liquide généralement une réaction chimique libère les espèces nécessaires à la croissance [28,29]. Les différentes méthodes d'élaboration des couches minces sont illustrées sur la figure I.7 [30].



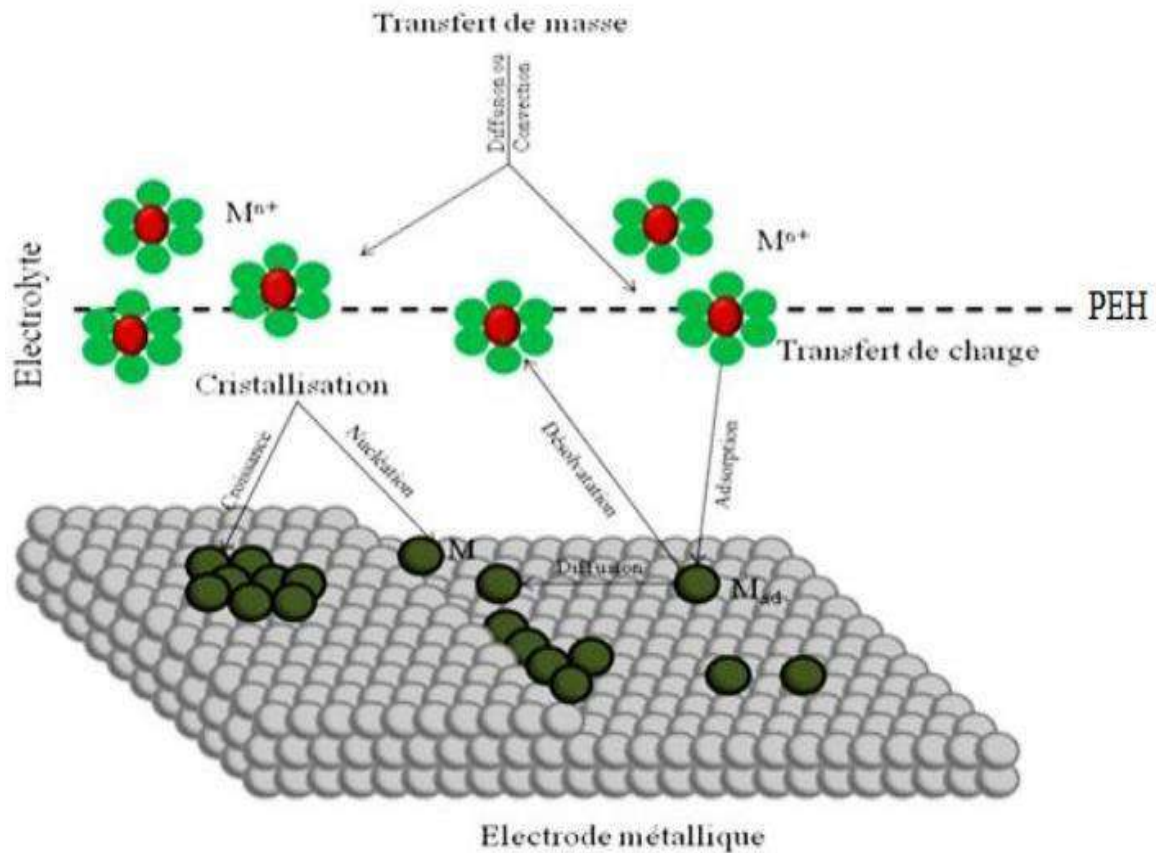
**Figure I.7 :** Les différentes méthodes de dépôt de couches minces [31].

Ce présent travail est basé sur l'élaboration de couches minces de ZnO par voie électrochimique (électrodeposition) qui est une technique simple et reproductible à grande échelle constituerait un pas important vers sa plus grande commercialisation. Cette méthode utilise l'application d'électricité entre deux ou trois électrodes qui sont immergées dans une solution contenant des sels métalliques pour le métal dans lequel le dépôt est fait. Selon les conditions d'étude (bain d'électrolyte, température, pH, vitesse, densité de courant...) il est possible d'obtenir des tailles de particules nanométriques. Il a des défauts intégraux dans le revêtement des impuretés trouvées dans l'électron. Ces impuretés sont susceptibles d'avoir un impact très important sur le comportement physique et chimique des dépôts [32].

Cette méthode se caractérise également par la haute précision, la fabrication en une étape, la possibilité de piloter la même forme complexe que nécessaire pour l'utilisation prévue, son coût relativement peu coûteux et la possibilité de fabriquer des variétés matériaux très fines et des échantillons poreux, ce procédé est disponible aux niveaux industriels et artisanaux [33].

### I.3.1. Mécanismes d'électrodéposition

Ce processus se déroule selon les étapes illustrées sur la figure suivante :



**Figure I.8** : Mécanismes de l'électrodéposition, PEH est le plan externe de Helmholtz [34].

#### 1) Transfert de masse

- **Migration** : Les ions se déplacent sous l'influence du champ électrique formé par le gradient de potentiel entre les électrodes.
- **Diffusion** : Contrôlé par le gradient de concentration pour le mouvement des ions entre l'interface de l'électrode et le sein de la solution, ce gradient résulte de la consommation d'espèces métalliques ioniques.
- **Convection thermique** : résulte du mouvement hydrodynamique du fluide consistant en mouvement mécanique et thermique...etc[35].

#### 2) Transfert de charge

Il s'agit d'un mécanisme un peu complexe, dans lequel les ions de la bicouche (une région très proche de l'électrode) sont affectés par des réactions de Van Der Waals conduisant à la décomposition ou plusieurs réactions à courte portée qui provoquent la chimisorption, puis ces ions se dissolvent et se déposent près de la interface d'électrode, puis elle est absorbée et la charge est convertie lors du dépôt électrochimique du métal de la manière

suivante, le métal se dépose à la cathode après une réaction simplifiée [36]:



où  $M^{n+}$  est l'ion métallique et n est la valence.

Le transfert de charge lors de l'électro cristallisation correspond à la liaison d'un électron métallique à des ions métalliques proches de la surface [37].

### 3) La cristallisation

Au cours de cette étape, l'adatome est cohésif et l'édifice cristallin en construction se solidifie, ce qui conduit à la croissance de gros cristaux ou à la formation de nouveaux cristaux [32].

---

---

# **Chapitre II : Méthodes expérimentales**

---

---

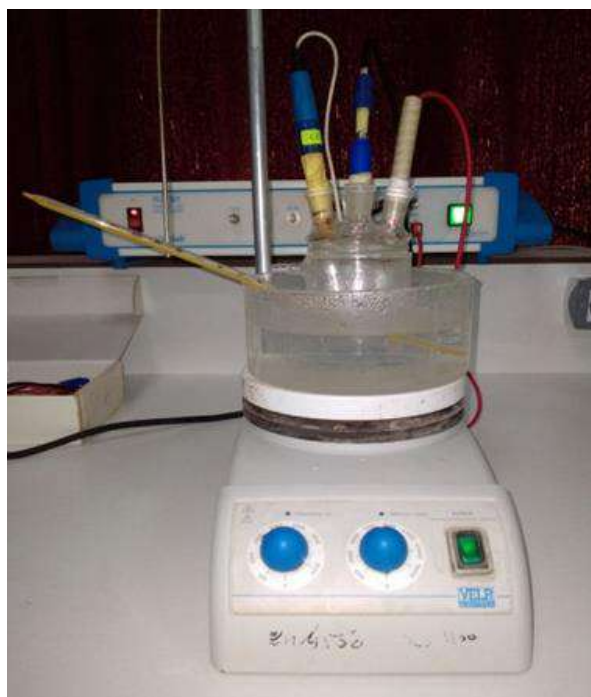
Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes techniques utilisées pour l'élaboration (voltamètre cyclique, chronoampérométrie) et la caractérisation (structurales, morphologiques) de nanostructures d'oxyde de zinc.

## II. 1 Dispositifs expérimentale des mesures électrochimiques

### II. 1. 1 Cellule électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule à trois électrodes en verre Pyrex de 100 ml à double paroi pour la circulation d'eau ce qui nous permet de fixer la température de notre solution à 70 °C durant l'étude électrochimique.

La cellule électrochimique utilisée est reliée à un Voltalab PGZ 301 qui est piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un programme voltmaster 4 qui permet de contrôler les conditions en fonction de la technique choisie. La figure II.1 présente la cellule et les électrodes utilisées pendant ce travail.



**Figure II. 1:** Montage électrochimique utilisé pour l'étude électrochimique.

### II. 1. 2 Les électrodes

La cellule électrochimique est une cellule conventionnel à trois électrodes, une électrode auxiliaire (contre électrode) en platine, une électrode de référence au calomel saturé et une électrode de travail qui représente le substrat de FTO (oxyde d'étain dopé en fluor  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ).

**a) Contre électrode**

C'est une électrode qui est utilisée pour mesurer la densité de courant lors de l'électrodéposition. Généralement pour la déposition de ZnO on utilise des contre électrodes en Pt ou en carbone selon le processus choisi. Dans ce travail nous avons choisi une contre électrode en platine pour son excellente conductivité et pour sa grande stabilité dans l'électrolyte.

**b) Electrode de référence**

En effet, lorsqu'on immerge un métal dans l'électrolyte, une différence de potentiel apparaît. Cette dernière n'est mesurable que par la mesure. L'électrode utilisée dans ce travail est une électrode au calomel saturée en KCl par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est fixe et ne varie pas pendant les expériences.

**c) Electrode de travail**

Est le substrat lui-même sur lequel le ZnO va être électrodéposé. Dans notre travail on a utilisé un substrat en verre conducteur de FTO (semi-conducteur).

**II.1.3 Nettoyage des substrats**

Le but du nettoyage des substrats est d'éliminer les différentes impuretés de leur surface pour obtenir un dépôt de bonne qualité avec des propriétés stables et reproductibles .

Pour rendre plus efficace le nettoyage des substrats, il est conseillé de l'accomplir dans un bain à ultrason pour favoriser l'élimination des impuretés. Dans ce travail nous avons nettoyé les substrats sous un bain ultrason selon les étapes suivantes [38]:

- Acétone : 10 min
- Rinçage avec de l'eau distillée
- Méthanol : 10 min
- Rinçage avec de l'eau distillée
- HNO<sub>3</sub> 45% : 1 min
- Rinçage avec de l'eau distillée
- Séchés à l'air ambiant.

### II. 1. 4 Solutions d'électrolyte

Pour réaliser le dépôt du ZnO, ces trois électrodes sont plongées dans un bain électrolytique aqueux composé de

- ZnCl<sub>2</sub> c'est le précurseur des ions Zn<sup>2+</sup>.
- NaNO<sub>3</sub> appelé électrolyte support sert à augmenter la conductivité électrolytique et il est utilisé aussi pour former les ions OH<sup>-</sup> par une réaction de réduction sur la surface du substrat.

**Tableau II.1** : la composition de bain électrolytique pour chaque expérience.

[NaNO <sub>3</sub> ] (M)	[ZnCl <sub>2</sub> ](M)
0.1	0
	0.001
	0.005
	0.01
	0.015

## II. 2 Techniques électrochimiques

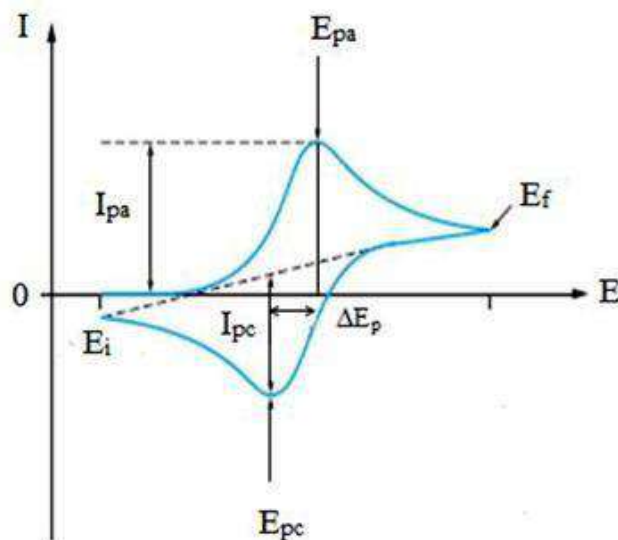
Les connaissances des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie), ou par la variation du courant en fonction du temps (chronoampérométrie) aux bornes d'électrolyse. Dans ce paragraphe, nous allons présenter les principes de ces deux techniques utilisées pour l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur un substrat de verre conducteur FTO.

### II.2.1 Voltampérométrie cyclique

Cette technique est beaucoup plus utilisée en électrochimie pour étudier les mécanismes réactionnels de différentes réactions chimiques et électrochimiques. La voltammétrie cyclique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel par rapport à l'électrode de référence variant linéairement avec le temps et à enregistrer l'évolution temporelle de la densité de courant à l'électrode de travail. Le voltammogramme qui en résulte comporte un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode [39].



Les caractéristiques fondamentales d'un voltampérogramme ont présentées dans la figure II.2.



**Figure II.2 :** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [40].

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ : Courants de pic anodique et cathodique.

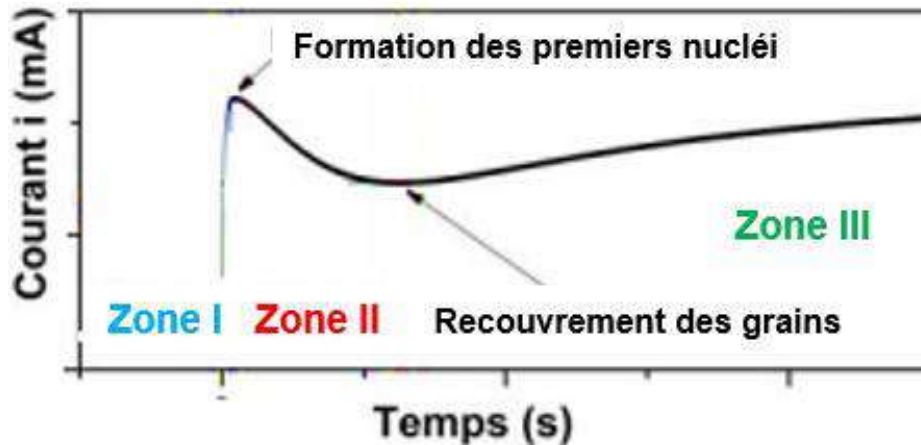
$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ : Potentiels de pic anodique et cathodique.

$\Delta E_p$ : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

La voltampérométrie cyclique est employée pour connaître la nature des espèces oxydables ou réductibles en solution. Elle permet aussi de mesurer les paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, et enfin de définir certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur [41].

### II.2.1 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, lorsqu'on impose un saut de potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode présente un intérêt primordial dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle lors des dépôts électrolytiques; elle permet alors de mettre en évidence les phénomènes d'électrodéposition d'une couche mince tels que la nucléation, la croissance,... [42, 43].



**Figure II.3:** Courbe typique du courant-temps (chronoampérogramme) [44].

Généralement le chronoampérogramme se divise en trois zones :

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.

Zone 2 : liée à la croissance des germes formés à la surface de l'électrode de travail.

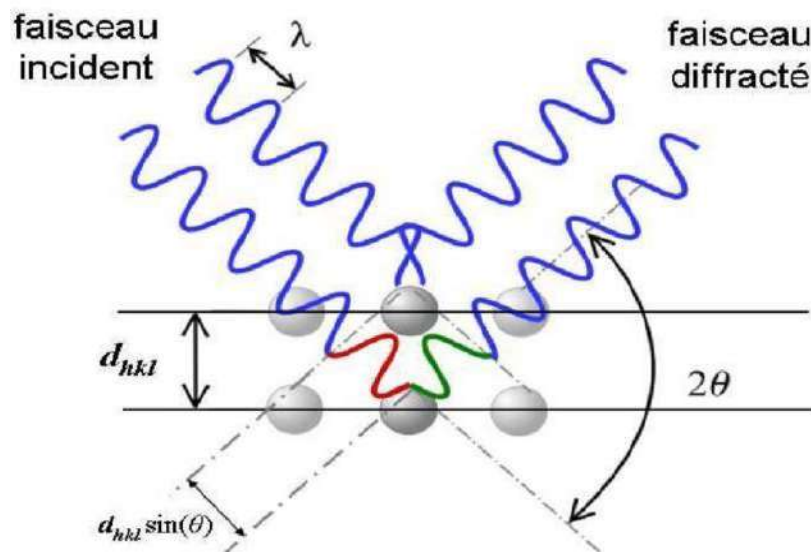
Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

## Méthodes de caractérisations

### Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est la principale méthode de caractérisation structurale que nous avons utilisée pour l'étude de nos dépôts. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [45]. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille des grains de ces matériaux.

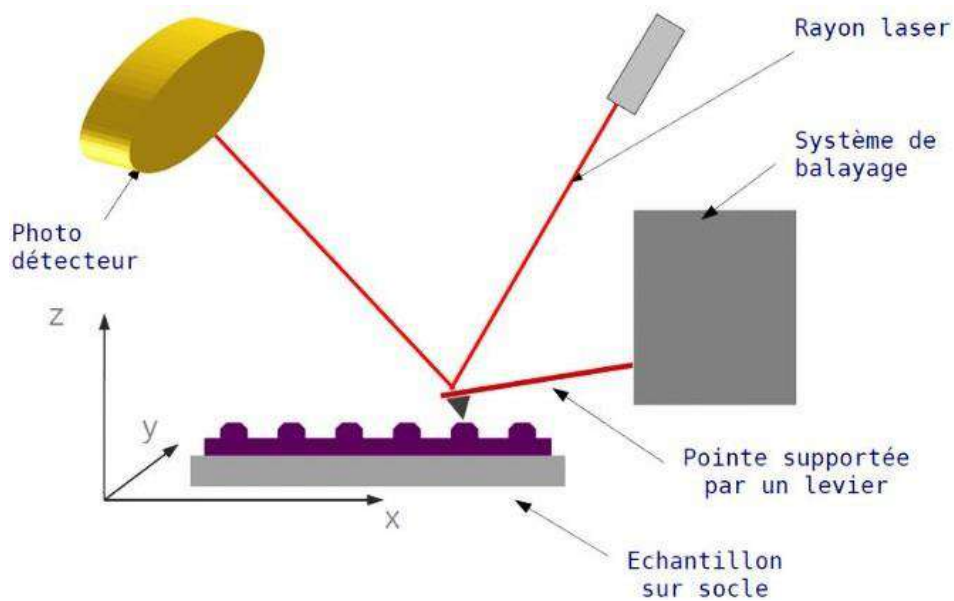
Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de surface. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (Figure II.4).



**Figure II.4:** Principe de la diffraction des rayons [46].

### Microscope à force atomique (AFM)

Les scientifiques sont parvenus à observer des échantillons de petites tailles à l'aide de lentilles optiques. Puis après les appareils optiques et à faisceau fixe sont apparus les microscopes à balayage en réflexion et en transmission et les microscopes à champ proche: à effet tunnel et à force atomique. Aujourd'hui, ces techniques permettent d'observer des objets à l'échelle atomique.



**Figure II.5 :** Schéma illustrant le principe de fonctionnement de l'AFM [47].

Dans ce travail nous avons présenté le microscope à force atomique avec lequel la topographie d'un échantillon peut être observée en 3 dimensions. Cette méthode est utilisée essentiellement pour étudier la morphologie des dépôts à des petites tailles.

- Un support pour l'échantillon souvent fabriqué en mica qui permet d'obtenir une surface plane pour une bonne analyse. Cette surface plane permet la fixation d'un échantillon liquide. Ceci permet d'éviter que le point emporte une partie de l'échantillon à analyser lors d'une mesure.
- Un levier fabriqué généralement en silicium, qui se déplace au-dessus de l'échantillon analysé. Il est souple et se déforme selon les forces d'êtres faible intensité qui lui sont appliquées par l'échantillon.

---

---

# **Chapitre III :** **Résultats et** **discussion**

---

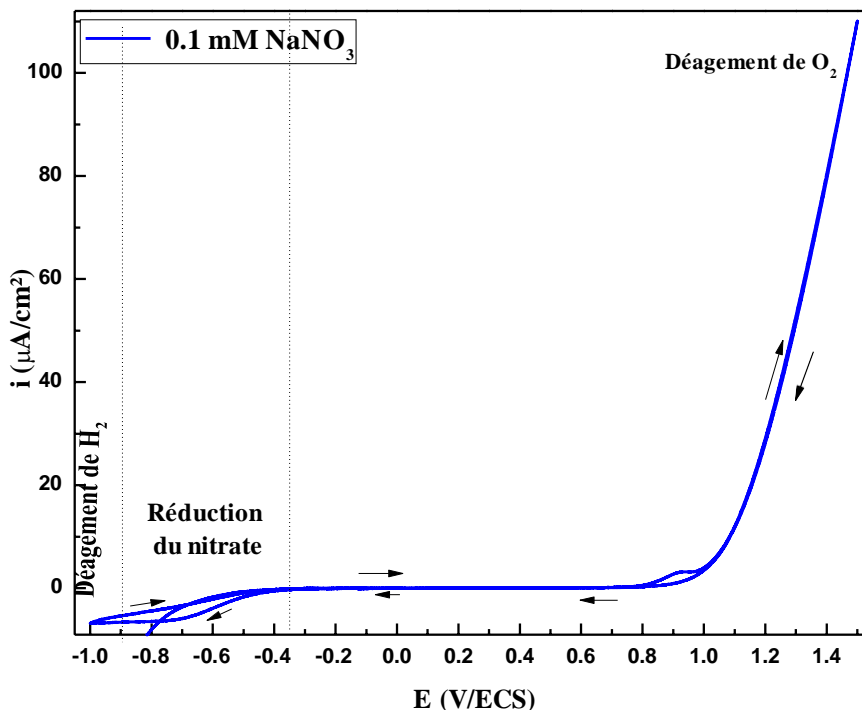
---

Ce troisième chapitre présente les résultats obtenus durant l'électrodéposition de nanostructures de ZnO sur un substrat FTO. Tout d'abord, deux méthodes électrochimiques ont été employées, la voltammétrie cyclique qui vise à déterminer le potentiel de réduction de l'espèce électroactive dans un milieu aqueux et la chronoampérométrie qui permet d'étudier les différents processus d'électrodéposition de ZnO. Nous verrons dans ce chapitre aussi l'effet de la concentration des ions Zn sur les différentes propriétés de ZnO électrodéposé sur FTO. La diffraction des rayons X et le microscope à force atomique sont utilisés pour identifier les caractéristiques structurales et morphologiques de nos échantillons. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'effet catalytique de nos dépôts comme un électrocatalyseur pour l'oxydation électrochimique de l'éthanol.

### III. 1 Etude électrochimique

#### III.1. 1 Voltammétrie cyclique

Afin d'étudier la stabilité électrochimique du substrat de FTO, un voltampérogramme a été tracé à 70°C à partir d'un électrolyte support  $\text{NaNO}_3$  de concentration de 0,1 M, la vitesse de balayage est fixée à  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figure III.1).



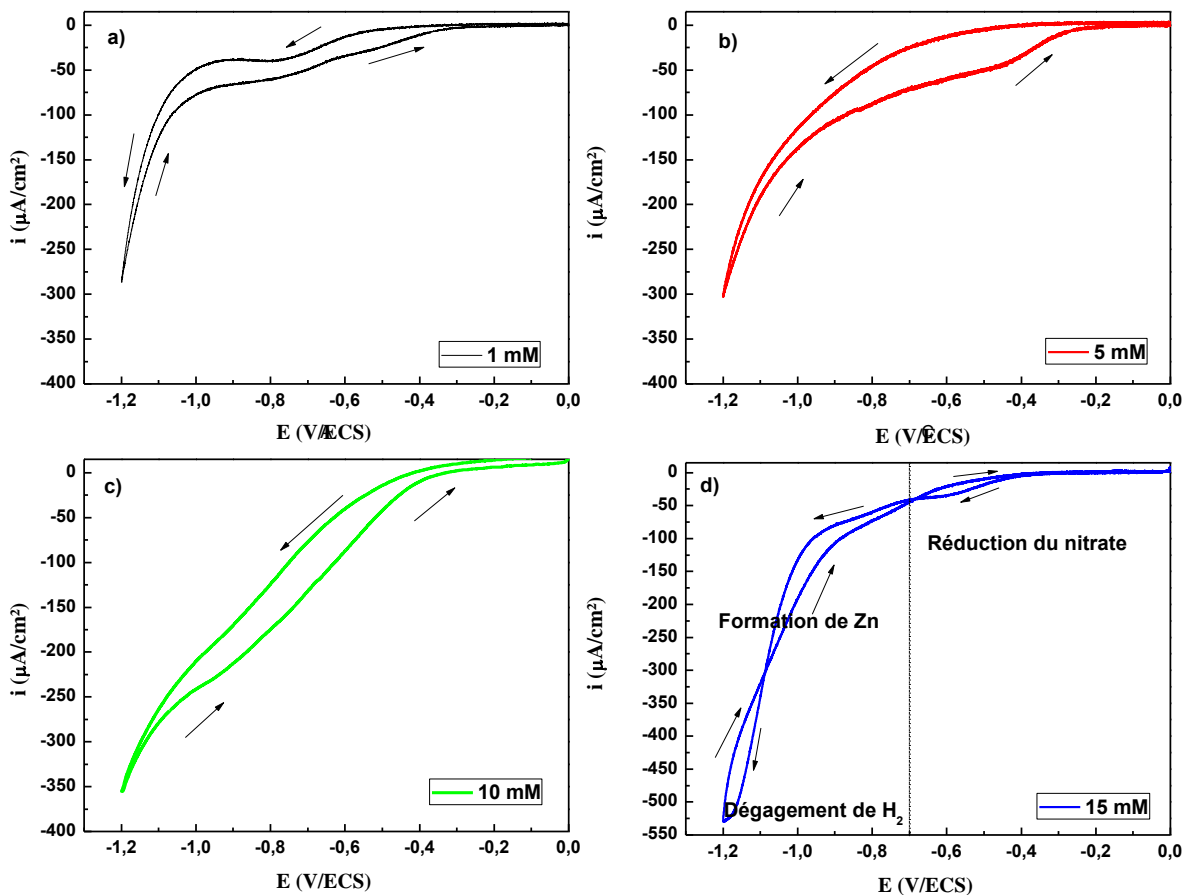
**Figure III.1 :** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de FTO plongée dans une solution électrolytique de 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  à 70 °C,  $v_b = 20 \text{ mV/s}$ .

Nous avons trouvé que notre substrat de FTO est stable électro-chimiquement sur un domaine de potentiel s'étend de -0,4 à +0.8 V. Il est confirmé qu'aucune réactivité électrochimique de l'électrolyte support n'est détectable dans ce domaine de travail. À partir d'un potentiel cathodique de - 0.4 V/ECS, un large épaulement a été apparu qui peut être attribué à la réduction des ions nitrates dissout dans la solution électrolytique pour former les ions d'hydroxydes selon la réaction suivante [48]:



On remarque aussi que l'hydrogène et l'oxygène gazeux sont libérés à partir d'un potentiel de -0.5 et +0.9 V, respectivement.

Pour de déterminer le comportement électrochimique de l'électrode de FTO en présence des ions de zinc métallique, nous avons tracé des voltammogrammes cycliques à différentes concentrations de  $\text{Zn}^{2+}$  variées de 1 à 15 mM, la température du bain électrolytique et la vitesse de balayage sont fixés à 70 °C et 20 mV/s, respectivement. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.2.

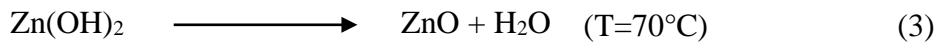


**Figure III.2 :** Voltampérométries cycliques d'une électrode FTO dans une solution contenant 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  et différentes concentrations de  $\text{ZnCl}_2$ .  $T = 70^\circ\text{C}$  et  $v_b = 20 \text{ mV/s}$ .

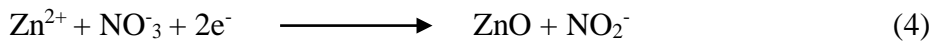
Durant le balayage aller, on remarque pour toutes les valeurs de concentrations de zinc

l'apparition de l'épaulement de la réduction des ions nitrates à un potentiel cathodique de  $-0.4$  V/ECS suivi par une chute de courant qui peut être attribué à la réduction des ion  $Zn^{2+}$  en zinc métallique, ce qui confirmer par le croisement du branche anodique et cathodique à un potentiel de  $-1.1$  V/ECS [49].

Le dépôt de nanostructures de ZnO se produit par une réaction chimique ente les ions  $Zn^{2+}$  (provenant du chlorure de zinc) et des ions hydroxyde  $OH^-$  (obtenus à partir du nitrate de sodium) au niveau du substrat FTO, avec un potentiel négatif suffisant pour conduire à la réduction des ions nitrate en nitrite, formant un hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2$  adsorbé sur la surface de FTO. L'hydroxyde de zinc se déshydrate à  $70$  °C pour former l'oxyde de zinc ZnO [3]. Le mécanisme de la formation de ZnO se traduit par les équations ci-dessous [50-52]:



La réaction totale sera comme suit :



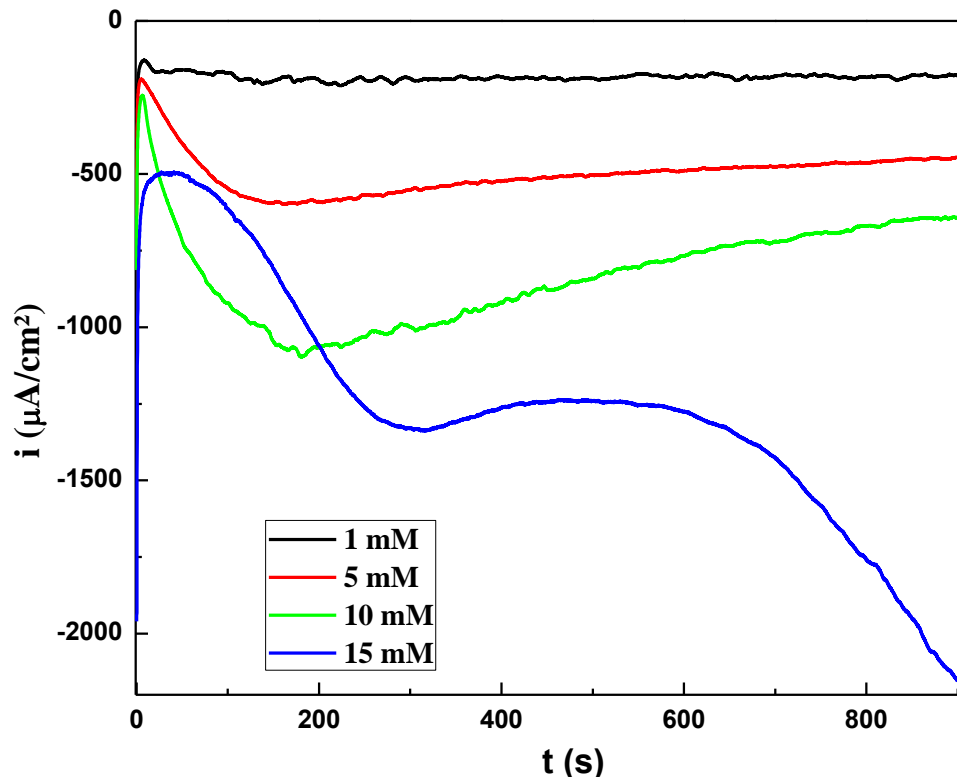
Pendant le balayage de retour, le courant anodique est extrêmement faible, ce qui montre que le ZnO déjà formé sur FTO est beaucoup plus stable. D'autre part, l'augmentation de la concentration des ions  $Zn^{2+}$  fait à augmenter le courant cathodique ce qui traduit par l'effet catalytique des ions métalliques sur la réduction du nitrate

A la lumière de ces résultats, nous avons choisi  $-1$  V/ECS comme un potentiel de déposition de nanostructures de ZnO sur un substrat de verre conducteur FTO.

### II.1. 2 Chronoampérométrie

L'électrodéposition des nanostructures d'oxyde de zinc sur un substrat en verre conducteur de FTO par la chronoampérométrie a été effectuée à partir d'un bain électrolytique contenant  $0.1$  M de  $NaNO_3$  et différentes concentration en  $ZnCl_2$  ( $1$ ,  $5$ ,  $10$  et  $15$  mM). La température du bain est fixée à  $70$  °C durant la déposition. La figure III.3 montre les chronoampérogrammes enregistrés pendant l'électrodéposition des couches minces de ZnO à  $-1$  V/ECS durant  $15$  min.





**Figure III. 3:** Chronoampérogrammes enregistrés lors de l'électrodéposition de ZnO sur la surface de FTO à différentes concentrations de ZnCl<sub>2</sub>.  $E_d = -1$  V/ECS,  $T = 70$  °C et  $t_d = 15$  min.

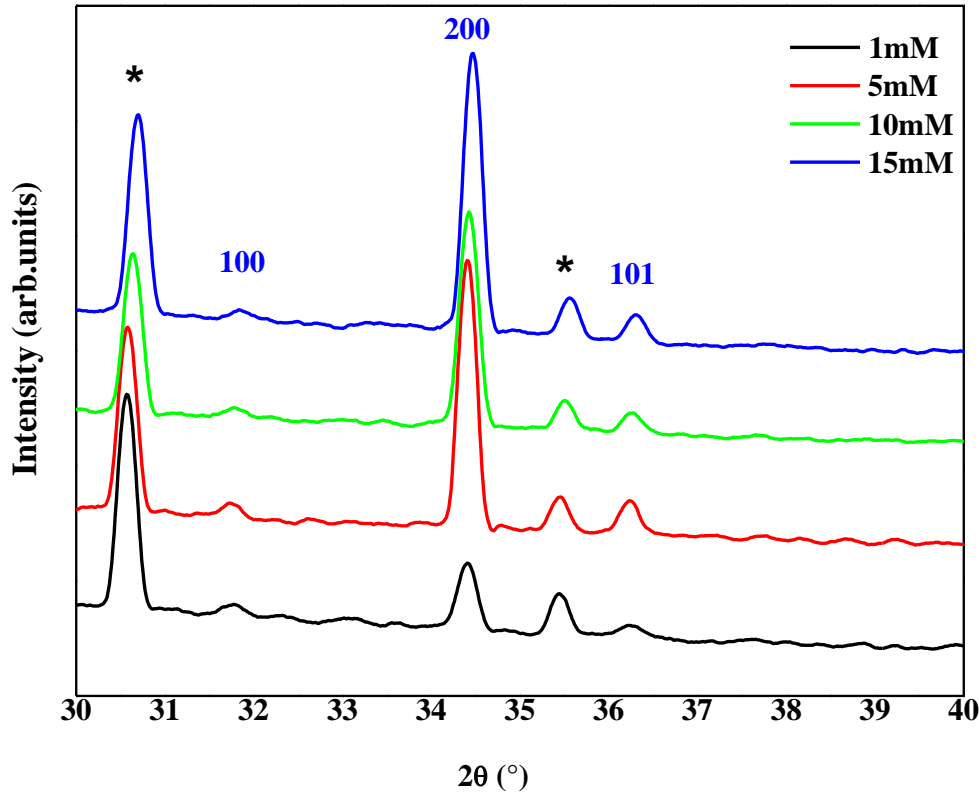
La figure III.3 indique que les chronoampérogrammes obtenus à différentes concentration en Zn<sup>2+</sup> ont une allure analogue. Egalement, elle présente une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de croissance tridimensionnelle [53].

Par conséquent, on peut remarquer que la densité de courant augmente proportionnellement à la concentration des ions Zn introduits dans l'électrolyte. Cela a été attribué à l'augmentation de la quantité déposée ainsi que à la vitesse de déposition en augmentant la concentration de Zn.

## II.2 Caractérisations des nanostructures de ZnO

### II.2.1 Caractérisation structurale par DRX

La diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer les caractéristiques structurales de nanostructures de ZnO déposées sur FTO telles que la structure cristalline et la taille moyenne des grains. La figure III.4 présente les spectres des rayons X des échantillons de ZnO obtenus à différentes concentrations de ZnCl<sub>2</sub>.

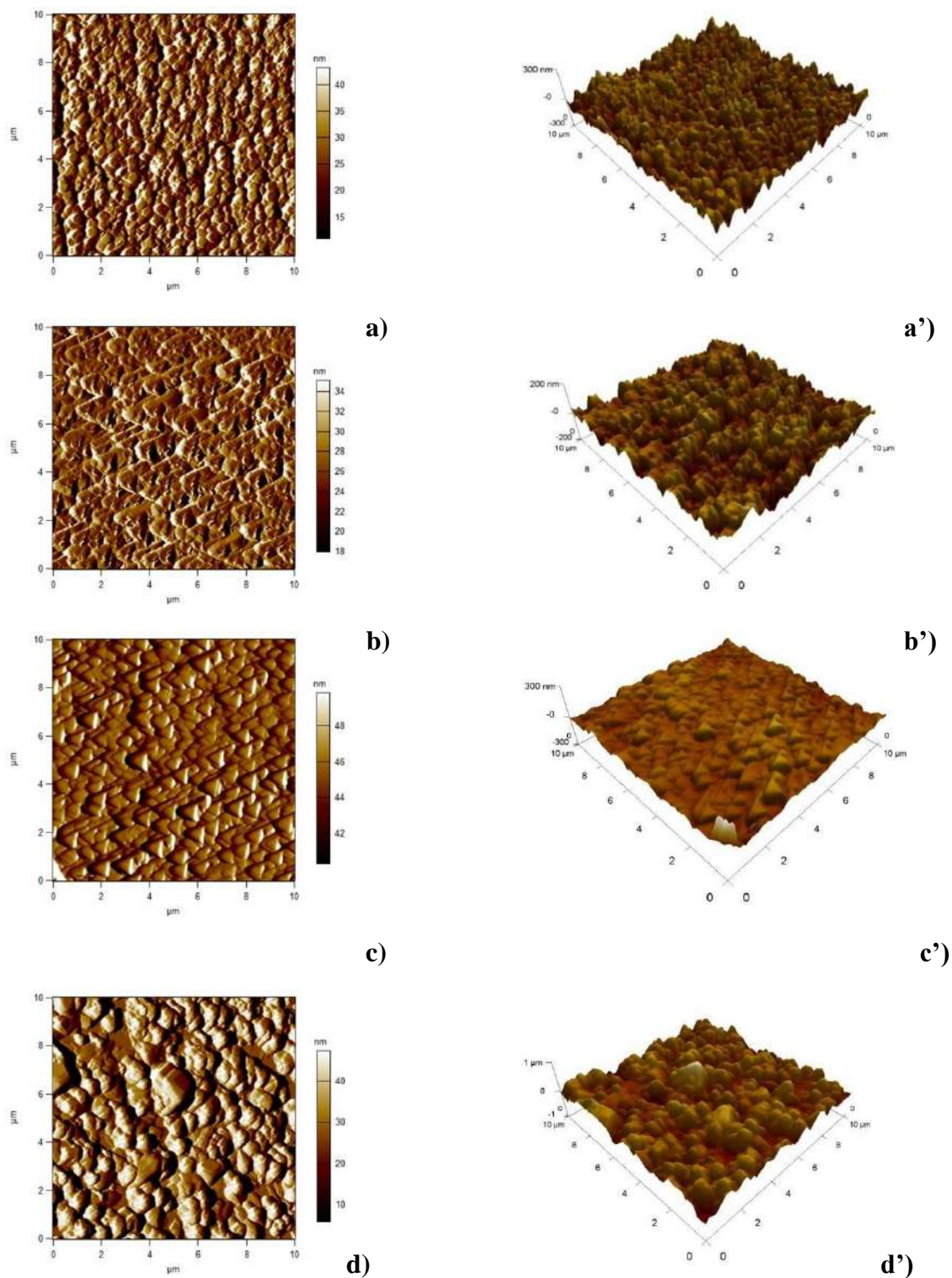


**Figure III. 4:** Spectres de diffraction des rayons X des nanostructures de ZnO électrodéposées sur FTO à différentes concentrations de  $\text{ZnCl}_2$ .

La comparaison entre les spectres obtenus montre que les dépôts de ZnO ont une structure hexagonale de type wurtzite, ce qui est confirmé par la présence de trois pics situés à  $31,8^\circ$ ,  $34,4^\circ$  et  $36,3^\circ$  correspondant aux directions (100), (002) et (101) de la phase de ZnO pur [54]. On constate aussi que l'intensité des pics de tous les dépôts augmente avec l'augmentation de la concentration de  $\text{Zn}^{2+}$ . Aucun pic lié à d'autres phases cristallines secondaires n'a été détecté. Cela indique qu'il n'y a aucune phase supplémentaire présente dans les échantillons. Également, les pics marqués par des étoiles sont liés au substrat de FTO.

### II.2.2 Caractérisation morphologique par AFM

Afin d'étudier les propriétés morphologiques des nanostructures de ZnO/FTO, nous avons utilisé la technique de microscopie à force atomique (AFM). Des images topographiques 2D et 3D sur une surface ( $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ) sont présentées dans la figure suivante :



**Figure III.5:** Images AFM de type 2D et 3D pour l'électrodéposition de nanostructures de ZnO sur FTO à différentes concentration en Zn.

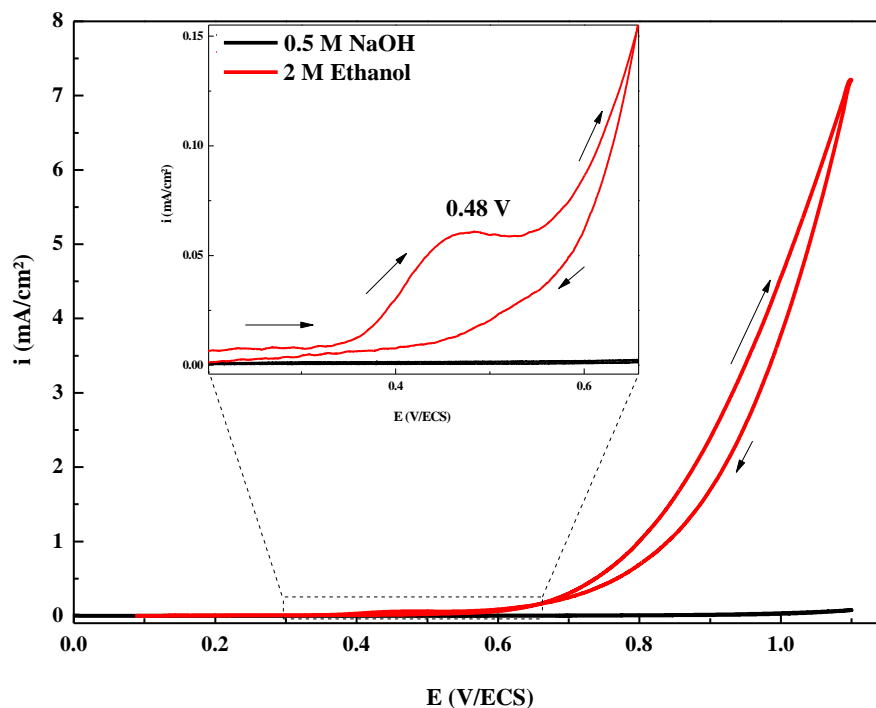
Les images AFM montre une distribution totale des nanostructures de ZnO sur la surface de FTO. D'autre part, la taille des grains a augmenté avec un changement remarquable de sa forme lorsqu'on augmente la concentration de  $\text{ZnCl}_2$ .

D'après les mesures obtenues par le microscope à force atomique, nous avons relevé les valeurs de la rugosité de la surface des échantillons RMS. On constate que la valeur de RMS augmente de 25 nm à 46 nm lorsqu'on augmente la concentration de  $Zn^{2+}$  de 1mM à 10 mM, puis elle diminuée à 40 nm pour une concentration de 15 mM.

## II.3 Application électro-catalytique de l'électrode de ZnO/FTO

### II.3.1 Comportement de l'électrode de ZnO/FTO en absence et en de présence de l'éthanol

D'après l'étude précédente, nous avons testé l'effet catalytique des électrodes de ZnO électrodeposé sur FTO à différentes concentrations de  $ZnCl_2$  (0.001, 0.005, 0.1 et 0.15 M) en absence et en présence de l'éthanol dans un milieu alcalin. D'après les résultats recueilles de la voltamétrie cyclique, nous avons constaté que seulement l'électrode électrodéposée à  $10^{-3}$  M de  $ZnCl_2$  a un effet catalytique sur l'oxydation de l'éthanol. Par conséquent, on peut conclure que la concentration de  $10^{-3}$  M est la valeur optimale pour l'électrodéposition d'une électrode avec une bonne activité catalytique pour l'oxydation de l'éthanol. Cette dernière électrode a été utilisée pour compléter notre étude.



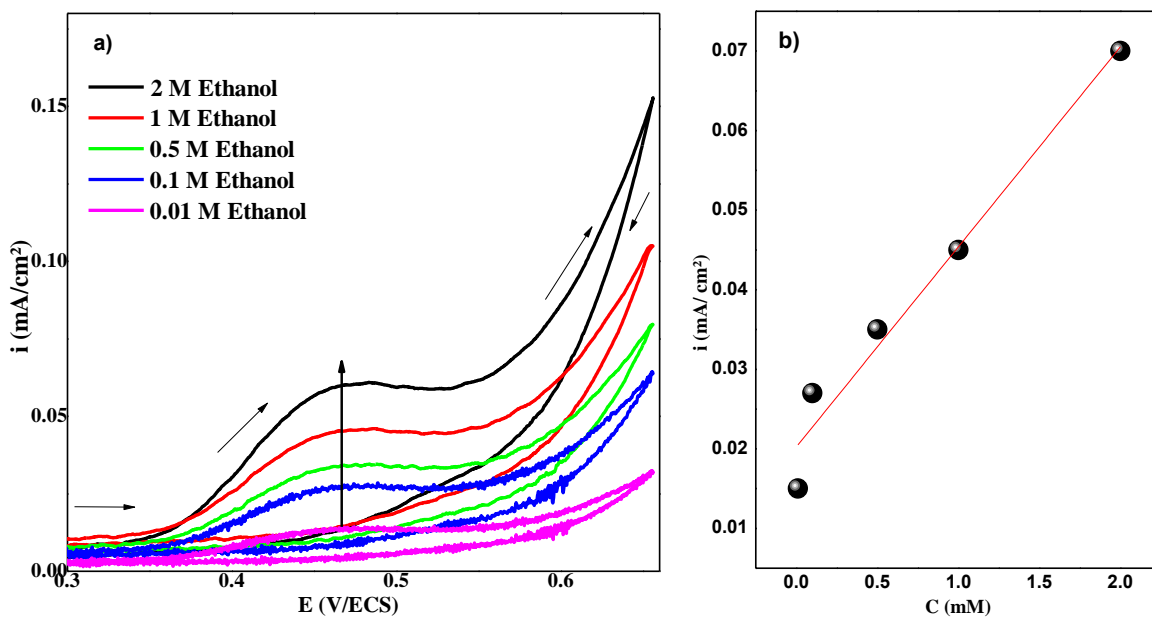
**Figure III.6 :** Voltammogrammes cycliques d'une électrode de ZnO/FTO en absence et en présence de l'éthanol.

La figure III.6 présente les voltammogramme cycliques de l'électrode de de ZnO/FTO enregistrés dans une solution de 0.5 M de NaOH en l'absence et en présence de 2 M d'éthanol

avec une vitesse de balayage de 20 mV/s, cette étude est effectuée à une température ambiante. Tout d'abord, nous avons étudié le comportement de ZnO/FTO en absence de l'éthanol, on observe qu'aucune réaction n'a été produite. D'autre part et en présence de 2 M d'éthanol, un pic anodique est appaître à +0.48 V/ECS avec un courant anodique égal à +0.07 mA/cm<sup>2</sup>, ce qui attribué à l'oxydation électro-catalytique de l'éthanol sur l'électrode de ZnO/FTO. Ces résultats sont en accordance à celle obtenus par Z.K. Ghouri et al. [55].

### II.3.2 Effet de la concentration d'éthanol sur l'effet électro-catalytique des nanostructures de ZnO

La figure suivante représente les voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode de ZnO/FTO plongée dans une solution basique de 0.5 M de NaOH en présence de différentes concentrations d'éthanol variées de 0.01 à 2 M. Ces voltammogrammes ont été réalisés dans une gamme de potentiel allant de 0,3 à 0,7 V/ECS et à température ambiante, la vitesse de balayage est fixée à 20 mV/s.



**Figure III.7 :** a) Voltammogrammes d'une électrode de ZnO/FTO plongée dans une solution de 0.5 M de NaOH en présence de différentes concentrations d'éthanol variées de 0.01 à 2 M,  $v_b = 20$  mV/s, b) Variation du courant en fonction de la concentration de l'éthanol.

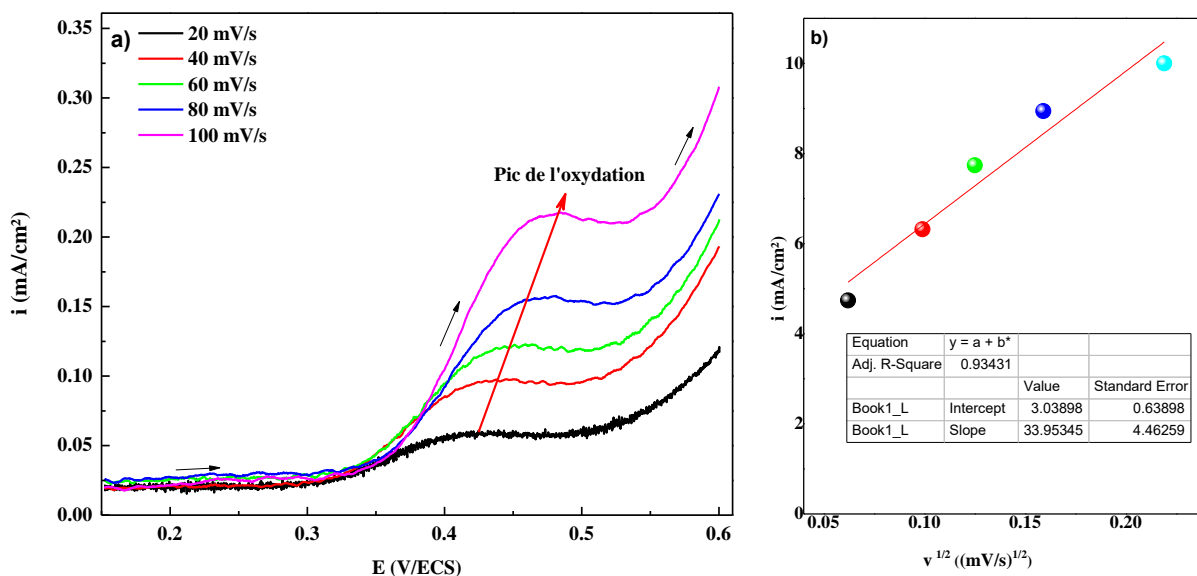
Comme le montrent les résultats expérimentaux, l'augmentation de la concentration de l'éthanol dans la gamme étudiée (0.01 à 2 M) entraîne une augmentation de la valeur de la densité de courant avec une proportionnalité linéaire.

Pour démontrer cette proportionnalité, nous avons tracé la variation des courants des

pics d'oxydation de l'éthanol en fonction de la concentration ce qui nous donne une droite linéaire avec un coefficient de corrélation de 0.96 et une pente de 0.025. Ce qui nous confirme la stabilité de notre dépôt.

### II. 3.3 Effet de la vitesse de balayage sur l'effet électro-catalytique des nanostructures de ZnO

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la vitesse de balayage (20, 40, 60, 80 et 100 mV/s) sur le comportement électrocatalytique du ZnO en présence de 2M d'éthanol. Les voltammogrammes obtenus sont présentés dans figure III.8.



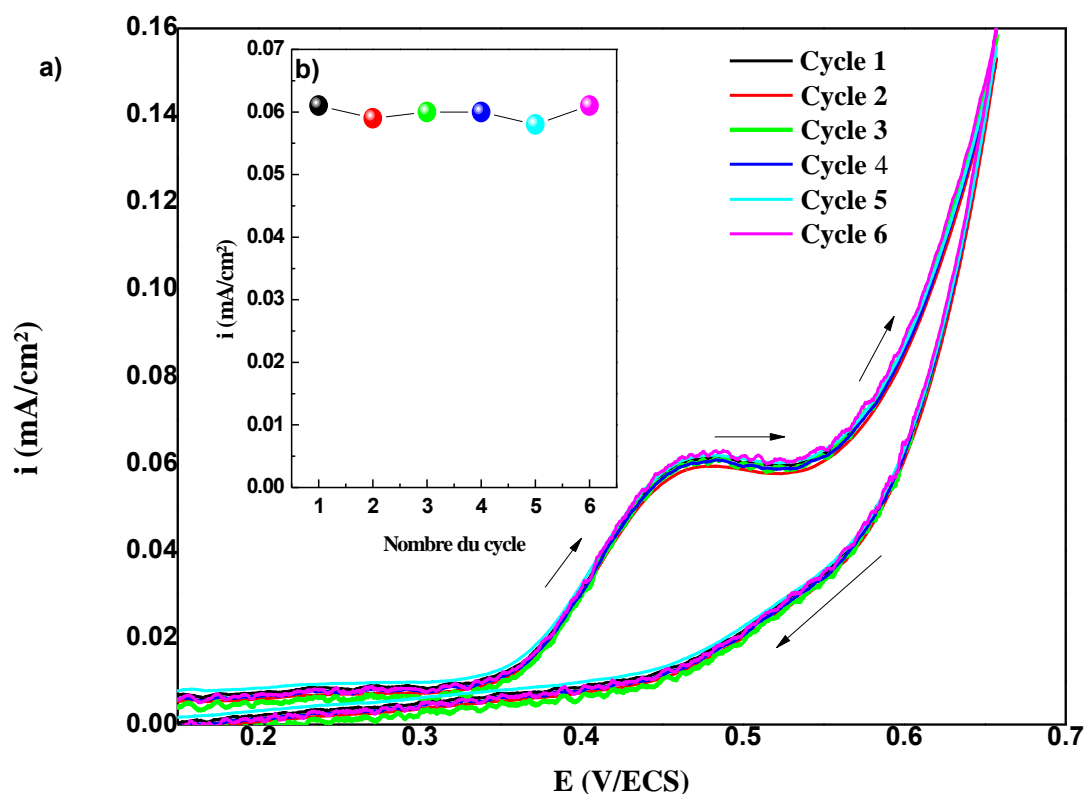
**Figure III.8:** a) Voltammogrammes cycliques d'une électrode de ZnO/FTO dans 2M d'éthanol à différentes vitesses de balayage, b) Variation de densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage.

Il est intéressant de noter que l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un décalage des pics d'oxydation de l'éthanol vers des potentiels plus positifs avec l'augmentation de l'intensité du courant de ces pics (Figure III.8.a). Ce résultat est en accord avec la littérature. La variation du potentiel du pic se manifeste généralement pour les réactions électrochimique irréversibles [56].

### II.3.4 Etude de la répétabilité de l'électrode de ZnO

La répétabilité des résultats d'oxydation de l'éthanol a été vérifié en effectuant six mesures voltamétriques sur une électrode de ZnO électrodéposé sur FTO à une concentration de 1 mM de ZnCl<sub>2</sub>. ces mesures ont été réalisés à température ambiante dans une solution de 0,5 M de NaOH et à une vitesse de balayage de 20 mV/s. Les voltammogrammes correspondant

à l'oxydation de 2 M d'éthanol sur l'électrode de ZnO sont présentés sur la figure III.9.



**Figure III.9 :** a) Cyclique voltammogrammes répétés six fois de l'oxydation de 2 M d'éthanol dans 0.5 M de NaOH sur une électrode de ZnO, b) Variation du courant de pic d'oxydation de l'éthanol durant six mesures enregistrées.

Selon les résultats obtenus, le courant du pic d'oxydation de l'éthanol sur l'électrode ZnO est varié dans un domaine très étroit situé entre 0,058 et 0,061 mA/cm<sup>2</sup>, cela confirme une bonne répétabilité des résultats [57]. Dans l'ensemble, les résultats suggèrent que l'électrode ZnO montre une réponse cohérente et fiable à l'oxydation de l'éthanol, avec une très petite plage de variation du courant. Ces résultats ont des implications importantes pour utiliser les électrodes à base de nanostructures de ZnO dans les applications de détection d'éthanol.

---

---

# Conclusion

---

---



## Conclusion

Dans ce travail, nous avons mené une étude axée sur l'oxyde de zinc sous forme des nanostructures déposées sur un substrat en verre conducteur FTO. Ces nanostructures sont déposées électro-chimiquement à partir d'un bain mixte de chlorure de zinc (1, 5, 10 et 15 mM) et de nitrate de potassium à haute température de 70 °C. Également, l'étude de ce travail est divisée en deux parties, la première partie est basée sur l'élaboration et la caractérisation des nanostructures de ZnO, et la deuxième partie présente l'effet électro-catalytique d'une électrode de ZnO/FTO en présence de l'éthanol.

La voltamétrie cyclique nous a permis de déterminer le potentiel cathodique lié à la déposition de ZnO. Également, l'augmentation de la concentration de  $Zn^{2+}$  a conduit une augmentation remarquable du courant, ce comportement est attribué à l'effet catalytique des ions  $Zn^{2+}$  sur la réduction du nitrate ainsi que sur la déposition des nanostructures de ZnO.

L'étude par chronoampérométrie a permis d'identifier les mécanismes de l'électrodéposition ainsi que de former les dépôts de ZnO sur FTO.

L'étude structurale par DRX des nanostructures de ZnO révèle que tous les dépôts sont polycristallins avec une structure hexagonale de type wurtzite et une orientation préférentielle suivant l'axe c.

L'analyse par AFM a montré que les dépôts de ZnO sont distribués uniformément sur toute la surface du substrat. L'augmentation de la concentration des ions  $Zn^{2+}$  conduit à un changement de la topographie.

Le comportement électrochimique des électrodes de ZnO/FTO vis-à-vis l'oxydation de l'éthanol a été étudié par voltampérométrie cyclique (VC) à température ambiante. Seulement l'électrode électrodéposée à  $10^{-3}$  M de  $ZnCl_2$  a un effet catalytique sur l'oxydation de l'éthanol. Cette électrode présente une bonne réponse électro-catalytique qui se traduit par l'abaissement des valeurs d'oxydation de l'éthanol (+0,48 V) et la bonne répétabilité des résultats.

En conclusion, l'utilisation de nanostructures de ZnO comme matériau d'électrode est une approche prometteuse pour améliorer l'activité électrocatalytique et la stabilité de l'oxydation de l'éthanol. Cela pourrait avoir des implications importantes pour le développement de sources d'énergie efficaces et durables.

## Résumé

Dans ce présent travail l'électro-oxydation de l'éthanol a été effectuée sur une électrode électro-catalytique de ZnO/FTO. Les nanostructures de ZnO ont été électrodéposées sur un substrat de FTO à partir d'un bain mixte contenant 0.1 M NaNO<sub>3</sub> et différentes concentrations de ZnCl<sub>2</sub>. La température, le potentiel et le temps de déposition sont fixés respectivement à 70 °C, -1 V et 15 min. Les spectres de DRX montrent que les échantillons obtenus à différentes concentration de ZnCl<sub>2</sub> ont une structure hexagonale de type Wurtzite et présentent une orientation préférentielle selon l'axe c. Les images AFM présente une distribution totale de ZnO sur la surface de FTO avec un changement remarquable de la topographie avec l'augmentation de la concentration de Zn<sup>2+</sup>. Les nanostructures de ZnO électrodéposées à 10<sup>-3</sup> M de ZnCl<sub>2</sub> ont une action électro-catalytique efficace sur l'oxydation de l'éthanol dans un milieu alcalin. Ceci est traduit par la bonne répétabilité, la stabilité et la diminution significative du potentiel d'oxydation d'éthanol. Dans l'ensemble, ces résultats suggèrent que l'électrode à base de nanostructures de ZnO pourrait être un bon candidat pour l'oxydation de l'éthanol.

**Mots clés :** électro-oxydation, éthanol, ZnO, nanostructures, stabilité.

## Abstract

In this work the electro-oxidation of ethanol was performed on an electro-catalytic electrode of ZnO/FTO. Nanostructures of ZnO were electrodeposited on an FTO glass substrate from a mixed bath containing 0.1 M NaNO<sub>3</sub> and various concentrations of ZnCl<sub>2</sub>. Temperature, potential and deposition time are set at 70°C, -1 V and 15 min, respectively. The DRX spectra show that samples obtained at different ZnCl<sub>2</sub> concentrations have a Wurtzite hexagonal structure and have a preferential orientation along the c axis. AFM images show a total distribution of ZnO on FTO surface with a remarkable change in topography with increased Zn<sup>2+</sup> concentration. ZnO nanostructures electrodeposited at 10<sup>-3</sup> M ZnCl<sub>2</sub> have an effective electrocatalytic action on ethanol oxidation in an alkaline medium. This is reflected in good repeatability, stability and significant decrease in ethanol oxidation potential. Overall, these results suggest that the electrode based on the ZnO nanostructures may be a good candidate for ethanol oxidation.

**Keywords:** electro-oxidation, ethanol, ZnO, nanostructures, stability.

## ملخص

في هذا العمل، تم إجراء الأكسدة الكهروكيميائية للإيثانول على محفز كهربائي مصنوع من أكسيد الزنك فوق صفيحة من أكسيد القصدير المطعم بالفليور ZnO/FTO. تم ترسيب الهياكل النانوية ZnO على ركيزة FTO من خلال حمام مختلط يحتوي على 0,1 مولال من نترات الصوديوم وتراكيزات مختلفة من كلور الزنك. درجة الحرارة والجهد ووقت الترسيب حددت عند 70 درجة مئوية، -1 فولت و 15 دقيقة على التوالي. تظهر أطيف DRX أن العينات التي تم الحصول عليها بتركيزات مختلفة من كلور الزنك لها بنية سداسية من نوع Wurtzite ولها اتجاه تفضيلي على طول محور c. تُظهر صور AFM توزيعًا إجماليًا لـ ZnO على سطح FTO مع تغيير ملحوظ في التضاريس مع زيادة تركيز الزنك. هياكل ZnO النانوية التي يتم وضعها في 10<sup>-3</sup> مولال من كلور الزنك لها عمل تحفيزي كهربائي فعال على أكسدة الإيثانول في وسط قلوي. ينعكس هذا في التكرار الجيد والاستقرار والانخفاض الكبير في إمكانات أكسدة الإيثانول. بشكل عام، تشير هذه النتائج إلى أن قطب البنات النانوية لأكسيد الزنك قد يكون مرشحًا جيدًا لأكسدة الإيثانول.

**الكلمات المفتاحية:** الأكسدة الكهروكيميائية، الإيثانول، أكسيد الزنك، الهياكل النانوية، الاستقرار.

---

---

# **Références bibliographiques**

---

---

## Références bibliographiques

- [1] P. Joghee, J.N. Malik, S. Pylypenko, R. O’Hayre, *MRS Energy & Sustainability*, 2 (2015)E3.
- [2] P. Barbaro, C. Bianchini, *Catalysis for Sustainable Energy Production, Part: One Fuel Cells*, (2009).
- [3] A.El Attar, L. Oularbi, S. Chemchoub, M. El Rhazi, *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (2020) 8887-8898.
- [4] M. Ghalkhani, R. A. Mirzaie, A. Banimostafa, *Journal of Solid State Chemistry*, 288(2020) 121398.
- [5] F. Zahrir, R. Merabet, *Mémoire de Licence, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou Arreridj* (2013).
- [6] H. Lahmar, *Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas - Sétif 1* (2013).
- [7] Z. Qiao, C. Xia, Y. Cai, M. Afzal, H. Wang, J. Qiao, B. Zhu, 392 (2018) 33-40.
- [8] A.Boukhanoufa, *Mémoire de Master Université Ferhat Abbas - Sétif 1* (2015).
- [9] S. Hammachi, *Mémoire de Master Université M’hamed Bougara de Boumerdès* (2017).
- [10] A.Abdallah. *Mémoire de Magister Université de Constantine* (2007).
- [11] A.Maache, *Thèse de Doctorat Universitéde Sétif 1* (2021).
- [12] F. Ynineb, *Mémoire De MagisterUniversité -Mentouri- Constantine* (2010).
- [13] K. Fouad, *Thèse De Doctorat Université Frères Mentouri Constantine* (2015).
- [14] A.Bennaceur, *Mémoire De Master Université De Mohamed Boudiaf - M’sila* (2016).
- [15] P. Kumar, N. Kumari, P. Sarkar, S. Singh, B. C. K. Mishra, R. S. Katiyar, *Journal of Applied Physics A*, 128 (2022) 372.
- [16] Z. Khaled, *Mémoire de Master Université M<sup>ed</sup> Khider Biskra* (2013).
- [17] Z. Benkhanouche, *Mémoire de Master Université Abderrahmane Mira –Bejaia* (2021).
- [18] Y.Y. Liu, X.Y. Wang, Y. Cao, X.D. Chen, S.F. Xie, X.J. Zheng, H.D. Zeng *Journal of Nanomaterials* , (2013) <https://doi.org/10.1155/2013/870254> .

- [19] Y. Benkhetta, Mémoire de Université M<sup>ed</sup> Khider Biskra (2013).
- [20] T. Cheng, L. Wang, B.V. Merinov, *Journal of the American Chemical Society*, 140, 25 (2018) 7787–7790.
- [21] K. Fujimoto, T. Oku, T. Akiyama, A. Suzuki, *Journal of Physics: Conference Series*, (2013), Doi:10.1088/1742-6596/433/1/012024.
- [22] R. Pietruszka, B.S. Witkowski, E. Zielony, K. Gwozdz, E. Placzek-Popko, M. Godlewski, *Journal of the International Solar Energy Society*, 155 (2017) .
- [23] H. SERRAR , Mémoire de Master Université des Frères Mentouri Constantine-1 (2019).
- [24] S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O’shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, *Journal of Physical Chemistry Letters* 5, 15, (2014) 2543–2554.
- [25] N Yudasari, D S Kennedy, M M Suliyanti, *Journal of Physics: Conference Series* **1191** (2019) 012009.
- [26] A.Gupta, J.R. Saurav, S. Bhattacharya, *Journal of Materials Chemistry*, 87 (2015), <https://doi.org/10.1039/C5RA10456D>.
- [27] M.S. Krishna, S. Singh, M. Batool, H.M. Fahmy, K. Seku, A. E. Shalan, S.L. Mendez, M.N. Zafar, *Journal of Royal Society of Chemistry* (2023) <https://doi.org/10.1039/D2MA00878E>.
- [28] H.J. Michel, H. Leiste, K.D. Scheibaum, J. Halbritter, *Appl.Surf.Sci.*126 (1998).
- [29] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M .Gabas , E.Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, *Journal of Thin Solid Films*, 426, (2003) 68-77.
- [30] S. Bouhadjar et M. Zabat, Mémoire de Master Université de Larbi Ben M’hidi-Oum El Bouaghi (2020).
- [31] B.Mameri et L. Zerari, Mémoire de Master Université Larbi Ben M’hidi Oum El Bouaghi (2020).
- [32] H. Boulabsel et L. Boudjeriou, Mémoire de Master Université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel (2021).
- [33] A.Touhmi, Mémoire de Master Université Mohamed Khider De Biskra (2019).
- [34] S. Tebbakh, Thèse de Doctorat Université Ferhat Abbas-Setif1(2016)

- [35] A.Mekkaoui, Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider-Biskra (2018).
- [36] L. Achouri , Mémoire de Master Université Badji Mokhtar- Annaba (2017).
- [37] N. Hamri , Mémoire de Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (2011).
- [38] A. Hafedallah, Mémoire de Magister Université mentouri constantine(2007).
- [39] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec (1985).
- [40] D. Mohra, Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf-Oran (2018).
- [41] S. Raphael, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France (2001).
- [42] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réactions en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [43] P.T. Eak, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France (1981).
- [44] J. Szymczak, Thèse de doctorat, Université de Lorraine (2013).
- [45] A.Michel, Thèse de Doctorat, ULP de Strasbourg, France (1995).
- [46] O. Abbes, Thèse de Doctorat, Université D'Aix-Marseille (2017).
- [47] S. Bebiche, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1 (2015).
- [48] M. Izaki, T. Omi., Appl. Phys. Lett., 68 (1996) 2439.
- [49] R.K. Pandey, S.N. Sahu, S. Chandra, "*Handbook of Semiconductor Electrodeposition*", marcel Dekker Inc., New York, (1996).
- [50] T. Pauporté, I. Jirka, Electrochim. Acta., 54 (2009) 7558.
- [51] J. Lee, S.C. Nam, Y. Tak. Korean, J. Chem., 22 (2005) 161.
- [52] T. Pauporté, D. Lincot, J. Electroanal. Chem., 517 (2001) 54.
- [53] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, et al., "Electrocrystallisation in Instrumental Methods in electrochemistry", Ellis Horwood, Chichester, Cha.9 (1987).
- [54] F.V. Molefe, S.J. Mofokeng, M. Khenfouch, M. Achehboune, M.S. Dhlamini, B.M. Mothudi, L.F. Koao, Journal of Physics, 1292 (2019) 012016.

- [55] Z. K. Ghouri, K. Elsaid, A. Abdel-Wahab, Ahmed Abdala, M.Z. Farhad, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03209-w>
- [56] K. M. Hassan, A. A. Hathoot, R. Maherb, M. Abdel Azzem, *Journal of The Royal Society of Chemistry*, 8 (2018) 15417–15426.
- [57] J. Liu, X. Lin, M. Su, B. Du, L. Li, J. Bai, M. Zhou, *Journal of Talanta*, 219 (2020) 121323.