

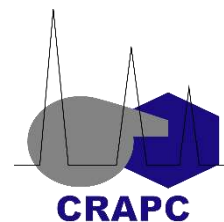
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET

POPULAIRE MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR



ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDIMERBA HOUARGLA



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 :

MOKDAD ROMAÏSSA et HASSANI DOUAA

Thème:

Etude des propriétés de nanostructures d'oxyde de zinc et leur activité catalytique pour l'oxydation de l'éthanol

Soutenu publiquement le : 15/06/2023


Devant le jury composé de :

Dr. Guerdouh Amal	MCB (UKM Ouargla)	Présidente
Dr. Ahmed Tabchouche	MCB (UKM Ouargla)	Examineur
Dr. BACHA Oussama	MCB (UKM Ouargla)	Encadreur
Dr. BAKA Ouidad	MCA (UKM Ouargla)	Co-Encadreur

Année Universitaire: 2022/2023

Remerciements

Ce travail a été réalisé au centre de recherche des analyses physico-chimiques 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. Tabchouche Ahmed et le Dr. Guerdouh Amal, 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

Je dédie ma graduation à celle dont j'espère toujours la satisfaction, à ma consolation et ma fierté, à celle dont les larmes ont coulé jours et nuits pour voir le sourire se dessiner sur nos visages, à celle qui nous a voué sa vie et ainsi oublié elle-même, au plus grand cadeau que Dieu m'ait accordé, à la lumière de mes yeux et à la lumière de ma vie, ma tendre mère, mon cher père, toi bel être humain, mon soutien. Et mon trésor, je dédie mon diplôme à vous, et à ceux qui m'ont donné gratuitement et m'ont aimé sans frontières, montrez-moi le chemin et donnez-moi la clé du succès, mes frères {Afafe Hana Ayat al-Rahman} à qui je demande à Dieu de perpétuer, préserver et prenez soin de lui afin qu'il reste pour moi comme un soutien pour mon frère {Sofyan} et sa femme et sa fille, vous qui m'avez fait atteindre mon diplôme alors que je réussis et avec bonheur, mes chers amis, Khalifa Ibrahim, Nur al- Din, mon cher, mon cher professeur, Mohammad Yakoub belaid, et à tous ceux qui m'ont aidé et qui ont été à mes côtés tout au long de ma carrière, mes amis, que Dieu vous protège, et à toute ma famille

MOGDAD ROMAISSA



Dédicace

Je dédie ce mémoire à mes chers parents qui ont été toujours à mes côtés et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longues années d'études. En signe de reconnaissance, qu'ils trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude pour tout ce qu'ils ont consenti d'efforts et de moyens pour me voir réussir dans mes études. A toute ma famille et à toutes mes amies.



HASSANI DOUAA

Sommaire

Sommaire

Liste des tableaux	I
Liste des figures	II
Introduction générale	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I.1 Oxyde de zinc ZnO	3
I.1.1 Propriétés de ZnO	3
I.1.1.1 Propriétés structurale	3
I.1.1.2 Propriétés physiques	4
I.1.1.3 Propriétés optiques	5
I.1.1.4 Propriétés catalytiques	5
I.1.2 Applications de ZnO	5
I.1.2.1 Détection d'espèce chimique	5
I.1.2.2 Les capteurs de gaz	6
I.1.2.3 Sondes et Nanorésonateurs	9
I.1.2.4 Photodétecteurs	10
I.1.2.5 Cellules solaires	10
I.1.3 Elaboration de ZnO	12
I.1.3.1 L'électrodéposition	13

<i>Chapitre II : Méthodes expérimentales</i>	
II. 1 Dispositifs expérimentaux	15
II. 1. 1 Cellule électrochimique	15
II. 1. 2 Solutions d'électrolyte	16
II. 2 Méthodes électrochimiques	17
II.2.1 Voltampérométrie cyclique	17
II.2.2 Chronoampérométrie	18
II.3 Méthodes de caractérisations	19
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	19
II.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB)	20
<i>Chapitre III : Résultats et discussion</i>	
III.1. Etude électrochimique	21
III.1.1 Stabilité du substrat d'ITO dans l'électrolyte support	21
III.1.2 Chronoampérométrie	23
III.2 Caractérisations des nanostructures de ZnO	26
III.2.1 Caractérisation structurale par DRX	26
III.2.2 Caractérisation morphologique par MEB	27
III.3 Oxydation électrochimique de l'éthanol	29
III.3.1 Effet de la concentration de Zn sur les performances électro-catalytiques des nanostructures de ZnO	29

III.3.2 Effet de la concentration du l'éthanol sur la performance électroanalytique des nanostructures de ZnO	30
III.3.3 Stabilité de la réponse de l'électrode nanofils ZnO/ITO vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol	31
Conclusion	32
Références bibliographiques	33

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physiques de l'oxyde de Zinc	4
Tableau II.1 : La composition de bain électrolytique pour chaque expérience.	16
Tableau III.1 : valeurs des épaisseurs et des vitesses de déposition en fonction de la concentration de ZnCl ₂	26

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1: Représentation schématique de la structure de ZnO (a) Cube de sel gemme (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite.....	3
Figure I.2 : Mécanisme d'absorption d'oxygène	6
Figure I.3 : a) Images MEB des nanotiges de ZnO développées sur un substrat SiO ₂ /Si, b) Schéma de principe d'un capteur de gaz à base de nanotiges de ZnO	7
Figure I.4 : Schéma présente l'utilisation des nanorodes de ZnO pour les photodétecteurs et les capteurs de gaz NO ₂	8
Figure I.5 : a) Schémas d'un capteur de gaz à base de NCs de ZnO et b) le circuit électrique du système d'analyse de ce capteur	9
Figure I.6 : Images MEB et dimensions des nanofils de ZnO préparés dans diverses conditions	9
Figure I.7 : Illustration schématique pour les photodétecteurs UV à base de ZnO	10
Figure I.8 : Schéma de principe d'une cellule solaire à semi-conducteurs spiro-OMeTAD/Au et le diagramme énergétique de ZnO, AZO et CH ₃ NH ₃ PbI ₃	11
Figure I.9: Schéma de principe de la cellule solaire à colorant à base de nanofils	12
Figure I.10 : Les techniques les plus utilisées pour la déposition des couches minces.....	13

Chapitre II : méthodes expérimentales

Figure II. 1: Montage électrochimique à trois électrodes utilisé pour l'électrodéposition de ZnO sur ITO.....	16
Figure II.2 : Voltampérogramme cyclique d'un couple redox	18
Figure II.3: Schéma théorique de la courbe courant-temps.....	19
Figure II.4: Montage d'un microscope électronique à balayage	20

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de ITO immergée dans une solution aqueuse contenant 0.1 M de NaNO ₃ , la température du bain et la vitesse de balayage sont fixés à 70 °C et 20 mV/s, respectivement.	21
---	----

Figure III.2 : Voltampérogrammes cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans une solution contenant 0. M NaNO ₃ et différentes concentrations de ZnCl ₂ , T=70 °C, v _b = 20 mV/s.	22
Figure III. 3: Chronoamérogrammes de la formation des nanostructures de ZnO à différentes concentrations de Zn.....	24
Figure III. 4: Etapes de détermination de la quantité de charge à partir des courbes chronoampérométriques par Voltmaster-4.....	25
Figure III.5: Spectres de DRX des nanostructures de ZnO déposées sur ITO pour différentes concentrations de Zn ²⁺ , T= 70 °C.....	27
Figure III.6 : Images MEB des nanostructures de ZnO électrodéposées sur ITO pour différentes concentrations de ZnCl ₂ , T= 70 °C	28
Figure III.7 : Voltammogrammes cycliques des électrodes de ZnO/ITO électrodéposées à différentes concentrations en ions Zn ²⁺ plongée dans une solution de 0.5 M de NaOH en présence de 2 M d'éthanol à température ambiante.....	29
Figure III.8: 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
Figure III.9 : Chronoampérogramme de l'électrode nanofils ZnO/ITO dans une solution de 0.5 M NaOH avec 2 M d'éthanol, E _{ap} = +0.5 V/ECS, t= 60 min.	31

Introduction générale

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau très demandé ces dernières années et est très important car il possède des propriétés intéressantes comme électro-catalyseur dans les piles à combustible. En fait, ZnO peut catalyser la réduction de l'oxygène (O₂) et l'oxydation du dihydrogène (H₂) dans une pile à combustible, ce qui est essentiel pour la production d'électricité.

Le ZnO est un matériau abondant et peu coûteux, ce qui le rend attrayant pour une utilisation à grande échelle. De plus, le ZnO possède une stabilité élevée et une bonne résistance à la corrosion, ce qui est important pour une utilisation à long terme dans les piles à combustible. Cependant, l'utilisation de ZnO comme une électrode électro-catalytique dans les piles à combustible présente également des défis, il présente une activité catalytique relativement faible par rapport à d'autres électro catalyseurs tels que le platine (Pt).

De plus, le ZnO est souvent utilisé comme matériau de support pour des catalyseurs plus actifs, ce qui peut entraîner des problèmes de stabilité et de durabilité. Malgré ces inconvénients, des recherches sont toujours en cours pour améliorer l'efficacité et la durabilité de l'utilisation de ZnO comme électrocatalyseur dans les piles à combustible. Des stratégies telles que la modification de surface de ZnO et la conception de nouveaux catalyseurs à base de ZnO sont à l'étude pour améliorer les performances de ce matériau. Comme il est également utilisé dans la préparation de films minces, en raison de ses propriétés physiques qui vont au-delà des matériaux minces et différents [1].

L'oxyde de zinc a de nombreuses applications [2] et est impliqué dans la synthèse de lasers et de dispositifs optoélectroniques, ainsi que dans la synthèse d'espèces solaires et de capteurs. Il existe plusieurs méthodes de préparation de l'oxyde de zinc, telles que la chimie évaporation, rectification, pulvérisation, sol-gel [3] et l'électrodéposition [4]. Cette dernière est considérée comme une technique performante et pluridisciplinaire. Parmi les avantages de l'électrodéposition sont : Les dépôts obtenus sont moins coûteux, plus faciles à mettre en œuvre.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres. Le chapitre I présente l'étude bibliographique sur l'oxyde, leurs propriétés, leurs applications ainsi que leurs méthodes d'élaboration.

Et nous expliquons dans le deuxième chapitre les différentes conditions de travail, dispositifs et techniques utilisés lors de nos expériences.



Introduction générale

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus durant cette étude.

Enfin, le mémoire se termine par conclusion résumant les différents résultats obtenus dans ce travail.

Chapitre I:
Etude
bibliographique

En raison de leur faible résistivité et de leur haute transmittance dans le domaine visible, les couches minces d'oxyde conducteur transparent ont de larges perspectives de développement dans les domaines des cellules solaires, des écrans plats, des revêtements optiques et de l'optoélectronique transparente. Dans ce chapitre, nous commençons par une étude bibliographique concerne l'oxyde de zinc (ZnO). Ensuite, nous décrirons quelques procédés d'élaboration de cet oxyde et nous terminerons ce chapitre par différentes domaine d'applications modernes.

I.1 Oxyde de zinc ZnO

I.1.1 Propriétés de ZnO

I.1.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite). Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10- 15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable. Dans tout ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Wurtzite. Le ZnO de structure hexagonale compacte Wurtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} décalés d'un vecteur $u = 0,379 c$ (Figure I.1). Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par $a = 0,32498 \text{ nm}$ et $c = 0,52066 \text{ nm}$ [5].

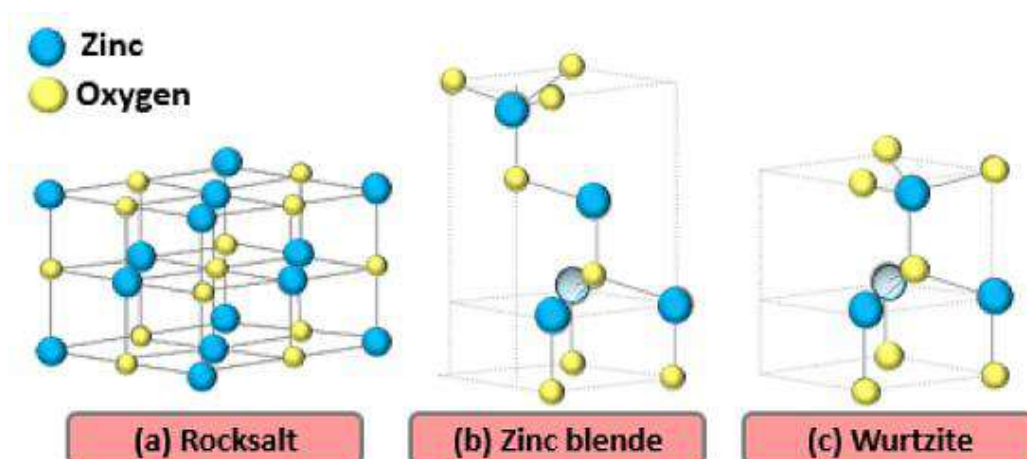


Figure I.1 : représentation schématique de la structure de ZnO (a)Cube de sel gemme (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite. Les sphères grises représente les atomes de Zn et les noires ceux d'oxygène [6].

I.1.1.2 Propriétés physiques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de largeur de bande 3,3 eV. Il n'absorbe donc pas la lumière visible, ce qui explique sa transparence. Sous la forme de poudre, la lumière est réfléchiée à la surface de chaque cristal, et le matériau est donc perçu comme blanc. Néanmoins, des lacunes d'oxygène peuvent se former dans ce matériau, surtout à haute température, ce qui explique que l'oxyde de zinc vire au jaune lorsqu'il est chauffé. Cet effet est appelé thermochromie. D'autre part, l'oxyde de zinc produit un effet piézo-électrique. Le tableau suivant rassemble quelques propriétés de ZnO [7].

Tableau I.1 : Propriétés physiques de l'oxyde de Zinc [8].

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K	0,32495 nm
a_0	0,52069 nm
c_0	
Masse volumique	5,506 g cm ⁻³
Phase stable à 300k	wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1 -1,2 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Energie de la bande interdite	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèque	<10 ⁻⁶ Cm ⁻³
Energie de liaison des exicton	60 meV
Masse effective de 'électron	0,24
Mobilité hall de l'électron à 300 k pour une conductivité de type n faible	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Mobilité HALL de trou à 300 k pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

I.1.1.3 Propriétés optiques

Les défauts de l'oxyde de zinc peuvent être des impuretés, des défauts de cristallinité, des défauts étendus ou encore des molécules adsorbées. Ces défauts vont énormément influencer sur les propriétés électroniques de ce composé.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc peuvent être mesurées par différentes méthodes telles que l'absorption optique, la transmission, la réflexion ou encore la photoluminescence. Ces propriétés permettent de prendre en compte de nombreuses applications [9].

I.1.1.4 Propriétés catalytiques

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments). La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend des natures chimiques et de ses propriétés de surface. Le ZnO possède des propriétés chimiques intéressantes, notamment des propriétés d'absorption en surface. Une des applications possibles concerne la captation et le piégeage chimique de gaz ou d'humidité. Le ZnO possède également des propriétés catalytiques très prometteuses du fait de l'efficacité du processus d'oxydo-réduction. La poudre en suspension dans l'eau joue un rôle essentiel en tant que catalyseur photochimique pour la dégradation des polluants organiques, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, l'oxydation de l'oxygène en ozone ou encore l'oxydation des phénols. Tous catalyseurs confondus, l'efficacité du ZnO dans un système dépend principalement de son mode d'élaboration, de ses propriétés structurales, de ses propriétés de surface, de ses propriétés chimiques et de son dopage [10].

I.1.2 Applications de ZnO

Depuis ces dernières années, les applications des nanostructures de ZnO ont reçu beaucoup d'attention en raison de ses multiples propriétés intéressantes (structurales, optiques, électriques, etc...) ; ce qui en fait un matériau très prometteur pour un large domaine d'application.

I.1.2.1 Détection d'espèces chimiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la conductivité électrique dépend largement des propriétés du gaz environnant. La présence de gaz réducteurs conduit à une

augmentation de la conductivité de la couche de ZnO, tandis que la présence de gaz oxydants conduit au comportement inverse. Le mécanisme de détection en présence de ZnO dépend de la température de fonctionnement du capteur et comme le montre la figure 1, les molécules d'oxygène sont adsorbées sous diverses formes. L'adsorption d'oxygène sur la surface s'accompagne d'un transfert d'électrons, entraînant la création d'une couche de déplétion, conduisant à une augmentation du nombre de porteurs majoritaires et donc une augmentation de la résistivité, tandis que le gaz réducteur peut réagir avec l'oxygène de surface pour former de nouvelles espèces qui seront désorbées, entraînant la réinjection d'électrons dans le réseau de ZnO et donc la résistivité diminuée [11].

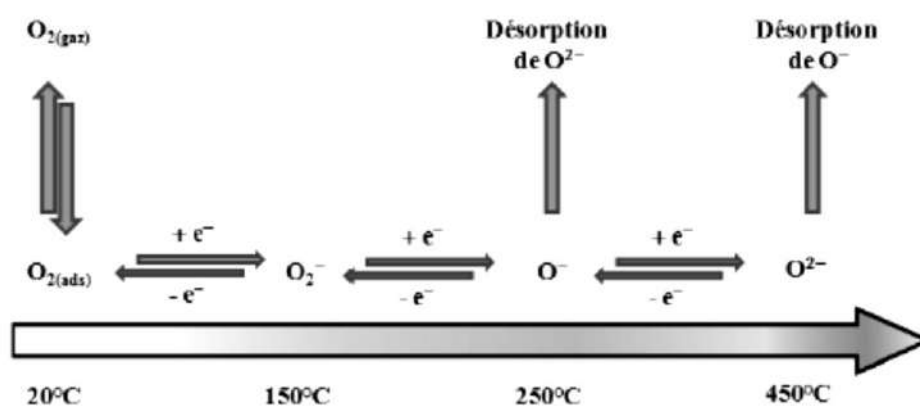


Figure I.2 : Mécanisme d'absorption d'oxygène [11].

I.1.2.1 Les capteurs de gaz

Les oxydes métalliques tels que SnO₂ ou ZnO sont des semi-conducteurs à grand rayon, dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) résulte une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique et la présence d'un gaz oxydant résulte un comportement inverse. Le seuil de la détection, la reproductibilité et la stabilité dans le temps sont proches des matériaux, les travailleurs, que ce soit leur composition, leur morphologie ou leur condition surface par exemple, nous pouvons nous référer à quelque chose avec détection à l'aide d'une couche sensible d'un capteur de gaz à base de ZnO, Dioxyde d'azote ou monoxyde de carbone [8].

Des réseaux de nanotiges d'oxyde de zinc (ZnO) à haute qualité ont été développés par J. J. Hassan et al. [12] sur un substrat de dioxyde de silicium (SiO₂/Si). Ce substrat a été semé par des nanocomposites d'alcool de polyvinyle-Zn(OH)₂ avant la croissance complète des nanotiges ZnO en utilisant une méthode de solution chimique. Les nanotiges de ZnO produites sur le dioxyde de silicium (SiO₂/Si) se présentent une haute qualité (figure I.3)

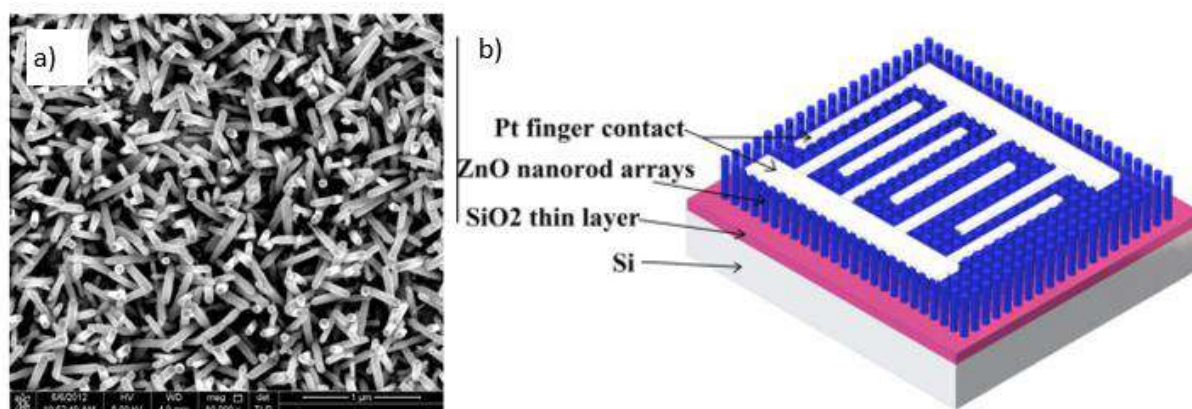


Figure I.3 : a) Images MEB des nanotiges de ZnO développées sur un substrat SiO₂/Si, b) Schéma de principe d'un capteur de gaz à base de nanotiges de ZnO [12].

Les capacités de détection d'hydrogène (H₂) sur les réseaux de nanotiges de ZnO ont été étudiées à température ambiante et la sensibilité était de 294 % en présence de 1000 ppm de H₂. Les mesures de détection du gaz H₂ à différentes températures (25 à 250 °C) étaient reproductibles pendant plus de 100 min. Egalement, le capteur présentait une sensibilité de 1100 % à 250 °C lors d'une exposition à 1000 ppm de H₂. Une hystérésis a été observée dans le capteur à différentes concentrations de H₂ à différentes températures. De plus, les temps de réponse variaient de 60 à 25 s sur la plage de températures de fonctionnement allant de la température ambiante à 250 °C [12].

S.K. Shaikh et al. [13] ont été utilisé des nanorods unidimensionnelle (1D) de ZnO, obtenu à partir d'une méthode chimique simple en deux étapes, comme un matériau de capteur de gaz (NO₂) à haute sélectivité. Le Photodétecteurs UV et le capteur à gaz NO₂ fabriqués dans ce travail possèdent une synthèse simple des matériaux. L'effet de l'évolution morphologique et de l'intégrité structurelle sur les propriétés de détection de ces matériaux est étudié en détail. L'alignement des nanorods de ZnO (1D) offre une surface élevée pour le mécanisme de détection (figure I.4). Les photodétecteurs UV possède une sensibilité élevée dans la région UV (364,81 A/W) avec des caractéristiques de photo-commutation rapide à une polarisation de 5V. D'autre part ,les mesures de détection de NO₂ ont été effectuées à une température relativement plus basse d'environ 175 °C. Les nanorods de ZnO sont très sélectives vis-à-vis le gaz NO₂ et la réponse gazeuse maximale observée est de 35 à 40 ppm de NO₂. Le capteur de gaz NO₂ présente également une bonne répétabilité à une concentration de gaz inférieure à 2 ppm [13].

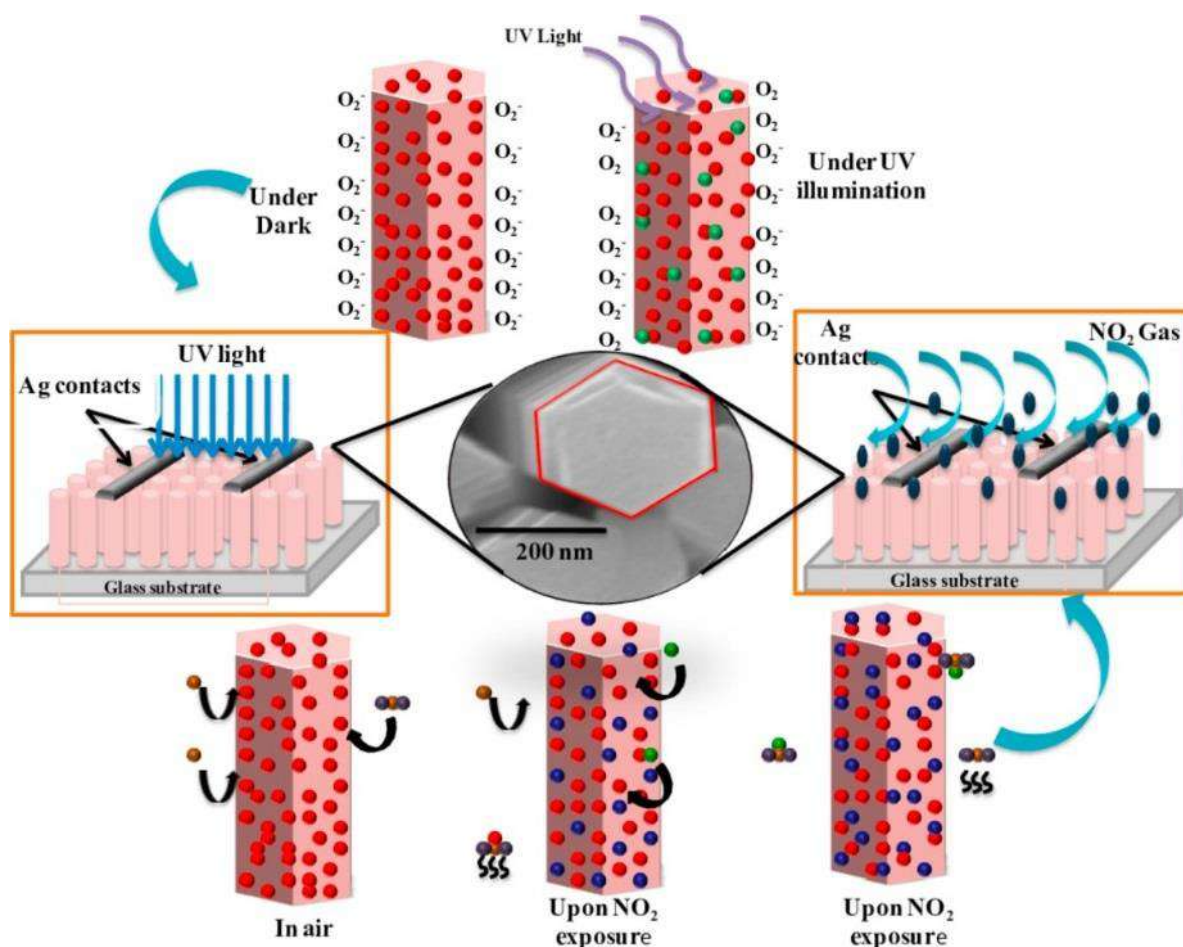


Figure I.4 : Schéma présente l'utilisation des nanorodes de ZnO pour les photodétecteurs et les capteurs de gaz NO₂ [13].

En 2019, G. Zhao et al. [14] ont été fabriqué un capteur de gaz à faible coût et à haute performance par la croissance in situ de réseaux de nano clusters ZnO (NC) sur FTO. Les NCs de ZnO sont composés de plusieurs nanotiges de ZnO et peuvent fournir des contacts latéraux adéquats pour constituer simultanément les chemins requis pour les tests de détection de gaz, ce qui peut fournir de nombreuses jonctions ponctuelles avantageuses pour la détection de gaz à faible concentration.

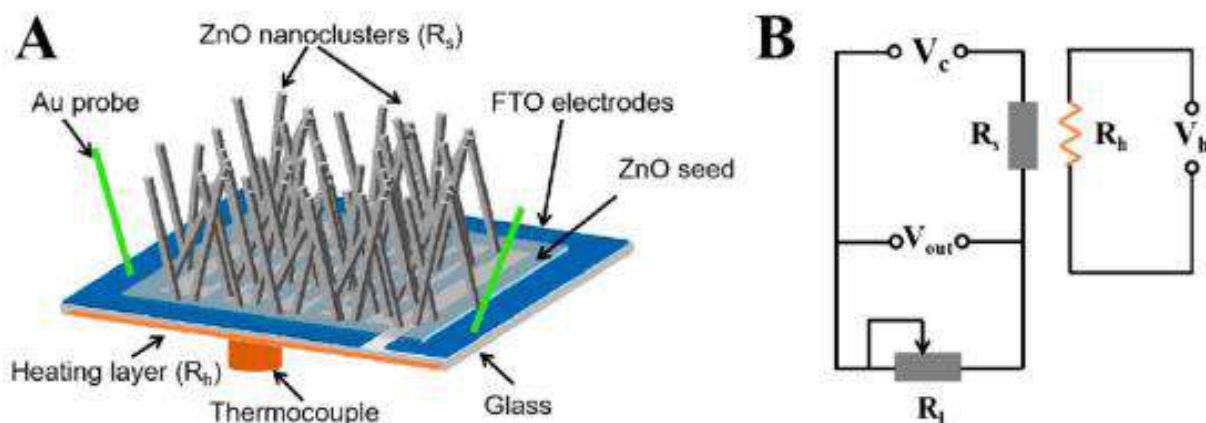


Figure I.5 : a) Schémas d'un capteur de gaz à base de NCs de ZnO et b) le circuit électrique du système d'analyse de ce capteur [14].

Les tests de détection de gaz indiquent que le capteur de gaz à base de NCs de ZnO a une bonne sélectivité et une réponse élevée pour le gaz H₂S à faible concentration. La réponse de détection a atteint 3,3 pour 500 ppb H₂S à 330 °C. L'excellente performance de détection de gaz doit être attribuée à la grande surface spécifique des NC de ZnO cultivés in situ, au contact ohmique parfait entre les NC de ZnO et l'électrode de FTO et à la variation de la barrière de joint de grain aux jonctions réticulées de plusieurs nanotiges.

I.1.2.2 Sondes et Nanorésonateurs

Plusieurs études concernant l'utilisation des nanostructures de ZnO dans les sondes des appareils de caractérisations à cause de leurs propriétés intéressantes. Parmi eux, en 2004 Lee et al. [15] ont fabriqué des nanofils monocristallins de ZnO sous la forme d'une pointe pour les utiliser comme une sonde dans le microscope à force atomique (AFM).

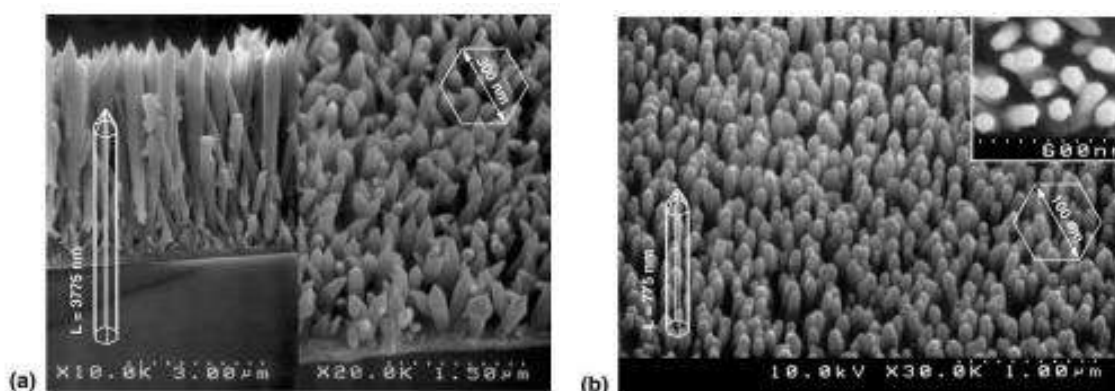


Figure I.6 : Images MEB et dimensions des nanofils de ZnO préparés dans diverses conditions [15].

D'un autre côté, Huang et al [16] ont utilisés un champ électrique alternatif pour caractériser les résonances mécaniques d'un nanofil d'oxyde de zinc. Dans ce travail, les auteurs ont conclu qu'un nano-fil simple de ZnO pouvait être utilisé comme un nano-résonateur dans des conditions bien précises (module élastique d'environ 58 GPa et une constante périodique d'atténuation dans le vide d'environ 14 ms).

I.1.2.3 Photodétecteurs

Les détecteurs de rayonnement sont des convertisseurs d'information. Un photodétecteur absorbe un signal optique et le transforme en signal électrique. Une cellule photoconductrice est constituée d'un semi-conducteur photosensible (ZnO) placé entre deux électrodes sur lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Quand la surface du photoconducteur est éclairée par des photons d'énergie suffisante (UV), la densité des charges libres augmente par effet photoélectrique qui traduit par un courant mesuré. Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires.

Plusieurs chercheurs rapportent des études sur l'élaboration et la caractérisation de photodétecteurs ultraviolets à base de nanostructures de ZnO, ainsi que l'influence des conditions de l'élaboration sur les propriétés des films pour des applications de capteur d'ultraviolet et photoconductrices [17].

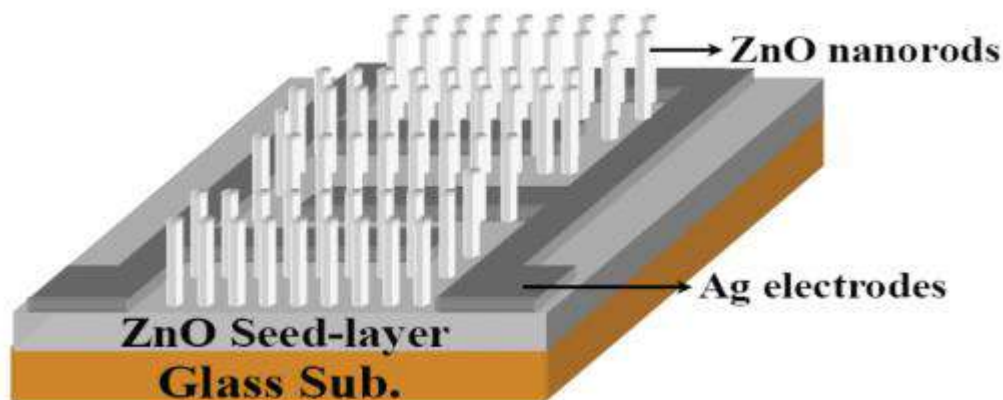


Figure I.7 : illustration schématique pour les photodétecteurs UV à base de ZnO [17].

I.1.2.4 Cellules solaires

Les progrès récents dans le domaine des cellules solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. Le principe des cellules photovoltaïques est de convertir l'énergie solaire en électricité. En effet, si un photon atteint le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à celle de la lumière interdite, ce photon n'est pas absorbé et le milieu est donc

transparent à ces rayonnements. Dans le cas contraire, l'énergie du photon est transférée à l'électron dans la bande de valence. Afin de pouvoir conduire les électrons vers l'électrode collectrice, les électrons et les trous formés sont séparés par le champ électrique généré par l'hétérojonction. L'oxyde agit comme un conducteur d'électrons vers les électrodes, permettant la collecte et la transmission de signaux électriques.

J. Dong et al. [18] ont été élaborés des nanotiges de ZnO modifiées au ZnO dopé en Al (AZO) pour les appliquer dans les cellules solaires à pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (figure I.8). L'utilisation de ce matériaux à permet d'avoir un effet positif sur la tension en circuit ouvert et l'efficacité de la conversion de puissance. L'efficacité de conversion de puissance moyenne est améliorée de 8,5 % à 10,07 % et l'efficacité maximale atteint 10,7%.

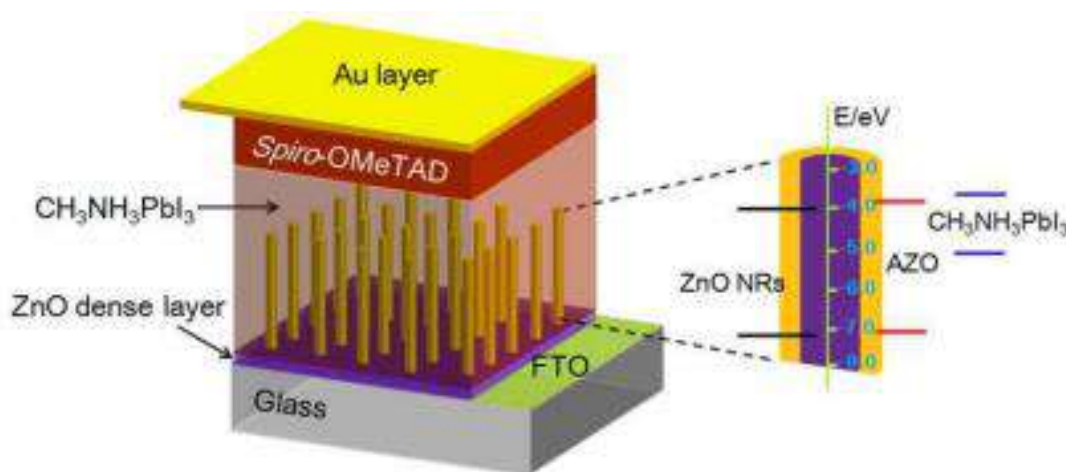


Figure I.8 : Schéma de principe d'une cellule solaire à semi-conducteurs spiro-OMeTAD/Au et le diagramme énergétique de ZnO, AZO et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [18].

En raison de son faible coût et de son rendement élevé, le DSSC est un candidat prometteur pour être un nouveau dispositif d'énergie renouvelable. Plusieurs tentatives ont été faites pour utiliser l'oxyde de zinc dans DSSC. Baxter et al. [19] ont utilisé des nanofils de ZnO comme une photo-électrode dans les DSSC. Le diagramme schématique du nanofil DSSC est illustré dans la figure I.9.

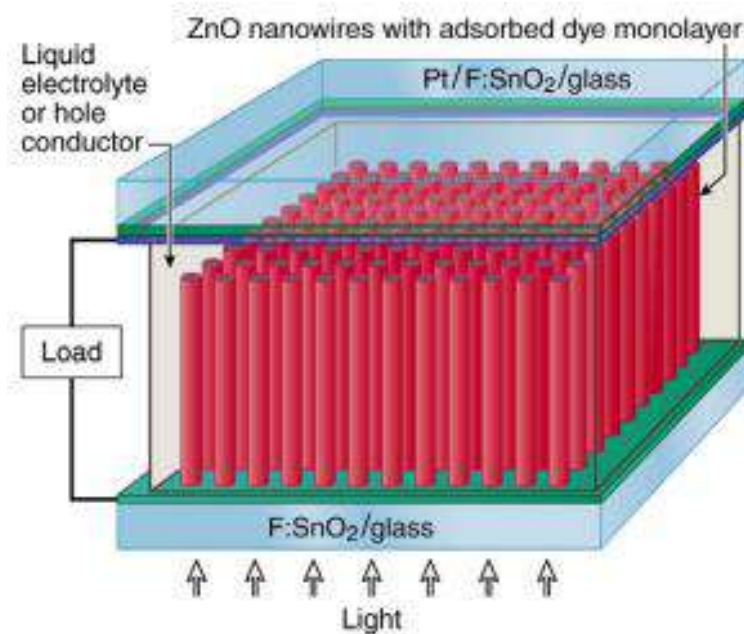


Figure I.9: Schéma de principe de la cellule solaire à colorant à base de nanofils [19].

Les nanofils de ZnO, développés sur des substrats d'oxyde conducteurs transparents à partir de solutions aqueuses de méthénamine et de $Zn(NO_3)_2$, ont été intégrés en tant que semi-conducteur à large bande interdite dans des cellules solaires à colorant. Les résultats obtenus durant ce travail montrent que la densité de courant de court-circuit est égale à $1,3 \text{ m/cm}^2$ et le rendement de la conversion de puissance globale est égal à $0,3 \%$ avec des nanofils de ZnO de $8 \mu\text{m}$ de long. Le photocourant et l'efficacité augmentent avec l'augmentation de la longueur des nanofils et l'amélioration de la collecte de la lumière. Ils ont trouvé aussi que l'efficacité quantique interne était similaire pour les nanofils de toutes longueurs, ce qui indique que le transport d'électrons n'est pas limité par les dimensions des nanofils pour des rapports d'aspect inférieurs à 70 [19].

I.1.2 Elaboration de ZnO

Les techniques d'élaboration des couches minces peuvent être divisées en deux grandes catégories : physiques et chimiques.

Techniques physiques consistent à élaborer la couche par extraction de la matière provenant d'une cible, dont les plus fréquentes sont : l'évaporation thermique, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. [20]

Techniques chimiques qui consistent à élaborer la matière par réaction chimique ou décomposition de molécules. On peut citer le sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur, le spray pyrolyse, et l'électrodéposition. Dans ce travail, nous nous intéresserons essentiellement

à la préparation de couches minces de ZnO par voie électrochimique et plus particulièrement à l'électrodéposition cathodique. [21]

La figure suivante représente la plus part des technique utilisé pour l'élaboration des couches minces de ZnO en différentes formes [11].

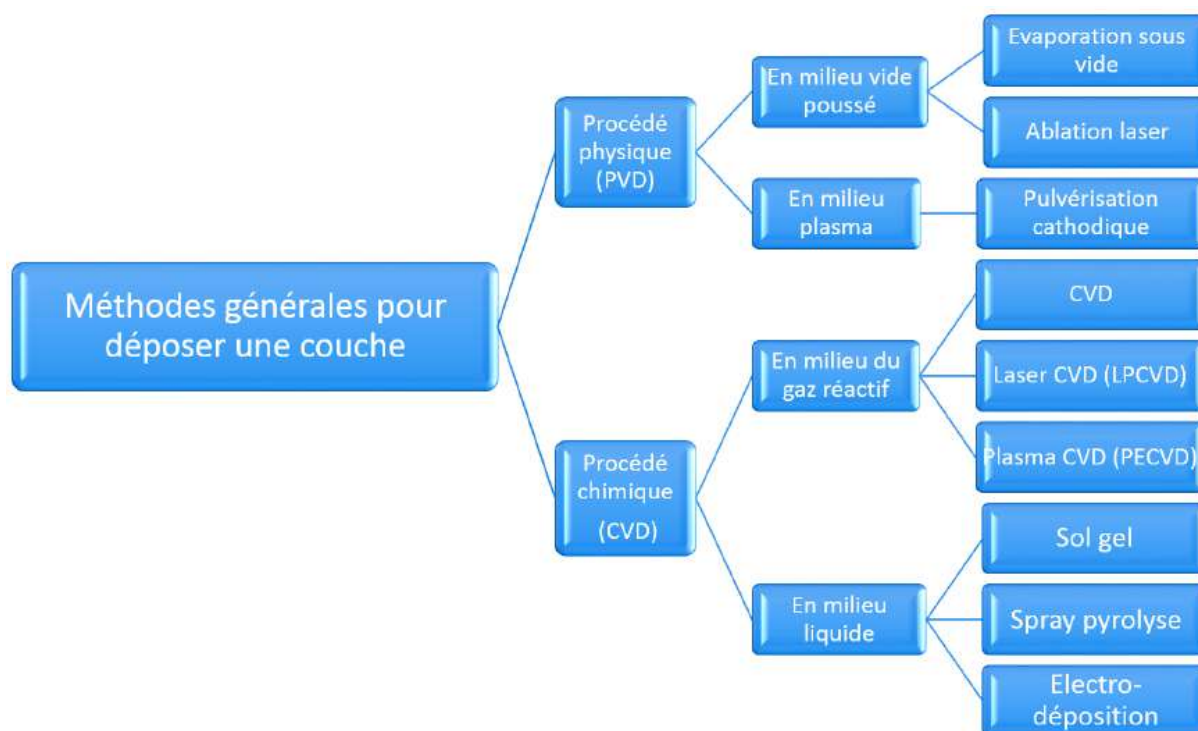


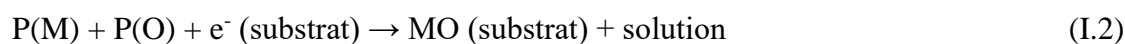
Figure I.10 : Les techniques les plus utilisées pour la déposition des couches minces [11].

I.1.2.1 L'électrodéposition

L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui déclenché par une source de courant. Le bain d'électrolytique contient le précurseur métallique approprié, le substrat (cathode) 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 où 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 mécanisme de l'électrodéposition d'un oxyde métallique diffère de celui d'un métal simple où la réaction globale de formation d'oxyde peut se résumer comme suit



Avec :

P(M) précurseur de métal

P(O) précurseur de l'oxygène, ces précurseurs doivent être dissous dans une solution.

Les paramètres variables de l'électrodéposition comme la densité du courant, le potentiel, la température et le pH peuvent contrôler facilement les caractéristiques des couches minces obtenus. L'électrodéposition des couches minces de ZnO est réalisée à l'aide de plusieurs précurseurs de zinc tel que : nitrate, chlorure, sulfate ou acétate et d'oxygène tel que KNO_3 , NaNO_3 , O_2 ou H_2O_2 [22].

Chapitre II: Méthodes expérimentales

Ce deuxième chapitre présente les conditions de travail, les dispositifs et les différentes techniques utilisés au cours de nos expériences, c'est-à-dire l'électrodéposition de couches minces de ZnO sur un substrat en verre conducteur d'ITO. Nous décrivons également les différentes méthodes électrochimiques utilisées pour élaborer et caractériser les couches minces de ZnO.

II. 1 Dispositifs expérimentaux

II. 1. 1 Cellule électrochimique

Le dépôt électrolytique d'oxyde de zinc (ZnO) s'effectue dans une cellule en verre d'une capacité de 75 ml, à double paroi, permettant une stabilisation de la température, elle constituée aussi d'un couvercle à cinq entrées pour les différentes électrodes.

➤ **Electrode de travail**

C'est la première base sur laquelle on dépose le ZnO à déposer électrochimique que nous avons traité avant le processus d'utilisation, mais il doit répondre à certaines conditions pour que le résultat obtenu soit de bonne qualité.

➤ **La contre-électrode**

Cela fonctionne pour éliminer l'accumulation de dépôts de surface qui modifient les contacts électriques [23] c'est une électrode en platine de surface carrée de 0.5 cm² où nous devons le maintenir parallèle à l'électrode de travail pour obtenir une bonne distribution électrique [22].

➤ **L'électrode de référence**

Cette électrode fonctionne pour mesurer les valeurs par comparaison avec une électrode contenant du ZnO à température constante. La figure suivante présente le montage électrochimique utilisé pendant ce travail (figure II.1).

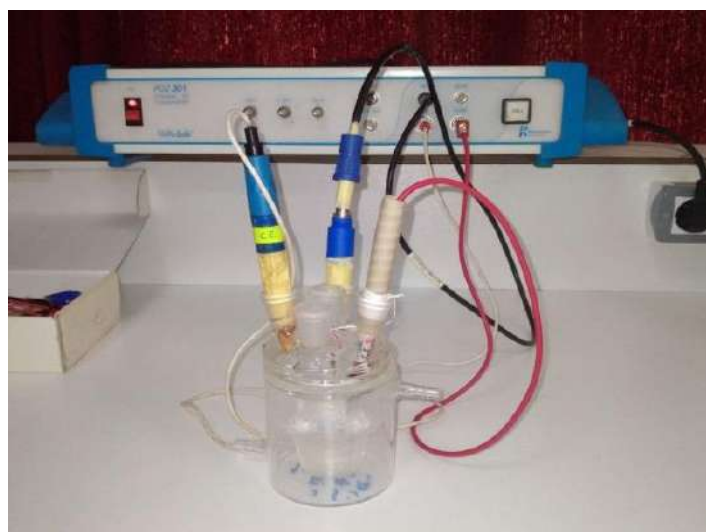


Figure II.1 : Montage électrochimique à trois électrodes utilisé pour l'électrodéposition de ZnO sur ITO.

II. 1. 2 Solutions d'électrolyte

Pour déposer les couches minces de ZnO, les trois électrodes sont plongées dans un bain électrolytique contenant les précurseurs des ions Zn et des hydroxydes.

- **ZnCl₂** : appelé précurseur des ions métallique Zn²⁺, est utilisé pour former les molécules de ZnO sur les substrats de l'ITO.
- **Na₂NO₃** : appelé électrolyte support est utilisé pour augmenter la conductivité de la solution et elle génère aussi les ions OH⁻ par une réaction de réduction électrolytique.

Le tableau ci-dessous rassemble les différentes compositions de bains électrolytiques utilisés pour l'électrodéposition des couches minces de ZnO.

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

[Na(NO ₃)] (M)	[ZnCl ₂] (M)	Température (°C)
0,1	0	70
	0,001	
	0,005	
	0,01	
	0,015	

Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées sur des substrats d'ITO et avant de commencer chaque expérience, nous avons nettoyé le substrat comme suit :

- Nous mettons les substrats dans une solution d'acétone, les trempons sous ultrason pendant 10 minutes, puis les rinçons avec de l'eau distillée.
- Ensuite on les met dans une solution d'éthanol et on les trempe sous ultrasons pendant 10 minutes, puis on les rince de l'eau distillée.
- Finalement, nous les mettons dans une solution diluée d'acide nitrique (45% HNO₃) pendant 02 minutes à l'aide d'ultrasons et les rinçons abondamment avec de l'eau distillée. Sécherlésa l'air ambiant.

II. 2 Méthodes électrochimiques

Dans cette partie, nous menons une étude approfondie à l'aide de certain nombre de techniques électrochimiques qui nous a permet de savoir les différents mécanismes réactionnels au cours de la formation des dépôts de ZnO sur ITO.

II.2.1 Voltampérométrie cyclique

La voltamétrie cyclique est la méthode électrochimique la plus courante Et largement utilisé dans l'étudiées réactions électrochimiques. Où il peut être utilisé pour définir des propriétés et les concentrations d'espèces oxydables ou réductibles dans les solutions. Cette méthode permet également la détermination de certaines informations électrochimiques tels que les coefficients de diffusion et la surface spécifique des matériaux conducteurs. Peut-être cette méthode combine des réactions chimiques avec des réactions électrochimiques Ils sont adaptés à la mesure de paramètres cinétiques électrochimiques [24].

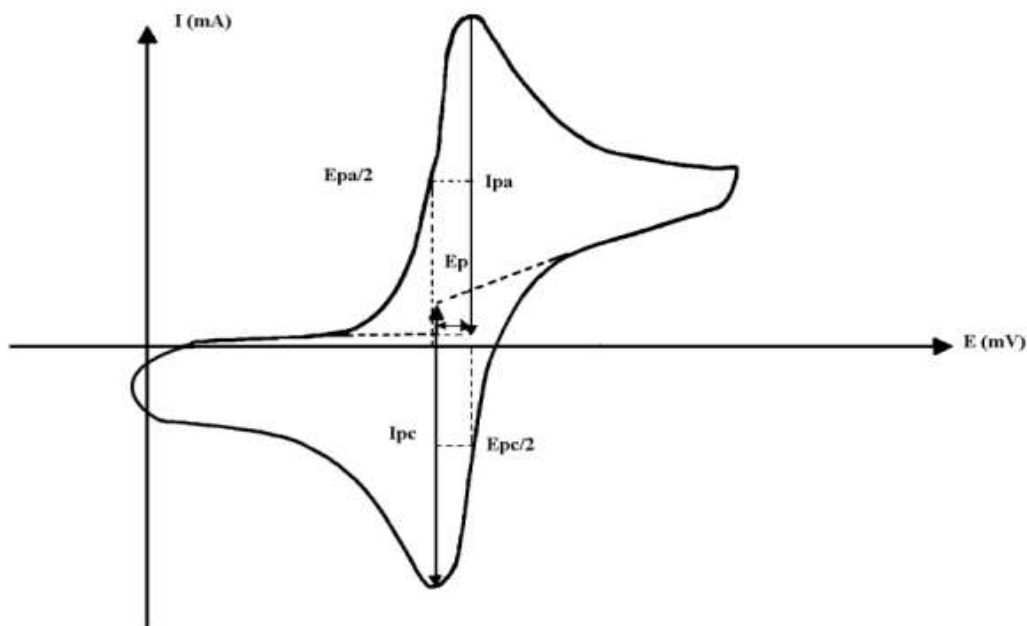


Figure II.2: Voltampérogramme cyclique d'un couple redox [25]

Avec :

i_{pa} , i_{pc} : courant de pic anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : potentiel de pic anodique et cathodique

II.2.1 Chronoampérométrie

Il fonctionne pour enregistrer l'évolution du courant avec le temps, car il dépend de la collecte d'informations sur la libération d'hydrogène et de dépôts minéraux, il exprime donc le courant en fonction du temps lorsqu'il n'y a pas de complications.

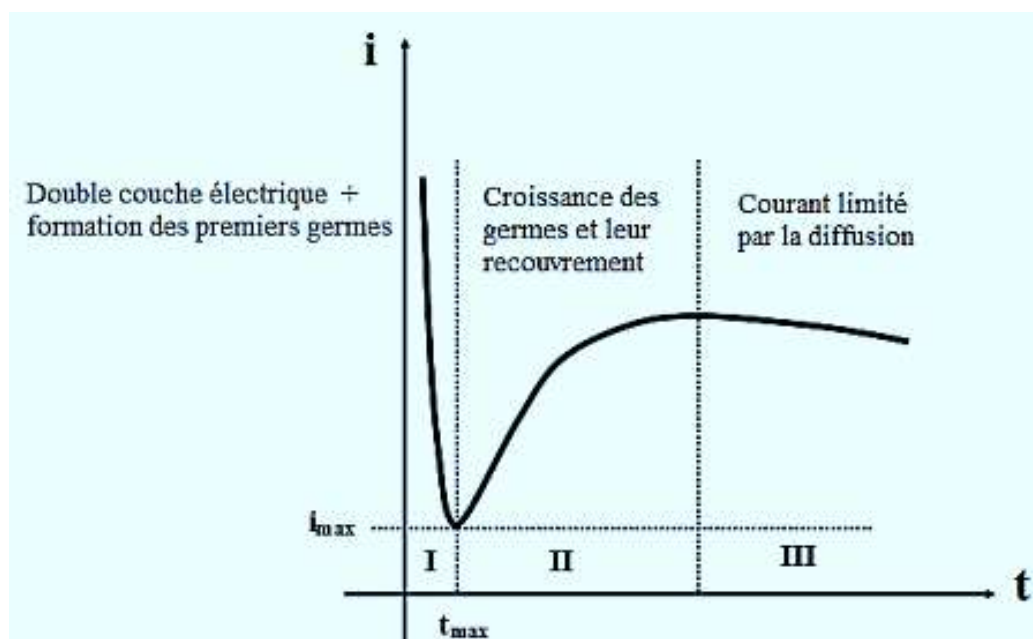


Figure II.3: Schéma théorique de la courbe courant-temps [26].

II.3 Méthodes de caractérisations

Dans ce présent travail, nous avons choisi deux méthodes de caractérisation pour analyser nos échantillons : la Diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Nous analysons la structure des matériaux avec cette technique, qui est la méthode la plus solide et la plus ancienne et est considérée comme la plus efficace, au cours de laquelle des faisceaux de rayons X envoyés depuis la source sont envoyés à l'échantillon [27] à analyser et leur intensité enregistrée en fonction de l'angle de diffraction, et cela est fait après que le détecteur a reçu le faisceau de rayons X émis par l'échantillon. L'analyse des spectres de rayons X fournit des informations sur les phases cristallines, leur taille et leur orientation [28]

Le principe de ce procédé comprend la loi de Bragge suivante qui optimise les orientations des joints de rayons X. La diffraction sur un matériau cristallin ne se produit que lorsque la diffraction des rayons X monochromatique est analysée en étudiant les plans des cristaux étudiés [29] :

$$2d(hkl) \sin\theta = n\lambda \quad (\text{eq.1})$$

Avec :

$d(hkl)$: distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl))

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

II .3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

C'est une technique d'analyse très pratique et merveilleuse, tant en termes de composition que de qualité des résultats que vous obtenez, malgré sa complexité qui nécessite un apprentissage minutieux, mais son prix est très élevé et son prix de réparation est élevé. Là où un groupe d'électrons travaille [30] dans le processus de balayage sur la surface de l'échantillon que nous voulons analyser, plusieurs interactions se produisent, donc le détecteur produit, capture les paramètres liés aux interactions, donc chaque pixel qui apparaît sur l'écran correspond au signal obtenu pour le point étudié de l'échantillon [31].

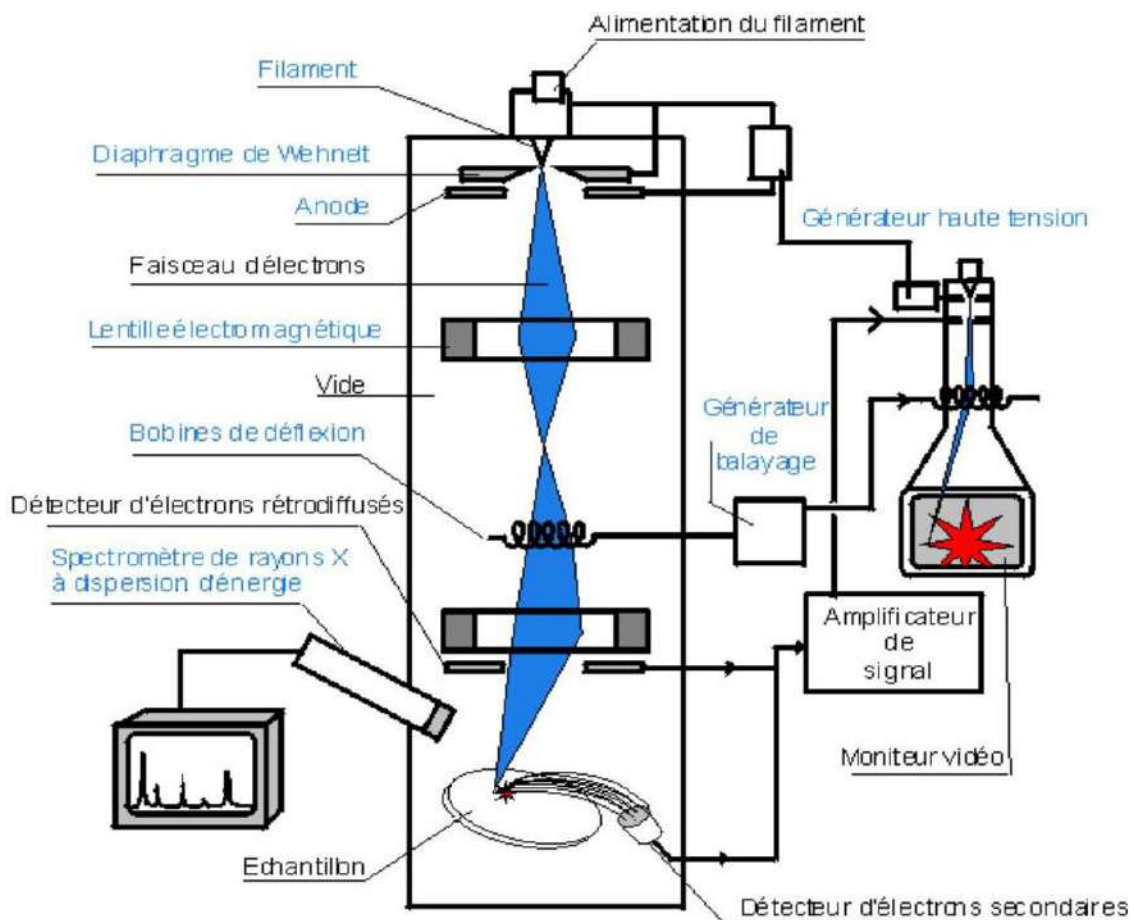


Figure II.3: Montage d'un microscope électronique à balayage [32].

Chapitre III:

Résultats et

discussions

Le but de ce chapitre est la présentation et l'interprétation des résultats recueillis durant ce travail. Les nanostructures de ZnO sont électrodéposées sur un substrat semi-conducteur d'ITO à partir d'un bain mixte contenant 0.1 M NaNO_3 et différentes concentrations de chlorure de zinc. Toutes les expériences sont réalisées à une température élevée de 70 °C. D'autre part, deux méthodes électrochimiques sont utilisées pour la réalisation des nanostructures de ZnO, la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. Les propriétés structurales sont étudiées par DRX ainsi que la morphologie par MEB. Les dépôts obtenus dans ce travail sont utilisés comme des électrodes électro-catalytiques pour l'oxydation de l'éthanol.

III.1. Etude électrochimique

III.1.1 Stabilité du substrat d'ITO dans l'électrolyte support

Nous utilisons ces substrats en raison de leur large gamme dans les dispositifs électrochimiques en raison de leurs propriétés optiques, électriques et électrochimiques. La figure III.1 présente un voltampérogramme cyclique du substrat d'ITO dans un électrolyte support de NaNO_3 de concentration de 0,1 M, la vitesse de balayage et la température sont fixés à 70°C et 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivement.

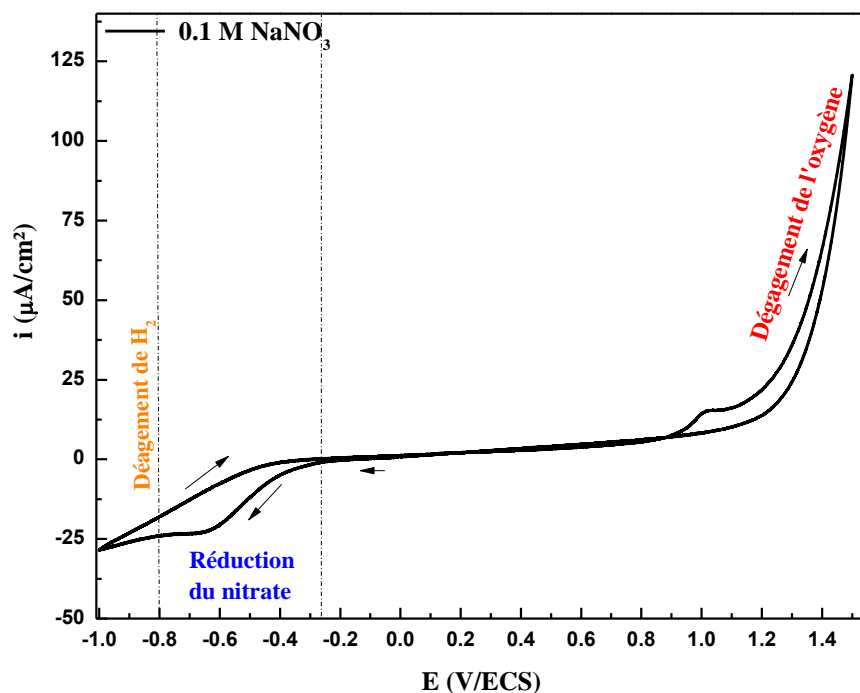


Figure III.1 : Voltammogramme cyclique d'une électrode de ITO immergée dans une solution aqueuse contenant 0.1 M de NaNO_3 , la température du bain et la vitesse de balayage sont fixés à 70 °C et 20 mV/s , respectivement.

Le Voltammogramme enregistré entre 1,5 V et -1,0 V nous a permis de déterminer le domaine de potentiel lié à la réduction de NaNO₃ sur un substrat ITO qui commence à être réduite à partir d'un potentiel cathodique de -0,3V/ECS pour former les ions d'hydroxydes selon la réaction suivante [33] :



On montre aussi que notre substrat d'ITO est stable électro-chimiquement sur un domaine de potentiel allant de -0,4 à +0.8 V.

Afin de déterminer le comportement électrochimique de l'électrode ITO en présence d'ions de zinc métallique, nous avons tracé des voltammogrammes cycliques à différentes concentrations de Zn²⁺, allant de 1 à 15 mM, la température du bain électrolytique et la vitesse de balayage ont été fixées à 70 °C et 20 mV/s, respectivement. La figure III.2 montre les résultats obtenus.

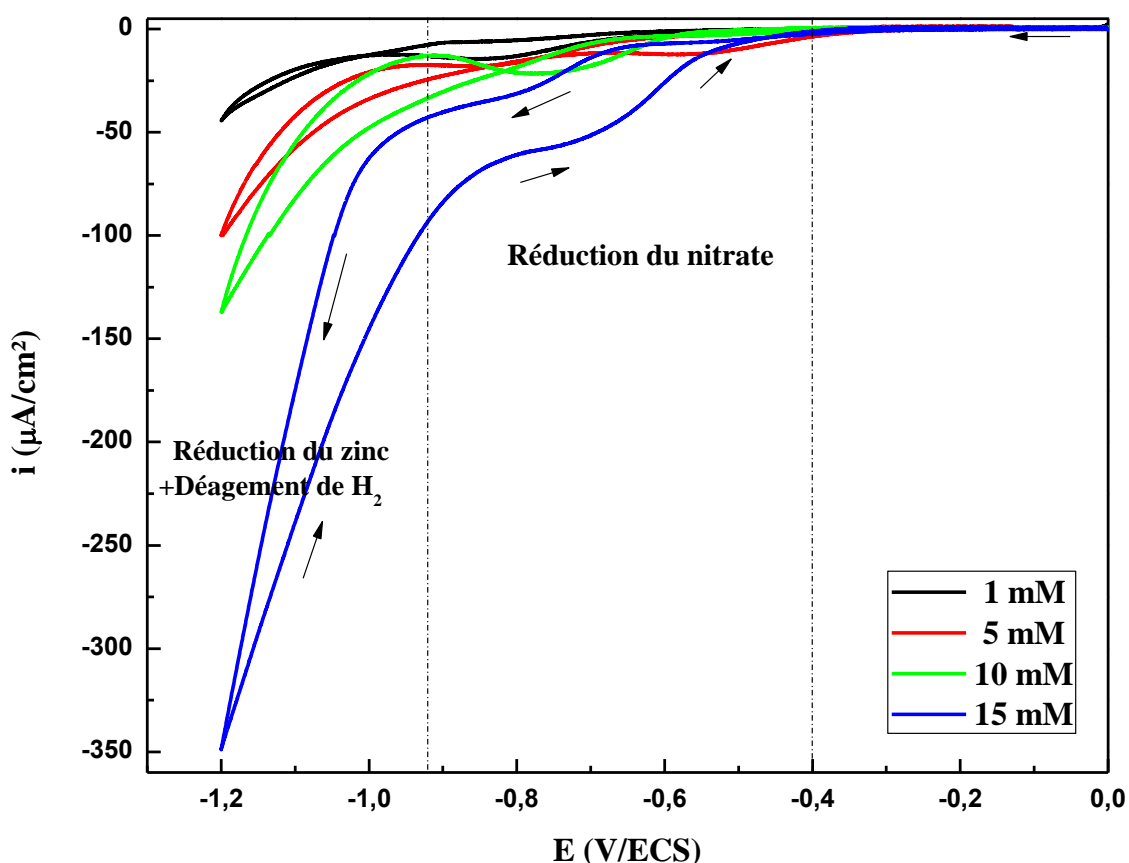
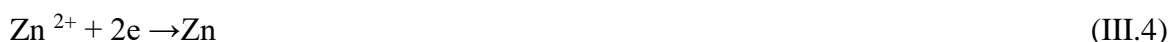
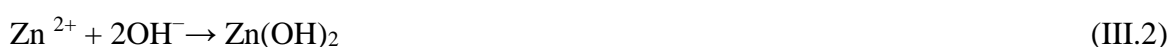


Figure III.2 : Voltampérogrammes cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans une solution contenant 0.1 M NaNO₃ et différentes concentrations de ZnCl₂, T=70 °C, v_b= 20 mV/s.

Au balayage aller, l'épaulement de la réduction des ions nitrates est observé sur une gamme de potentiel de -0.4 à -0.9 V/ECS pour toutes les valeurs de concentrations de zinc. Cet épaulement est suivi d'une diminution de courant cathodique qui peut être attribuée à la réduction des ions Zn^{2+} en zinc métallique (eq.4). Au balayage retour, aucune réaction anodique ne se déroule à la surface de l'ITO, ceci montre que le ZnO déposé cathodiquement sur le substrat d'ITO est plus stable.

Pour former des nanostructures de ZnO sur ITO, les ions de zinc réagissent avec l'hydroxyde pour former de l'hydroxyde de zinc à une température de $70^{\circ}C$ selon la réaction suivante [34,35]:



En présence de Zn^{2+} , on peut noter que le potentiel de l'épaulement de la réduction du nitrate se déplace vers les potentiels les plus positifs avec une augmentation remarquable du courant cathodique ce qui traduit par l'effet catalytique des ions métalliques sur la réduction du nitrate.

À partir des résultats précédents, nous avons choisi un potentiel cathodique de -1 V/ECS pour l'électrodéposition de nanostructures de ZnO sur des substrats de verre conducteur ITO.

III.1.2 Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie est une technique qui révèle des informations très intéressantes sur les premiers instants du dépôt sur le substrat qui détermine ensuite la croissance des étapes ultérieures. Afin d'étudier plus en détail le mécanisme d'électrodéposition de ZnO sur un substrat d'ITO à différentes concentrations de $ZnCl_2$, nous avons enregistré les voltammogrammes illustrés sur la figure III.3 sous les conditions suivantes : $T= 70^{\circ}C$, $t_d= 15$ min et $E_d= -1$ V/ECS.

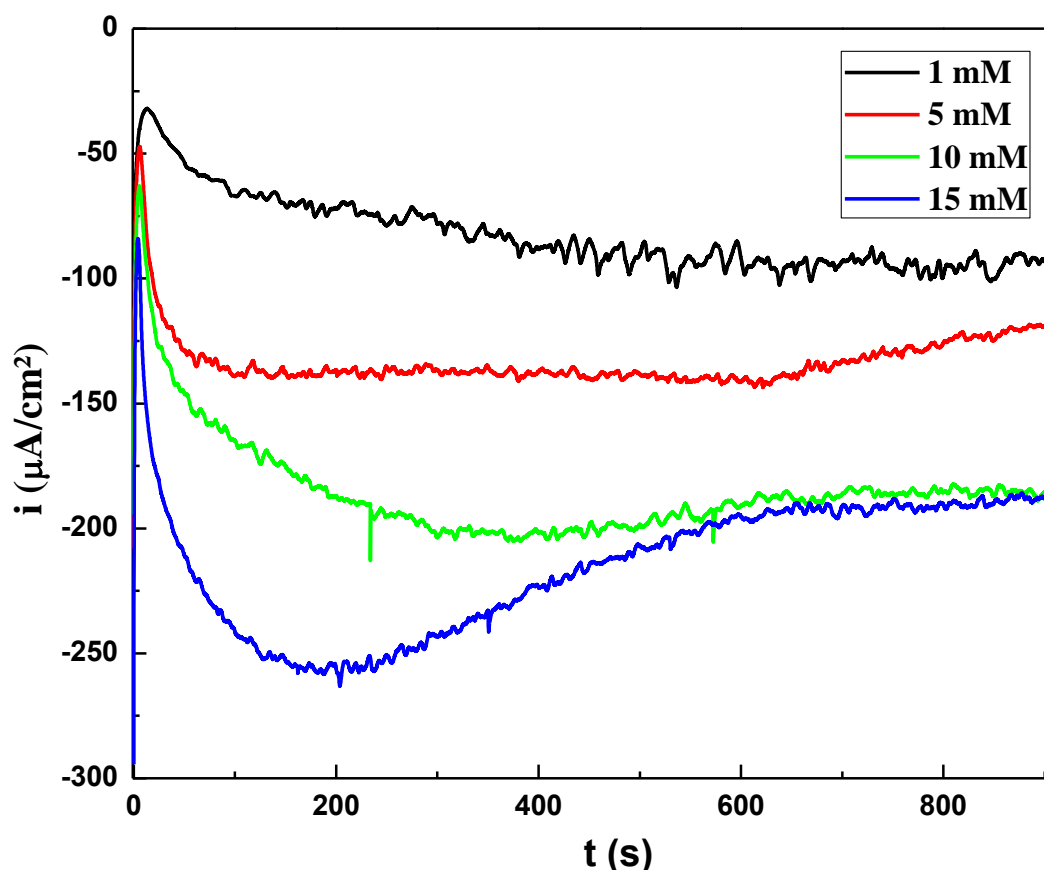


Figure III.3: Chronoamérogammes de la formation des nanostructures de ZnO à différentes concentrations de Zn.

La figure III.3 montre que les courbes de la densité de courant-temps ont une réponse typique d'un processus électrochimique de nucléation-croissance tridimensionnelle [36]. Egalement, l'augmentation de la concentration de ZnCl_2 fait à augmenter le courant de la déposition de nanostructures de ZnO ce qui résulte probablement une augmentation de la quantité déposée. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons déterminé la quantité de charge Q obtenue durant l'électrodéposition de chaque dépôt en intégrant la totalité de la courbe chronoampérométrique enregistrée à l'aide du logiciel Voltmaster4 puis on prendre la valeur de Q (mC/cm^2) comme présente la figure suivante :

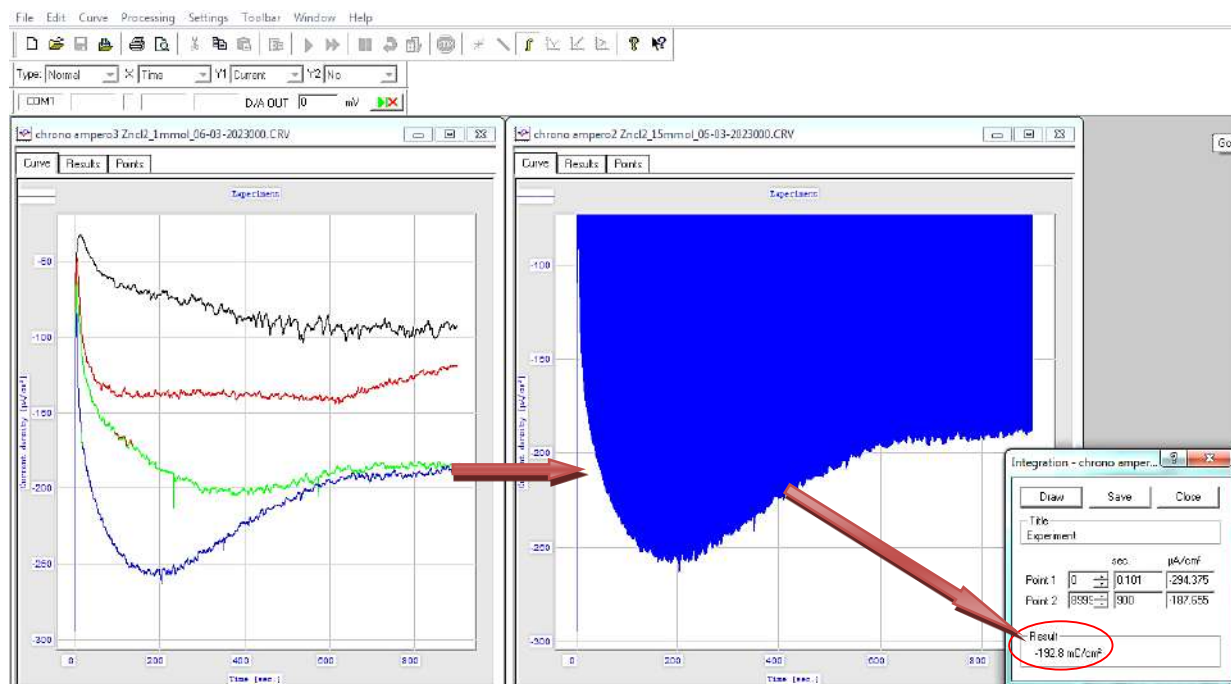


Figure III.4 : Etapes de détermination de la quantité de charge à partir des courbes chronoampérométriques par Voltmaster4.

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau III.1. L'épaisseur de la couche déposée est calculée en appliquant la loi de Faraday suivant [37]:

$$e = \frac{Q \cdot M}{nFA\rho} \quad ()$$

Avec :

Q la quantité de charge obtenue durant la formation du dépôt (Q/cm^2), M masse molaire (g/mole), ρ densité de matériau ($5.6 \text{ g}/\text{cm}^3$), F constante de Faraday ($F 96\,500 \text{ C}$), et n nombre de charges transférées.

La vitesse de déposition sera calculée en appliquant la relation suivante [38]:

$$V_d = \frac{\text{épaisseur de dépôt}}{\text{temps de déposition}} \quad ()$$

Tableau III.1 : valeurs des épaisseurs et des vitesses de déposition en fonction de la concentration de ZnCl₂.

Concentration (mM)	Quantité de charge (mC/cm ²)	Epaisseurs (nm)	Vitesse de déposition (nm/s)
01	74.33	55.89	0.06
05	119.8	90.09	0.10
10	166.2	125	0.14
15	192.8	145	0.16

D'après le tableau III.1, nous avons constaté que la variation de la concentration du précurseur des ions Zn a un grand effet sur la cinétique d'électrodéposition de ZnO. Plus important, une nette augmentation de la vitesse de déposition des nanostructures de ZnO est observée lorsque la concentration des ions Zn²⁺ augmente dans l'électrolyte.

III.2 Caractérisations des nanostructures de ZnO

III.2.1 Caractérisation structurale par DRX

Afin de compléter notre étude de l'effet de la concentration de ZnCl₂ sur les propriétés structurales des nanostructures de ZnO, une analyse par diffraction de rayon X s'est avérée nécessaire. Effectivement, la figure III.5 présente les spectres DRX des dépôts du ZnO électrodéposés sur ITO à 70 °C à différentes concentrations de Zn²⁺.

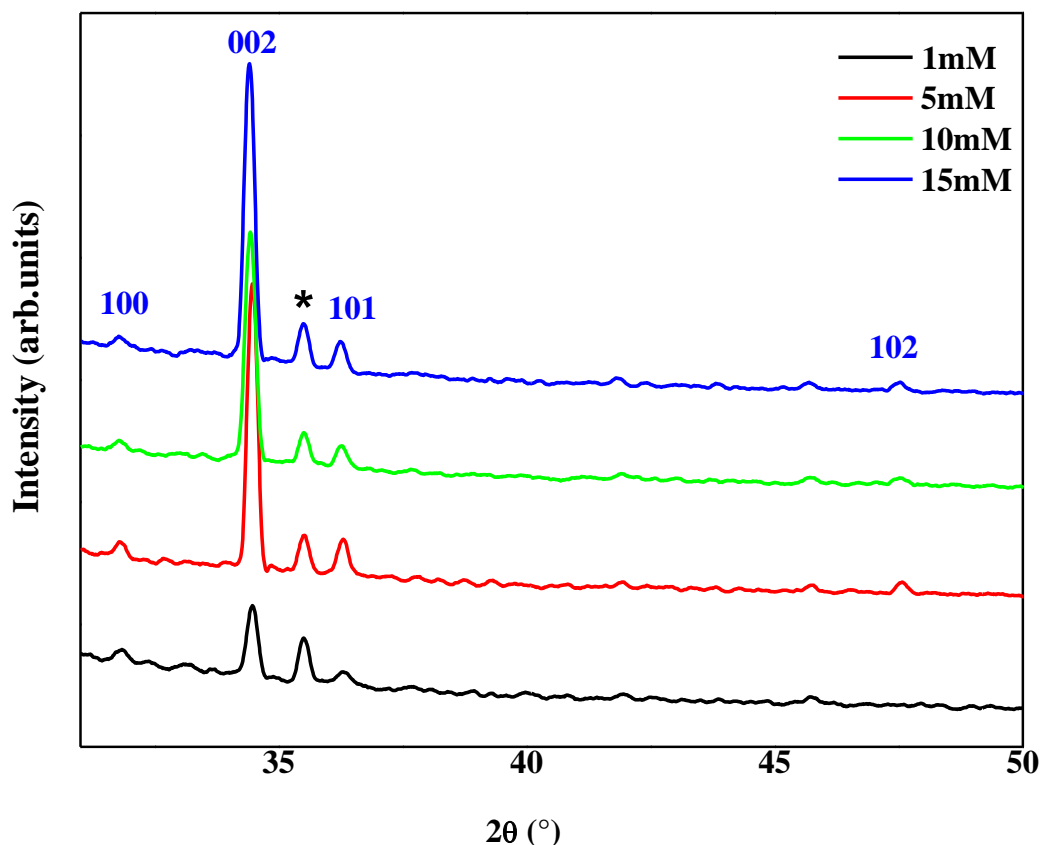


Figure III.5 : Spectres de DRX des nanostructures de ZnO déposées sur ITO pour différentes concentrations de Zn²⁺, T= 70 °C

Les spectres de DRX indiquent que les nanostructures du ZnO cristallisent selon la phase hexagonale de type Würtzite avec des pics de différentes intensités (100), (002), (101) et (101) (fiche JDPDS n° 36-1451) [39]. Aucune autre phase n'a été détectée. En outre, lorsque la concentration augmente, les pics deviennent fins avec des largeurs à mi-hauteur faibles indiquent que les nanostructures de ZnO obtenues sont constituées de grains larges avec une grande cristallinité [40].

III.2.2 Caractérisation morphologique par MEB

Pour étudier l'effet de la concentration de ZnCl₂ sur la morphologie des nanostructures de ZnO, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée. La figure III.6 montre une série d'images MEB obtenues lors de l'électrodéposition du ZnO à différentes concentrations de ZnCl₂.

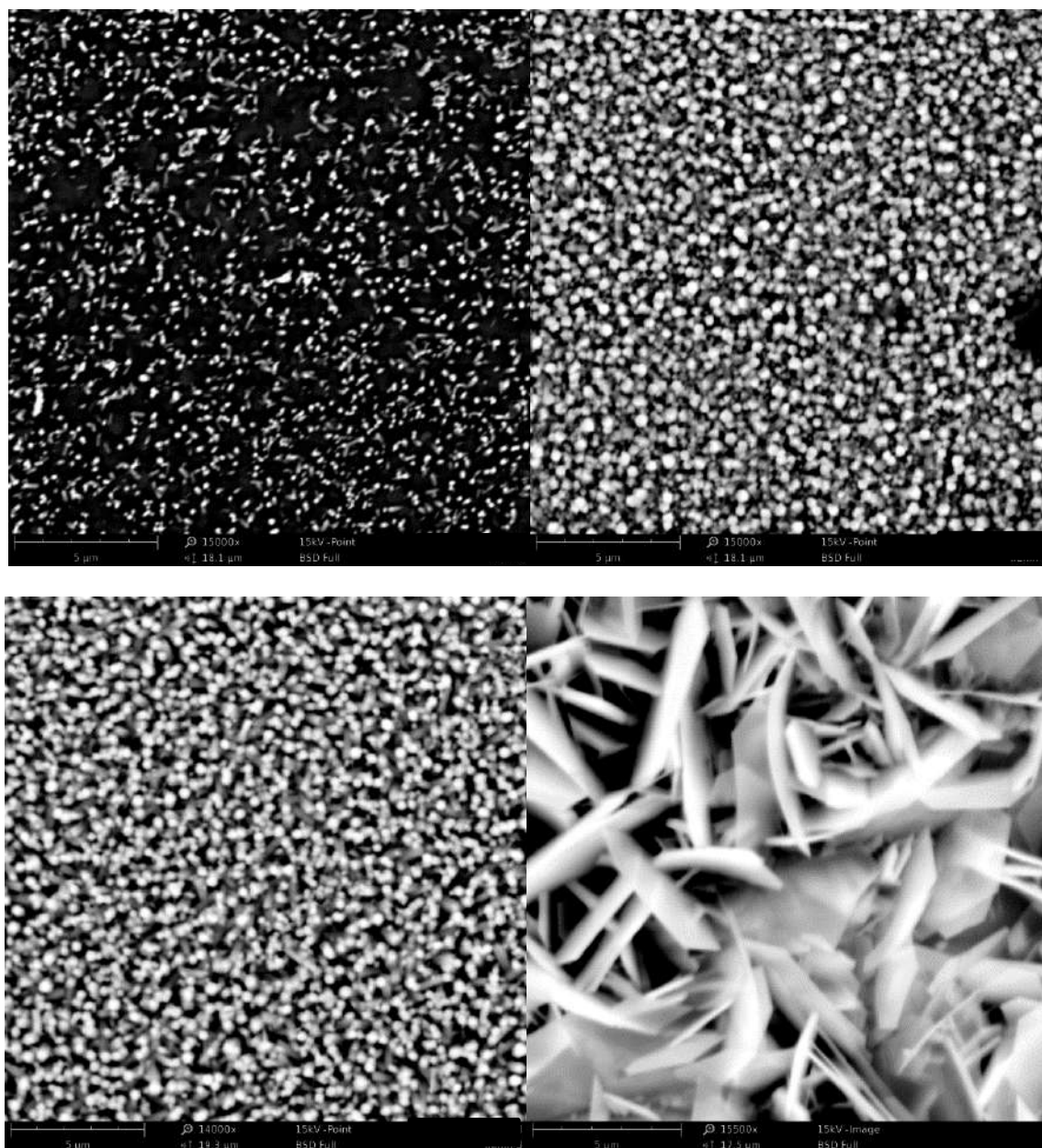


Figure III.6: Images MEB des nanostructures de ZnO électrodéposées sur ITO pour différentes concentrations de $ZnCl_2$, $T= 70\text{ }^{\circ}C$.

Lorsque la concentration de $ZnCl_2$ augmente, une modification morphologique a été observé (Figure III.6). En première vue on remarque un grand changement lorsque la concentration augmente de 1 à 15 mM. A faible concentration, des nanofils de petit diamètre sont entièrement répartis sur la surface ITO et alignés verticalement sur cette surface. Une augmentation de la densité des nanofils est bien remarquée jusqu'à une concentration de 10 mM. Nous constatons aussi, jusqu'à cette valeur de concentration, que le diamètre de ces nanofils augmente. L'atteinte d'une concentration de 5 mM de $ZnCl_2$ a un grand effet sur la forme de

nanostructures de ZnO ce qui est apparaitre par des nanofeuilles alignées verticalement sur toute la surface de ITO.

III.3 Oxydation électrochimique de l'éthanol

III.3.1 Effet de la concentration de Zn sur les performances électro catalytiques des nanostructures de ZnO

Afin d'étudier l'effet catalytique des électrodes de ZnO électrodéposées sur ITO à différentes concentrations de ZnCl₂ (0.001, 0.005, 0.1 et 0.15 M), nous avons les testés dans un milieu alcalin en présence de 2 M d'éthanol.

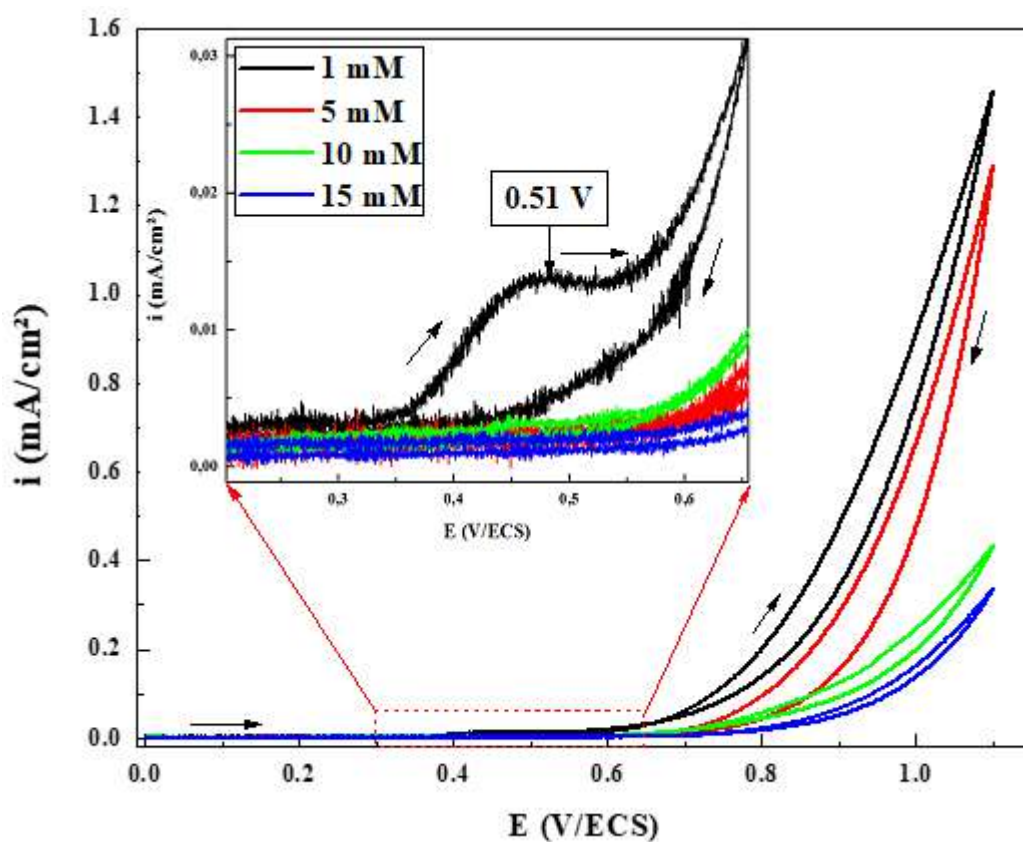


Figure III.7 : Voltammogrammes cycliques des électrodes de ZnO/ITO électrodéposées à différentes concentrations en ions Zn²⁺ plongée dans une solution de 0.5 M de NaOH en présence de 2 M d'éthanol à température ambiante.

La figure III.7 présente les voltammogrammes cycliques de l'électrode de ZnO/ITO enregistrés dans une solution de 0.5 M de NaOH en présence de 2 M d'éthanol avec une vitesse de balayage de 20 mV/s, cette étude est effectuée à une température ambiante. Lorsque on augmente la concentration de Zn²⁺, seulement l'électrode élaborée à une concentration de 1 mM de ZnCl₂ donne une réponse électro-catalytique pour l'oxydation de l'éthanol ce qui est traduit

par l'apparition d'un pic anodique aux alentours de +0.51 V/ECS avec un courant anodique égal à +0.015 mA/cm². Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Z.K. Ghouri et al. [41].

III.3.2 Effet de la concentration de l'éthanol sur la performance électroanalytique des nanostructures de ZnO

La figure III.8 illustre les voltammogrammes cycliques tracés sur l'électrode de nanofils ZnO/ITO électrodéposés à 1mM de chlorure de zinc plongée dans une solution basique de 0.5 M de NaOH en absence et en présence de différentes concentrations d'éthanol variées de 0.01 à 2 M. Ces voltammogrammes ont été réalisés dans un domaine 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.

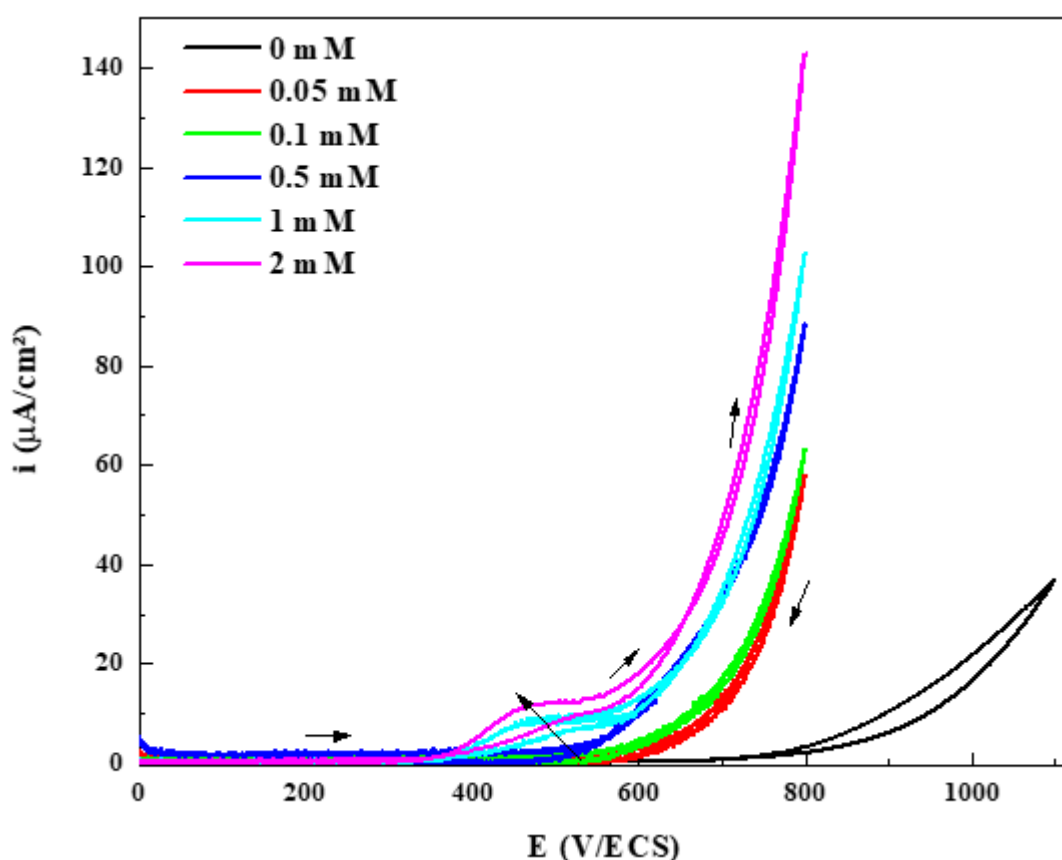


Figure III.8 : a) Voltammogrammes d'une électrode de ZnO/FTO plongée dans une solution de 0.5 M de NaOH en présence de différentes concentrations d'éthanol variées de 0.01 à 2 M, $v_b=20$ mV/s, b) Variation du courant en fonction de la concentration de l'éthanol.

Comme le montrent ces résultats, l'augmentation de la concentration de l'éthanol entraîne une augmentation de la densité de courant.

III.3.3 Stabilité de la réponse de l'électrode nanofils ZnO/ITO vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol

Afin d'examiner la stabilité électro-catalytique de l'électrode nanofils de ZnO/ITO Une autre étude sera effectuée par la chronoampérométrie. La figure III.9 présente le chronoampérogramme de l'oxydation d'éthanol sur l'électrode nanofils de ZnO/ITO enregistré à partir d'une solution alcaline contenant 0.5 M NaOH et 2 M d'éthanol, le potentiel d'oxydation de l'éthanol et le temps sont fixés à +0.5 V/ECS et 60 min, respectivement.

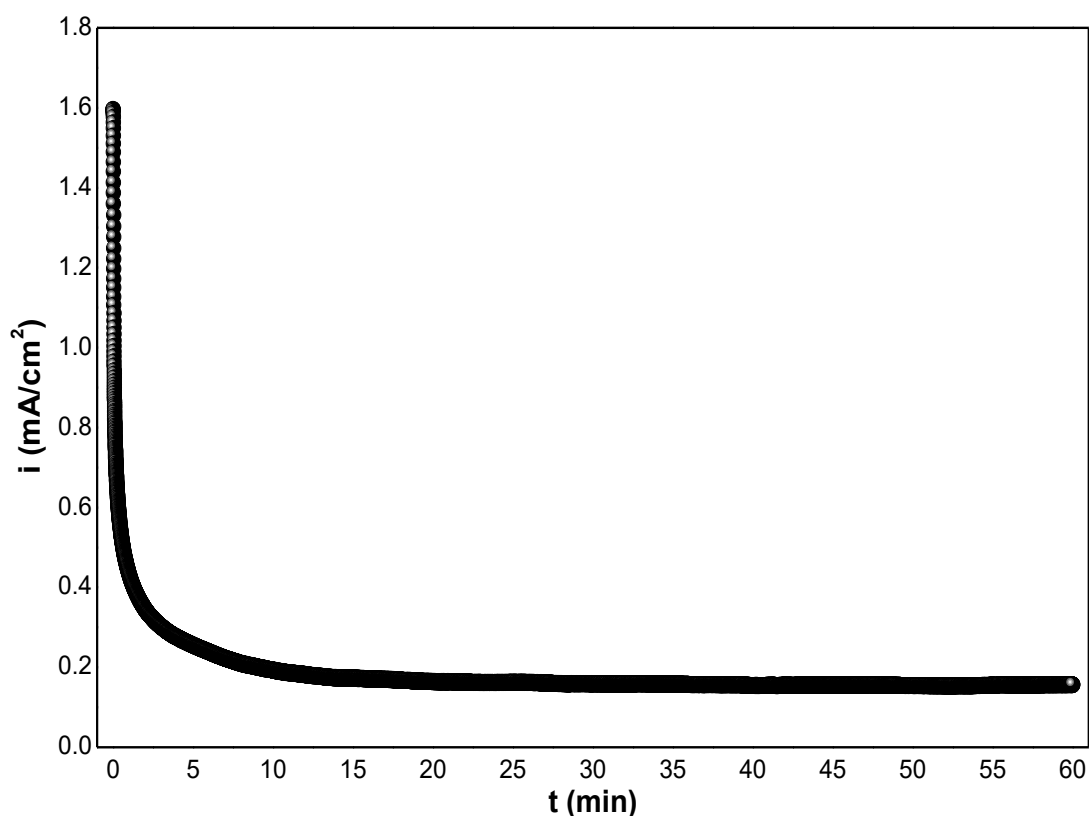


Figure III.9 : Chronoampérogramme de l'électrode nanofils ZnO/ITO dans une solution de 0.5 M NaOH avec 2 M d'éthanol, $E_{ap} = +0.5$ V/ECS, $t = 60$ min.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III.9, l'électrode nanofils ZnO/ITO montre une diminution de la densité de courant par rapport de leur valeur maximale (1.6 mA/cm²) dans les premières secondes. Cependant, après cette valeur initiale, la densité de courant reste stable pendant 60 min (0.18 mA/cm²). Ceci nous a confirmé la stabilité de notre électrode nanofils ZnO/ITO ainsi que prouvent que cette électrode peut être utilisée comme catalyseur avec une activité catalytique élevée et une bonne stabilité pour l'oxydation de l'éthanol.

Conclusion

Conclusion

Des nanostructures d'oxyde de zinc sont déposées sur un substrat en verre conducteur ITO par voie électrochimique. Ces nanostructures sont déposées à partir d'une solution de nitrate de sodium avec différentes concentrations de chlorure de zinc (1, 5, 10 et 15 mM) et de à une température de 70 °C.

La voltamétrie cyclique a été utilisée pour déterminer le potentiel d'électrodéposition de ZnO. Également, l'augmentation de la concentration de ZnCl₂ a conduit à une augmentation remarquable du courant cathodique, ce phénomène est attribué à l'effet catalytique des ions Zn²⁺ sur la réduction du nitrate ainsi que sur la déposition des nanostructures de ZnO.

La chronoampérométrie est utilisée pour former les dépôts de ZnO sur ITO en utilisant le potentiel cathodique déterminé par la voltamétrie cyclique.

L'analyse 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.

La caractérisation morphologique par MEB a montré que les dépôts de ZnO sont distribués uniformément sur toute la surface du substrat. L'augmentation de la concentration des ions Zn²⁺ de 1 à 15 mM conduit à un changement notable de la forme des nanostructures de nanofils alignés verticalement sur le substrat ITO vers des nanofeuilles.

Le comportement électrochimique des électrodes de nanofils ZnO/ITO vis-à-vis l'oxydation de l'éthanol a été étudié par voltampérométrie cyclique (VC) et chronoampérométrie à température ambiante. Seulement l'électrode électrodéposée à 10⁻³ M de ZnCl₂ 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 et la bonne répétabilité des résultats. L'oxydation de l'éthanol à un potentiel de +0.5 V/ECS pendant 1h en utilisant la chronoampérométrie, montre que notre électrode est caractérisée par une grande stabilité électro-catalytique.

Références bibliographiques

- [1] J. Karamdel, C.F.De, B.H. Majlis, Applied Surface Science 256 (2010) P6164-6167.
- [2] H. S.Abdullah, M.N.N Selmani, A.P.S.Azi, S.Menon,C.F. DEE, Sains Malaysiana 40(3) (2011) 245–250.
- [3] M .Rezaee, M .Rokn -Abadi, H .Behdani, Arabshahi and N. Hosseini, Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Soc, Vol. 5(41) (2009) 736 – 775.
- [4] D. Mohra, Thèse de Doctorat, Université USTOMB (2018).
- [5] T. Brouri, Thèse de Doctorat université de Paris-Est (2011).
- [6] Z. Mazouzen et N. Ben Abdeslam, Mémoire de Master de l'Université A. Mira Béjaïa - (2014)
- [7] B. Ismail, Mémoire de Master Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen (2019).
- [8] A. Dahmoun et I. Gherb, Mémoire de Master Université Mouloud Mammeri De Tizi Ouzou (2013).
- [9] M. Hosni, Thèse de Doctorat Université de Tunis el Manar (2014).
- [10] F. Kermiche, Thèse de Doctorat de l'Université Frères Mentouri Constantine (2015).
- [11] A. Maache, Thèse de Doctorat de l'Université Sétif-1 (2021).
- [12] J.J. Hassan, MA Mahdi, C.W. Chin, H. Abu-Hassana, Z. Hassan, Sensors and Actuators B: Chemical, 176 (2012) 360-367.
- [13] S.K. Shaikh, V.V. Ganbavle, S.V. Mohite, U.M. Patil, K.Y. Rajpure, Journal of Superlattices and Microstructures, Volume 120,(2018) 170-186.
- [14] Guodong Zhao, JingyueXuan, Xiaolin Liu, FuchaoJia, Yuping Sun, Meiling Sun, Guangchao Yin, Bo Liu, Journal of Nanomaterials,9 (2019)435.
- [15] Woong Lee, Min-Chang Jeong, Jae-Min Myoung, Journal of Acta Materialia, 52 (2004) 3949-3957
- [16] Y. H. Huang, X. D. Bai, Y. Zhang, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) L179
- [17] Y. K. Su,S M. Peng,L. W. Ji, C. Z. Wu,W. B. Cheng,and C. H. Liu, Langmuir. 2010 5;26(1):603-6. doi: 10.1021/la902171j.

Références Bibliographiques

- [18] J. Dong, Y. Zhao, J. Shi, H. Wei, J. Xiao, X. Xu, J. Luo, J. Xu, D. Li, Y. Luo, Q. Meng, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 13381-13384.
- [19] JB. Baxter, A M Walker, K van Ommering, E S Aydil, *Nanotechnology*, Volume 17 (2006) 11
- [20] R. Kumar, G. Kumar, O. Al-Dossary, A. Umar, *Materials Express* 5.1 (2015): 3-23.
- [21] Fan, J. C., Sreekanth, K. M., Xie, Z., Chang, S. L., & Rao, K. V. *Progress in Materials Science* 58.6 (2013): 874-985.
- [22] Berchi Abderrahmane, thèse doctorat de l'université Sétif-1 (2017).
- [23] I. Benkouider, A. Dakhouché, *Revue des matériaux et énergies renouvelables*, Volume 3, Numéro 2 (2020) Pages 37-43.
- [24] Y. Rouahna, Mémoire Magister de l'université Mohamed khider Biskra (2007).
- [25] C. Ahmed, F. Bellahcène, N. Ait Ahmed, Mémoire Master de l'université A. Mira – Béjia (2016).
- [26] A. Zaabar, Thèse Doctorat de l'université A. Mira – Béjia (2015).
- [27] Z. Achour et D. Bouakaz, Mémoire de Master Université Labri ben M'hidi Oum el Bouaghi (2019).
- [28] T. Brouri, Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est (2011).
- [29] S. Abed, mémoire Magister de l'université Mentouri Constantine (2017).
- [30] <http://cristallographie.free.fr/?title=Accueil>
- [31] Y. Banchette, Mémoire de Master de Mémoire de fin d'étude en Master (2012)
- [32] T.D. Phong, Thèse de l'université Paris Sud 11 (2007).
- [33] M. Izaki, T. Omi., *Appl. Phys. Lett.*, 68 (1996) 2439.
- [34] T. Pauporté, I. Jirka, *Electrochim. Acta.*, 54 (2009) 7558.
- [35] J. Lee, S.C. Nam, Y. Tak. *Korean, J. Chem.*, 22 (2005) 161.
- [36] T. Pauporté, D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.*, 517 (2001) 54.
- [37] D.N. Papadimitriou, *J. Micromachines*, 13 (2022) 1966.
<https://doi.org/10.3390/mi13111966>

Références Bibliographiques

- [38] O. Baka, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1 (2015).
- [39] F.V. Molefe, S.J. Mofokeng, M. Khenfouch, M. Achehboune, M.S. Dhlamini, B.M. Mothudi, L.F. Koao. *J. Physics*, 1292 (2019) 012016
- [40] M.R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, A. Azizi, *Mater. Lett.* 67 (2012) 331.
- [41] Z. K. Ghouri, K. Elsaid, A. Abdel-Wahab, Ahmed Abdala, M.Z. Farhad, , *J. Materials Science: Materials in Electronics*, <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03209-w>

Résumé

L'électro-oxydation de l'éthanol a été effectuée sur une électrode électro-catalytique de nanofils ZnO/ITO. Les nanostructures de ZnO ont été préparées sur un substrat de ITO à partir d'une solution contenant 0.1 M NaNO₃ et différentes concentrations de ZnCl₂. 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 concentrations de ZnCl₂ ont une structure hexagonale de type Wurtzite et présentent une orientation préférentielle selon l'axe c. L'analyse par MEB montre une distribution totale de ZnO sur la surface de ITO avec un changement de la forme de nanostructures de ZnO avec l'augmentation de la concentration de Zn²⁺. L'électrode préparée à base de nanofils de ZnO/ITO a un effet électro-catalytique efficace sur l'oxydation de l'éthanol dans un milieu alcalin avec une grande stabilité. Dans l'ensemble, ces résultats suggèrent que cette électrode pourrait être un bon candidat pour l'oxydation de l'éthanol.

Mots clés: électrode, électro-oxydation, éthanol, nanofils, électro-catalytique.

Abstract

Electro-oxidation of ethanol was performed on an electro-catalytic electrode of ZnO nanorods /ITO. Nanostructures of ZnO were prepared on an ITO glass substrate from a solution containing 0.1 M NaNO₃ and various concentrations of ZnCl₂. 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 ZnCl₂ concentrations have a Wurtzite hexagonal structure and have a preferential orientation along the c axis. SEM analysis show a total distribution of ZnO on ITO surface with a change in the shape of nanostructures with increased Zn²⁺ concentration. ZnO nanowires/ITO electrode exhibits an effective electro-catalytic effect on the oxidation of ethanol in an alkaline medium with high stability. Overall, these results suggest that this electrode may be a good candidate for ethanol oxidation.

Keywords: electrode, electro-oxidation, ethanol, nanorods, electro-catalytic.

ملخص

تم إجراء الأكسدة الكهروكيميائية للإيثانول على محفز كهربائي مصنوع من أكسيد الزنك فوق صفيحة من أكسيد القصدير المطعم بالانديوم ZnO/ITO. تم تحضير الهياكل النانوية ZnO على ركيزة ITO من خلال محلول 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. يظهر التحليل ب SEM توزيعًا إجماليًا لـ ZnO على سطح ITO مع تغيير ملحوظ في شكل التضاريس مع زيادة تركيز الزنك. يُظهر القطب الكهربائي ZnO nanowires / ITO تأثيرًا تحفيزيًا كهربائيًا فعالًا على أكسدة الإيثانول في وسط قلوي مع ثبات عالٍ. بشكل عام، تشير هذه النتائج إلى أن قطب البنيات النانوية لأكسيد الزنك قد يكون مرشحًا جيدًا لأكسدة الإيثانول.

الكلمات المفتاحية: قطب كهربائي، أكسدة كهربائية، إيثانول، أسلاك نانوية، محفز كهربائي.