

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

## Mémoire de Master

Présenté par :

M<sup>elle</sup> Ouyahia Zouina et M<sup>elle</sup> Barache Hanane

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

*Spécialité : chimie analyse*

**Thème :**

Etude de l'activité électrocatalytique des couches minces de ZnO vis-à-vis de la réduction des nitrates et de l'oxydation des nitrites et de l'acide ascorbique

**Soutenu le : 28 / 06 / 2014**

**Devant le jury composé de :**

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Imloul	Tayakout	Chimie	Présidente
Aitout	Razika	Génie des procédés	Examinatrice
Teghidet	Hassiba	Technologie	Examinatrice
Ait Ahmed	Nadia	chimie	Encadreur
Makhloufi	Houa	Génie des procédés	Co/ Encadreur

**2013-2014**

# Remerciement

*Ce travail à été réalisé au laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique(LECVE), à la faculté de technologie, Université A.MIRA de Bejaia sous la direction de M<sup>me</sup> MAKHLOUFI et M<sup>me</sup> AIT AHMED, auxquelles nous exprimons notre profond respect et nos sincères remerciements pour leur aide précieuse et leur disponibilité durant toute la période d'élaboration de ce travail.*

*Nous adressons également nos remerciements aux membres de jury qui ont accepté d'examiner ce mémoire en lui apportant de l'intérêt.*

*A toute l'équipe du labo d'Electrochimie et corrosion en particulier: Souad, Nadia, Malika. Le technicien Mr.Younsaoui, Redouane, Lydia, Bilal, Bouzid, Seghir(harry), Rahim, Massi et leyla.*

*Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de chimie de l'Université de Bejaia et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# Dédicaces

*Je dédie ce travail à:*

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

*Mes grand- mères paternelle et maternelle*

*Mes frères et sœurs*

*Mes oncles et tantes et à toute ma famille*

*Mes amies: Sassa, Sonia, Ouardia, Halim et Hmimi*

*A ma chère collègue Zouina et toute sa famille*

*A toute la promotion master 2 chimie analyse*

*Et*

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

*Hanane*

# Dédicaces

*Je dédie ce travail à:*

*Ma mère et mon père pour leur soutien, leur aide, leur  
patience et leur amour*

*Mes grands parents paternels et maternels*

*Mes frères et sœurs*

*Mes oncles et tantes et à toute ma famille*

*Mon autre moitié Hamimi, pour sa présence dans tous les  
instants*

*Mes amies: Nawal, Wafa, Souad, Wassila, Tyty, Lamou,  
Dhia et Rima*

*A ma chère collègue hanane et toute sa famille*

*A toute la promotion master 2 chimie analyse*

*Et*

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

*Zouina*

## *Liste d'abréviation*

**AAs** : Acide ascorbique

**°C** : Degré Celsius

**Cu** : Cuivre

**CV** : Carbone vitreux

**DRX** : Diffraction par rayons X

**ECS** : Electrode au calomel saturé

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**T** : Température

**t** : Temps

**pH** : Potentiel hydrogène

# Listes des figures

<b>Figure I-1:</b> Schéma de la structure hexagonale compact de ZnO.....	4
<b>Figure I-2:</b> Structure cristalline du ZnO.....	5
<b>Figure I-3:</b> La structure chimique de la molécule de nitrate.....	7
<b>Figure I-4:</b> Structure chimique de la molécule de nitrite.....	8
<b>Figure I-5:</b> Acide L-ascorbique (l'oxo-3-gulofuranolactone).....	10
<b>Figure I-6:</b> Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique.....	11
<b>Figure II-1:</b> Les plaques de cuivre.....	14
<b>Figure II-2:</b> l'électrode du carbone vitreux.....	15
<b>Figure II-3:</b> Montage global de l'installation.....	17
<b>Figure II-4:</b> L'allure générale de la courbe voltampérométrique.....	18
<b>Figure II-5:</b> La courbe courant-temps correspondante à la formation de germes.....	19
<b>Figure II-6:</b> Diffractomètre des rayons X.....	20
<b>Figure II-7:</b> Microscope électronique à balayage.....	21
<b>Figure III-1:</b> Voltampérométrie cyclique réalisé sur Cu en milieu: $[Zn(NO_3)_2]=5mM$ , $[KNO_3]=0.1M$ , $pH=6.8$ , $T=70^\circ C$ , $V_b=8mV/s$ .....	23
<b>Figure III-2:</b> Les images MEB des couches ZnO pour différentes tensions de déposition (A): -0.6V, (B): -0.8V, (C): -1V et (D): -1.2V.....	24
<b>Figure III-3:</b> Spectres de diffraction de rayon X des couches ZnO pour différentes tensions de déposition (a): -0.6V, (b): -0.8V, (c): -1V et (d): -1.2V.....	24
<b>Figure III-4:</b> Les images MEB des couches ZnO déposées sur le cuivre en présence du surfactant HMT (1:1).....	26
<b>Figure III-5:</b> diffractogrammes des rayons X d'un dépôt de ZnO déposé sur Cu, en présence de surfactant HMT à différentes concentrations [(a) (1:1) et (b) (1:1/2)] .....	26
<b>Figure III-6 (a) :</b> Voltamperogramme du film ZnO/Cu déposé à $[E]=-1V$ , $t=20\text{ min}$ , $T=70^\circ C$ , $pH=6.8$ ] dans $([KNO_3]=0.01M$ , $pH=6.9)$ , <b>(b) :</b> Cu nu dans $([KNO_3]=0.01M$ , $pH=6.9)$ , <b>(c) :</b> Cu nu dans $[KCl]=0.1M$ (courbe bleu), $V_b=8mV/s$ .....	27
<b>Figure III-7:</b> (a) Voltamperogrammes de réduction des nitrates $([KNO_3]=0.01M$ , $pH=6.9)$ sur le film ZnO/Cu déposé à $[E]=-0.6V$ , $T=70^\circ C$ ] et à différents temps d'électrodéposition, $V_b=8mV/s$ .....	28

<b>Figure III-7 (b) :</b> Voltamperogrammes de réduction des nitrates ( $[KNO_3]=0.01M$ , $pH=6.9$ ) sur le film ZnO/Cu déposé à $[E=-0.8V, T=70^\circ C]$ et à différents temps d'électrodéposition, $V_b=8mV/s$ .....	29
<b>Figure III-7 (c):</b> Voltamperogrammes de réduction des nitrates ( $[KNO_3]=0.01M$ , $pH=6.9$ ) sur le film ZnO/Cu déposé à $[E=-1V, T=70^\circ C]$ et à différents temps d'électrodéposition, $V_b=8mV/s$ .....	29
<b>Figure III-7 (d) :</b> Voltamperogrammes de réduction des nitrates ( $[KNO_3]=0.01M$ , $pH=6.9$ ) sur le film ZnO/Cu déposé à $[E=-1.2V, T=70^\circ C]$ et à différents temps d'électrodéposition, $V_b=8mV/s$ .....	29
<b>Figure III-8:</b> Voltamperogrammes de réduction des nitrates ( $[KNO_3]=0.01M$ , $pH=6.9$ ) sur le film ZnO/Cu déposé à $[t= 20min, T=70^\circ C, pH=6.8]$ et à différents potentiel imposé $[E=-0.6, -0.8, -1, -1.2 V/ECS]$ , $V_b=8mV/s$ .....	30
<b>Figure III-9:</b> Voltamperogrammes de réduction des nitrates ( $[KNO_3]=0.01M$ , $pH=6.9$ ) sur le film ZnO/Cu déposé à $[t=20min, E=-1V, pH=6.8]$ et à différentes températures, $V_b=8mV/s$ .....	31
<b>Figure III-10 (a) :</b> Voltamperogrammes de réduction des nitrates sur le film ZnO/Cu déposé à $[E=-1V, t=20min, T=70^\circ C, pH=6.8]$ à différentes concentrations en $[NO_3^-]$ , $V_b=8mV/s$ .....	32
<b>Figure III-10 (b) :</b> Variation du logarithme de courant des pics cathodiques en fonction du logarithme de la concentration des nitrates.....	32
<b>Figure III-11: (a)</b> chronoampérogramme de réduction des nitrates à une concentration de ( $C_{NO_3^-} = 10mM$ , $pH=7$ ) sur le film ZnO/ Cu à un potentiel imposé de $-0.68V/ECS$ . <b>(b):</b> la courbe de Cottrell, pour une concentration de $0.1M$ en nitrate.....	33
<b>Figure III-12 (a):</b> Voltampérogrammes de réduction des nitrates ( $[KNO_3]=0.01M$ , $pH=6.9$ ) sur le film ZnO/Cu déposé à $(E=-1V, t=20min)$ , à différentes vitesses de balayage.....	34
<b>Figure III-12 (b) :</b> Variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse de réduction des nitrates sur une électrode de cuivre modifié par un film de ZnO. <b>(c):</b> Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de réduction des nitrates sur le film ZnO/ Cu.....	34
<b>Figure III-13 (a) :</b> Voltampérogrammes de réduction des nitrates sur ZnO/Cu obtenu en présence du surfactant HMT $[(1: 1), E=-1V, t=20min, T=70^\circ C, pH=6.8]$ à différentes concentrations en $[NO_3^-]$ , $V_b=8mV/s$ .....	36
<b>Figure III-13 (b):</b> variation du logarithme du courant des pics cathodiques en fonction du logarithme de la concentration des nitrates, <b>(c):</b> Variation du courant des pics cathodiques en fonction de la concentration des nitrates.....	36

<b>Figure III-14 (a) :</b> Voltampérogrammes de réduction des nitrates sur ZnO/Cu obtenu en présence du surfactant HMT [(1: 1/2), E=-1V, t=20min, T=70°C, pH=6.8] à différentes concentrations en [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ], Vb=8mV/s.....	37
<b>Figure III-14 (b):</b> variation du logarithme du courant des pics cathodiques en fonction du logarithme de la concentration des nitrates, <b>(c):</b> Variation du courant des pics cathodiques en fonction de la concentration des nitrates.....	37
<b>Figure III-15:</b> Voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat en carbone vitreux, en milieu [Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]= 5mM + [KNO <sub>3</sub> ] =0.1 M. T= 70°C, Vb=8 mV/s.....	38
<b>Figure III-16:</b> Images MEB des dépôts de ZnO réalisés sur le carbone vitreux (a)-1,1V et (b) -1,3V/ECS pour une durée de 20min.....	39
<b>Figure III-17:</b> Spectres de diffraction de rayon X des couches ZnO en fonction de potentiel: (a)-1,1V et (b) -1,3V.....	40
<b>Figure III-18: (a)</b> Voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat en carbone vitreux (CV) nue dans la solution tampon phosphate, pH 6.8 en absence de nitrite ; <b>(b) :</b> en présence de nitrite 5mM ; <b>(c) :</b> électrode modifié ZnO/CV (-1.1V, 15min) dans 5mM nitrite, Vb=8mV/s.....	41
<b>Figure III-19:</b> Voltamperogrammes d'oxydation des nitrites ([NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]=5mM, pH=6.8) sur le film ZnO/CV obtenus: <b>(a)</b> -1,1V et <b>(b)</b> -1,3V à différents temps de dépôt, Vb8mV/s.....	42
<b>Figure III-20 (a):</b> Voltamperogrammes d'oxydation des nitrites sur le film ZnO/CV déposé à [E=-1.1V, t=15min, T=70°C, pH=6.8] à différentes concentrations en [NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ], Vb=8mV/s, <b>(b):</b> Variation du courant des pics anodiques en fonction de la concentration des nitrites.....	43
<b>Figure III-21 (a) :</b> Voltamperogrammes d'oxydation des nitrites sur le film ZnO/CV déposé à [E=-3.1V, t=15min, T=70°C, pH=6.8] à différentes Concentrations en [NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ], Vb=8mV/s, <b>(b):</b> Variation du courant des pics anodiques en fonction de la concentration des nitrites.....	43
<b>III-22 (a) :</b> Voltampérogrammes d'oxydation des nitrites ([KNO <sub>2</sub> ]=5mM, pH=6.8) sur le film ZnO/CV déposé à (E=-1.1V, t=15min), à différentes vitesses de balayage.....	44
<b>Figure III-22 (b):</b> Variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation des nitrites sur le film ZnO/ CV, <b>(c):</b> variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation des nitrites sur le film ZnO/ CV.....	45
<b>Figure III-23 (a):</b> Voltampérogrammes d'oxydation des nitrites ([KNO <sub>2</sub> ]=5mM, pH=6.8) sur le film ZnO/CV déposé à (E=-1.3V, t=15min), à différentes vitesses de balayage.....	45

**Figure III-23 (b) :** Variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation des nitrites sur le film ZnO/ CV, (c): variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation des nitrites sur le film ZnO/ CV.....46

**Figure III-24(a):** Voltampérométries cycliques obtenus dans une solution de tampon phosphate(ST) pH 6.8 sur CV, (b) : CV dans une solution tampon phosphate pH 6,8 contenant l'acide ascorbique (AAs) à 5 mmol. L<sup>-1</sup>, (c) : ZnO/CV dans la solution tampon phosphate pH 6.8 contenant l'acide ascorbique (AAs) à 5 mmol. L<sup>-1</sup> Vb=8mV/s.....48

**Figure III-25:** Voltampérométries cycliques obtenus dans une solution de tampon phosphate(ST) 0.1M, pH 6,8 contenant l'acide ascorbique (AAs) à 5 mmol. L<sup>-1</sup> sur carbone vitreux à différents temps d'électrodéposition et au potentiel de -1,1V, Vb=8mV/s.....49

**Figure III-26:** Voltampérométries cycliques obtenus dans une solution de tampon phosphate(ST) 0.1M, pH 6,8 contenant l'acide ascorbique (AAs) à 5 mmol. L<sup>-1</sup> sur carbone vitreux à différents temps d'électrodéposition et au potentiel de -1,3V, Vb=8mV/s.....50

**Figure III-27: (a)** Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide ascorbique sur le film ZnO/CV déposé à [E=-1.1V, t=5min, T=70°C, pH=6.8] à différentes concentrations en [AAs], Vb=8mV/s, (b) : variation du courant des pics cathodiques en fonction de la concentration de l'AAs.....51

**Figure III-28: (a)** Voltampérogrammes d'oxydation de l'acide ascorbique sur le film ZnO/CV déposé à [E=-1.3V, t=20min, T=70°C, pH=6.8] à différentes concentrations en [AAs], Vb=8mV/s, (b) : Variation du courant des pics cathodiques en fonction de la concentration de l'AAs.....51

**Figure III-29 (a) :** Voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution tamponnée de phosphate 0,1mol. L<sup>-1</sup> pH 6.8 contenant 5mM de l'acide ascorbique sur l'électrode de carbone vitreux modifié par ZnO, (E=-1,1V, t=5min)) à différentes vitesse de balayage (b) : Evolution de la densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation de l'acide ascorbique sur le film ZnO/ CV et (c) : variation de la tension des pics cathodiques en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation de l'acide ascorbique sur le film ZnO/ CV.....52

**Figure III-30: (a)** Voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution tamponnée de phosphate 0,1 mol. L<sup>-1</sup> pH 6.8 contenant 5mM de l'acide ascorbique sur l'électrode de carbone vitreux modifié par ZnO, (E=-1,3V, t=20 min) à différentes vitesse de balayage.....52

**Figure III-30: (b)** Evolution de la densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation de l'acide ascorbique sur le film ZnO/ CV(E=-1,3V, t=20 min), (c) Variation de la tension des pics cathodiques en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation de l'acide ascorbique sur le film ZnO/ CV.....53

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
------------------------------------	---

## **CHAPITRE I** **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I.1. Généralités sur l'oxyde de zinc</b> .....	4
I.1.1. Les propriétés de l'oxyde de zinc .....	4
I.1.1.1. Les propriétés structurales .....	5
I.1.1.2. Les propriétés électriques .....	5
I.1.1.3. Les propriétés optiques .....	5
I.1.1.4. Les propriétés chimiques et catalytiques .....	6
I.1.2. Techniques d'élaboration de ZnO.....	6
I.1.3. Application de ZnO .....	7
<b>I.2. Généralités sur les éléments à analyser : nitrates, nitrites et l'acide ascorbique</b>	
I.2.1. Les ions nitrates et nitrites.....	7
I.2.1.1. Composition et formule chimique .....	7
I.2.1.2. Origine, utilité et nuisance .....	8
I.2.1.3. Méthodes d'analyse des nitrates .....	8
I.2.1.3.1. Méthodes électrochimique .....	9
I.2.2. L'acide ascorbique .....	10
I.2.2.1. Structure et nomenclature .....	10
I.2.2.2. Propriétés physico-chimiques .....	10
I.2.2.3. Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique .....	11
I.2.2.4. Méthodes d'analyse de l'acide ascorbique.....	11
I.2.2.4.1. Méthodes électrochimiques .....	11
<b>I.3. Capteurs</b> .....	12
I.3.1. Définition .....	12
I.3.2. Qualités d'un capteur .....	12

## CHAPITRE II

### CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES

<b>II.1. Conditions expérimentales</b> .....	14
II.1.1. Cellule électrochimique .....	14
II.1.2. Electrodes .....	14
II.1.2.1. Electrode de travail .....	14
II.1.2.2. Electrode de référence .....	15
II.1.2.3. Electrode auxiliaire (contre électrode) .....	15
II.1.3. Préparation des solutions .....	15
II.1.3.1. Milieux d'électrodéposition .....	15
II.1.3.2. Milieux de détection .....	16
II.1.3.2.1. Solution des tests de réduction des nitrates .....	16
II.1.3.2.2. Solution des tests d'oxydation des nitrites .....	16
II.1.3.2.3. Solution des tests d'oxydation de l'acide ascorbique .....	16
II.1.4. Montage .....	16
<b>II.2. Méthodes électrochimiques utilisées</b> .....	17
II.2.1. Voltampérométrie cyclique.....	17
II.2.2. Chronoampérométrie.....	18
<b>II.3. Techniques de Caractérisation</b> .....	20
III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	20
III.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	21

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

<b>III.1. Modification d'une électrode de cuivre par un film de ZnO et application à la réduction des nitrates</b> .....	22
III.1.1. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc...22	
III.1.1.1. Etude par voltampérométrie cyclique .....	22

III.1.1.2. Caractérisation des dépôts : influence du potentiel de dépôt.....	23
III.1.1.2.1. Caractérisation morphologique.....	23
III.1.1.2.2. Caractérisation structurale.....	23
III.1.2. Effet du surfactant.....	25
III.1.2.1. Caractérisation des dépôts.....	25
III.1.2.1.1. Caractérisation morphologique.....	26
III.1.2.1.2. Caractérisation structurale.....	26
III.1.3. Comportement de l'électrode Cu modifié par un film ZnO et non modifié vis-à-vis de la réduction des nitrates.....	27
III.1.4. Optimisation des paramètres de déposition du film de ZnO pour l'application à la réduction des nitrates.....	28
III.1.4.1. Influence du temps et du potentiel de dépôts.....	28
III.1.4.2. Influence de la température.....	30
III.1.5. Influence de la concentration en ions nitrates sur l'activité électrocatalytique de l'électrode Cu modifié par un film ZnO.....	31
III.1.6. Détermination du nombre d'électron (n) échangés lors de la réaction de réduction des nitrates.....	32
III.1.7. Influence de la vitesse de balayage sur la réduction des nitrates.....	33
III.1.8. Activité électrocatalytique du film ZnO déposé sur Cu en présence de surfactant (1:1) et (1: 1/2) vis-à-vis de la réduction des nitrates.....	35

## **III.2 Modification d'une électrode de carbone vitreux par un film de ZnO et application à l'oxydation de nitrite.....38**

III.2.1. Etude par voltampérométrie cyclique.....	38
III.2.2. Caractérisation des dépôts de ZnO par la méthode potentiostatique...39	
III.2.2.1. Caractérisation morphologique.....	39
III.2.2.2. Caractérisation structurale.....	40
III.2.3. Comportement électrocatalytique de l'électrode de Carbone vitreux modifié et non modifié par un film ZnO vis-à-vis de l'oxydation des nitrites.....	41
III.2.4. Influence du temps d'électrodéposition de ZnO sur l'oxydation des nitrites.....	42
III.2.5. Influence de la concentration en nitrites sur l'activité électrocatalytique de l'électrode du Carbone vitreux modifié par un film ZnO.....	42
III.2.6. Effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique.....	44

### **III.3.Modification d'une électrode de carbone vitreux par un film de ZnO et application à l'oxydation de l'acide ascorbique.....47**

III.3.1. Comportement électrocatalytique de l'électrode de carbone vitreux modifié et non modifiée par un film de ZnO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique.....	47
III.3.2. Influence du temps et du potentiel d'électrodéposition sur la détection électrochimique de l'acide ascorbique.....	48
III.3.3. Influence de la concentration de l'acide ascorbique sur l'activité électrocatalytique de l'électrode de carbone vitreux modifiée par un film de ZnO à des potentiels de -1,1V et -1,3V.....	50
III.3.4. Effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique.....	51

### **Conclusion générale.....55**

### **Références bibliographique**

### **INTRODUCTION GENERALE**

De nos jours, les nitrates et les nitrites constituent une des principales sources de pollution de l'environnement. Les nappes phréatiques, les stations d'épuration d'eau et les cours d'eau sont menacés par leurs taux élevés en raison de leurs utilisations intenses comme engrais dans l'agriculture moderne et en industrie alimentaire [1]. Présents en excès dans la nature, ces substances provoquent de sérieux problèmes environnementaux.

Ce sont des composés potentiellement dangereux pour la santé humaine, ils peuvent provoquer diverses maladies: le syndrome du bébé bleu, le cancer ou l'hypertension [2].

Ces ions peuvent interagir avec des amines pour former des nitrosamines cancérigènes [1,3]. Ainsi, leur détermination est importante pour des raisons environnementales et de santé publique ce qui a incité les scientifiques à développer des techniques chimiques et électrochimiques d'analyse de ces substances.

D'autre part l'acide ascorbique (vitamine C), est l'un des composés les plus importants qu'on trouve dans les fruits et les légumes, il peut être synthétisé par les plantes et par de nombreux mammifères. Il agit comme un antioxydant contre une variété de maladies, il est indispensable à la vie, la santé et l'activité physique quotidienne. La détermination de sa concentration est précisément essentielle dans le cadre de la surveillance de la qualité de la nourriture et des produits pharmaceutiques [4,5].

Ces dernières années, la recherche dans le domaine des capteurs a connu un essor considérable suite à la croissante sévérité des normes dans les différents domaines tels que l'environnement, la santé et l'agroalimentaire. Par ailleurs la généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés a ouvert le champ à la fabrication en grand nombre de dispositifs fiables et de faible coût [6].

L'essor de l'électronique et l'extension de l'usage d'électrodes solides et des électrodes modifiées ont contribué au développement de méthodes électrochimiques. L'électrochimie offre en effet des perspectives attrayantes quant à la compacité, aux conceptions technologiques simples, de faible coût et si possible de petite taille permettant une faible consommation d'énergie et donc une utilisation sur site.

Notre choix s'est porté sur les électrodes de carbone vitreux et le cuivre métallique parce qu'elles présentent des avantages [7]. Ainsi, le cuivre a été retenu pour ses propriétés catalytiques vis-à-vis de la réduction des nitrates mais également pour les avantages qu'il pourrait offrir dans le cadre d'une éventuelle application industrielle.

D'autre part les électrodes du carbone vitreux occupent une position importante dans l'électroanalyse tant par leur faible coût, leur mise en œuvre aisée et leurs performances électrochimiques en analyse organique et inorganique [8].

L'objectif de ce travail est d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc sur ces deux substrats par voie électrochimique, en vue de réaliser des capteurs chimiques pour la réduction des nitrates, l'oxydation des nitrites et de l'acide ascorbique.

En effet l'élaboration de ZnO sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. C'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparés aux autres matériaux [9-11].

On le trouve dans l'industrie du pneu, la céramique, l'industrie chimique, la fabrication de verres spéciaux,....*etc.* Il s'agit d'un composé biocompatible, non toxique pour l'environnement, qui présente également un intérêt pour l'industrie pharmaceutique [12].

L'oxyde de zinc a d'abord été étudié dans les années 70 [13]. Il est étudié à nouveau depuis quelques années en raison de ses propriétés fondamentales attractives (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc....) et de ses nombreuses perspectives d'applications notamment dans le domaine des cellules solaires et des capteurs chimiques [14].

Ce mémoire s'articule en trois chapitres:

Le premier chapitre est relatif à la recherche bibliographique ayant comme but de présenter des généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO), et d'introduire les différents éléments à analyser (les capteurs, les nitrates, ainsi les nitrites et l'acide ascorbique) ainsi que les méthodes d'analyse développées dans ce sens et citées dans la littérature

Le deuxième chapitre présente les conditions expérimentales et décrit les principales méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces de ZnO (voltampérométrie, chronoampérométrie) ainsi que les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation de ces couches (DRX, MEB).

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

## *Introduction générale*

---

La dernière partie a pour but d'examiner l'activité électrocatalytique d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de ZnO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique.

Une conclusion générale résume l'essentiel des résultats trouvés dans ce présent travail.

## I.1. Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)

Dans le domaine de la recherche sur les matériaux à propriétés semiconductrices, les premiers travaux entrepris sur ZnO sont apparus en 1930 [15]. A l'heure actuelle, l'intérêt sur l'obtention des couches minces et des nanostructures de ZnO a augmenté comme le montre le nombre d'articles scientifiques publiés ces dernières années. L'oxyde de zinc est un matériau semiconducteur faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO), ayant un grand gap de 3,35 eV (à température ambiante). Il se caractérise par une transmission optique de 90 % environ dans le spectre visible. Un autre avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

### I.1.1. Les propriétés de l'oxyde de zinc

#### I.1.1.1. Les propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [16], elle possède une maille élémentaire avec des paramètres  $a = b = 3,25 \text{ \AA}$  séparé par un angle de  $120^\circ$  et l'axe  $c = 5,12 \text{ \AA}$  qui est perpendiculaire au plan formé par  $a$  et  $b$  [17] (**figure I-1**). Elle appartient au groupe d'espace P63m, dans lesquels les atomes de zinc sont dans une coordination tétraédrique avec quatre atomes d'oxygène [18] (**figure I-2**).

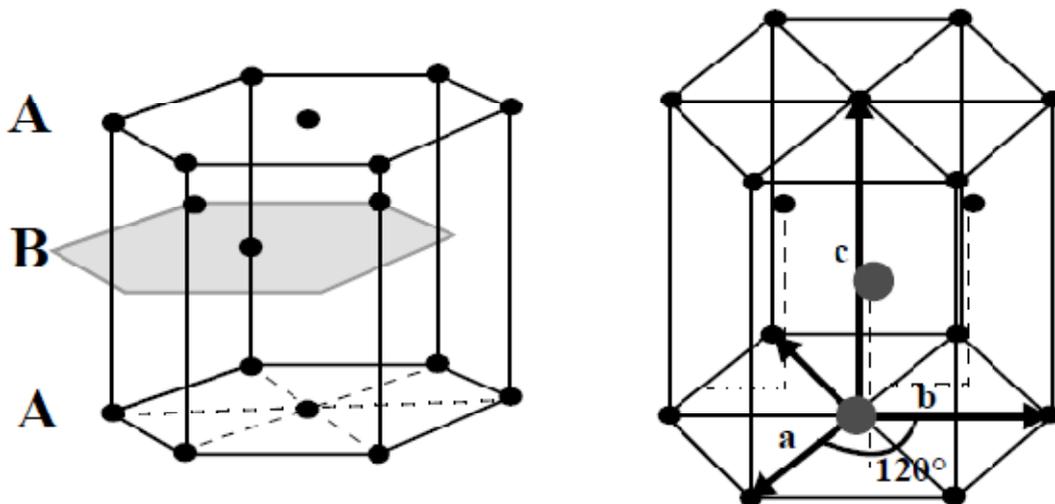


Figure I-1: Schéma de la structure hexagonale compacte de ZnO

En 1970, les travaux de Reeber montrent que les paramètres de maille de l'oxyde de zinc peuvent varier selon la température [19].

De plus les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [20].

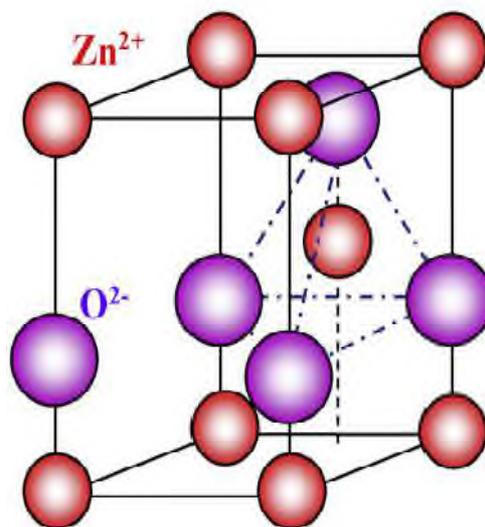


Figure I-2: Structure cristalline du ZnO

### I.1.1.2. Les propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un excellent semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [21, 22]. Cette énergie appelée également *gap* correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type *n* qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [23]. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le *gap* de 3,30 à 3,39 eV [24, 25].

### I.1.1.3. Les propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large *gap*, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO) (*transparent conductive oxide*) [5]. Guillen et al [26] ont remarqué que la transparence

optique de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ( $E_g=3,3\text{eV}$ ).

L'oxyde de zinc sous la forme massive a un indice de réfraction qui est égal à 2 [13]. Par ailleurs sous forme de couche mince, cet indice varie en fonction des conditions d'élaboration. Sa valeur varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [26, 27].

#### **I.1.1.4. Les propriétés chimiques et catalytiques**

L'oxyde de zinc est largement utilisé comme additif chimique dans l'industrie du caoutchouc, des céramiques et de la peinture [12]. Il possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions: de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [28] et aussi de l'oxydation des phénols [29]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [30].

#### **I.1.2. Techniques d'élaboration de ZnO**

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [31], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [32], l'ablation laser [33] et la pulvérisation cathodique [34].

Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration alternatives simples et moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment telles que la méthode sol-gel [35], le procédé de spray pyrolysis [36] et enfin la méthode électrochimique [37]. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons essentiellement à l'électrodéposition par voie électrochimique et plus particulièrement à l'électroréduction cathodique comme moyen de préparation de films de ZnO. Cette voie de synthèse a été décrite pour la première fois en 1996 par Izaki et Omi [38, 39] et par Peulon et Lincot [37].

L'électrodéposition est une technique qui permet de déposer des couches minces par application d'un courant électrique traversant un électrolyte [13, 34]. Ce courant contrôle la vitesse des anions et cations qui migrent respectivement vers une anode et une cathode.

### I.1.3. Applications de ZnO

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [40], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [41], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres et dans les traitements d'image [42]. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [43,44].

Récemment, une méthode d'électrodéposition a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [45].

Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [46].

## I.2. Généralités sur les éléments à analyser: nitrates, nitrites et l'acide ascorbique.

### I.2.1. Les ions nitrates et nitrites

#### I.2.1.1. Composition et formule chimique

Les nitrates et les nitrites sont des composés inorganiques, composés d'atomes d'azote et d'atomes d'oxygènes. Leurs formules chimiques sont respectivement les suivantes  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  (figure I-3) et (figure I-4).

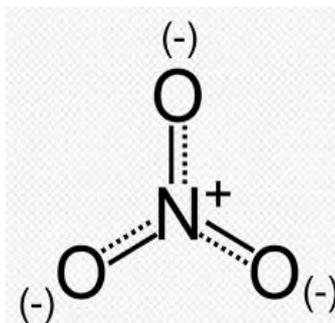


Figure I-3: La structure chimique de la molécule de nitrate

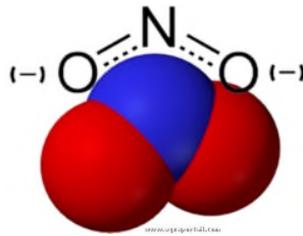


Figure I-4: Structure chimique de la molécule de nitrite

### I.2.1.2. Origine, utilité et nuisance

Les nitrates et les nitrites sont des produits de l'oxydation de l'azote, ils sont présents dans les sols, les eaux, les aliments. Ce sont des contaminants des eaux souterraines communes dans l'irrigation et les zones fortement peuplées. Les engrais azotés, les déchets animaux, et les fosses septiques représentent la plus grande contamination par les nitrates des eaux souterraines [47]. Ces composés sont utilisés comme additifs alimentaires. Le régime alimentaire est la voie principale d'exposition aux nitrates et aux nitrites. Légumes, viandes et l'eau potable sont des sources des nitrates et des nitrites pour les humains [48].

Ils sont naturellement présents dans l'organisme humain. Dès 1916, il a été observé que la quantité des nitrates dans l'urine était plus importante que celle ingérée à la suite de la consommation de légumes et d'eau. Chez les nourrissons, ils entraînent une diminution du transport de l'oxygène par le sang provoquant une méthémoglobinémie, plus connue sous le nom de 'syndrome du bébé bleu (réaction des nitrites avec le Fe(II) de l'hémoglobine formant la méthémoglobine, HbFe (III)) [2]. Comme ils peuvent se combiner sous certaines conditions avec des amines pour produire des composés N-nitroso, qui sont toxiques eux-mêmes, mutagène, tératogène et cancérigène [48].

Face à ces constatations inquiétantes, le taux maximal de nitrates présents dans l'eau potable a été fixé à 50 mg. L<sup>-1</sup> (soit 8.10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) par l'Organisation Mondiale de la Santé [49]. Les nitrates posent également un problème lors du traitement à haute température des déchets nucléaires. En effet, leur présence dans ces déchets, conduit à l'émission de gaz toxiques (NO<sub>x</sub>) [50, 51].

### I.2.1.3. Méthodes d'analyse des ions nitrates et nitrites

Afin d'éliminer les nitrates et les nitrites présents dans les eaux, différents procédés peuvent être mis en œuvre, des procédés biologiques (dénitrification), des procédés physico-chimiques tels que l'échange ionique, l'électrodialyse, l'osmose inverse, et la réduction électrocatalytique [52, 53].

### I.2.1.3.1. Méthodes électrochimique

De nombreuses méthodes ont été développées au cours des dernières années [54, 55], et la plupart d'entre eux impliquant des procédures compliquées [56]. En revanche, en raison de la réponse rapide et une utilisation simple, les techniques de détection électrochimiques sont favorables pour la détermination des nitrates et des nitrites. Et ces techniques sont généralement basées sur leur oxydation ou bien leur réduction [57- 59].

La réduction électrochimique de  $\text{NO}_3^-$  s'avère complexe à étudier du fait du nombre important d'intermédiaires stables et de produits susceptibles d'être formés. Ces produits dépendent non seulement de la nature de l'électrode, mais également des paramètres expérimentaux comme le pH du milieu ou le potentiel de l'électrode.

De nombreuses études sont menées sur la réduction électrochimique de l'ion nitrate conduisant à leur élimination par leur conversion en  $\text{N}_2$  ou en produits tels que  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_2\text{OH}$  utiles pour des applications en industrie. Le groupe de T. Oznuher [60] a étudié l'électro-réduction des nitrates sur une électrode de cuivre modifiée avec du graphène en milieu alcalin. M. Dortsiou et al [61] ont étudié la réduction électrochimique des nitrates sur une cathode de bismuth.

Cette réduction électrochimique a été étudiée sur divers métaux nobles et de transition, tels que le Pt [62], Pd [63], Cu [64], Ag [65], Ni [66], Rh [67], Sn [68], Pb [69]. Les alliages à base de Cu-Pt [70], Cu-Sn [71] et Cu-Zn [72]), Pd-Rh1.5/Ti [73] et des électrodes métalliques modifiés par dépôt nitrates [74]. Il ressort des études effectuées, que l'électrode de cuivre (Cu) présente la meilleure activité électro-catalytique pour la réduction des nitrates [64,75].

Par contre les techniques utilisées pour la détection des ions nitrites sont généralement basées sur leur oxydation [76]. On peut citer les travaux de J. R. Santos et al [77], qui ont étudié l'oxydation des nitrites sur une électrode de carbone vitreux modifiée.

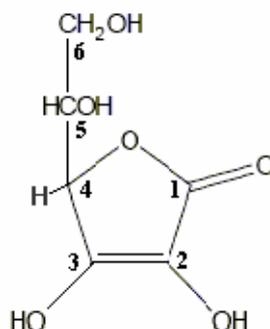
## I.2.2. L'acide ascorbique

### I.2.2.1. Structure et nomenclature

Le terme «vitamine C » est utilisé comme terme générique pour tous les composés possédant l'activité biologique de l'acide L-ascorbique. Le principal composé naturel ayant une activité «vitamine C» est l'acide ascorbique. Ce dernier est synthétisé par les plantes et la plupart des animaux [78].

L'acide L-ascorbique a une structure apparentée à celle des hexoses. De formule brute  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , avec un poids moléculaire de 176,13 g/mol, l'acide ascorbique comporte une

fonction  $\gamma$  lactone, une fonction enédiol (HO-C=C-OH) support de son activité biologique et qui confère à la molécule des propriétés acides et enfin deux fonctions alcool, l'une primaire et l'autre secondaire (**figure 1-5**).



**Figure I-5:** Acide L-ascorbique (l'oxo-3-gulofuranolactone).

### I.2.2.2. Propriétés physico-chimiques

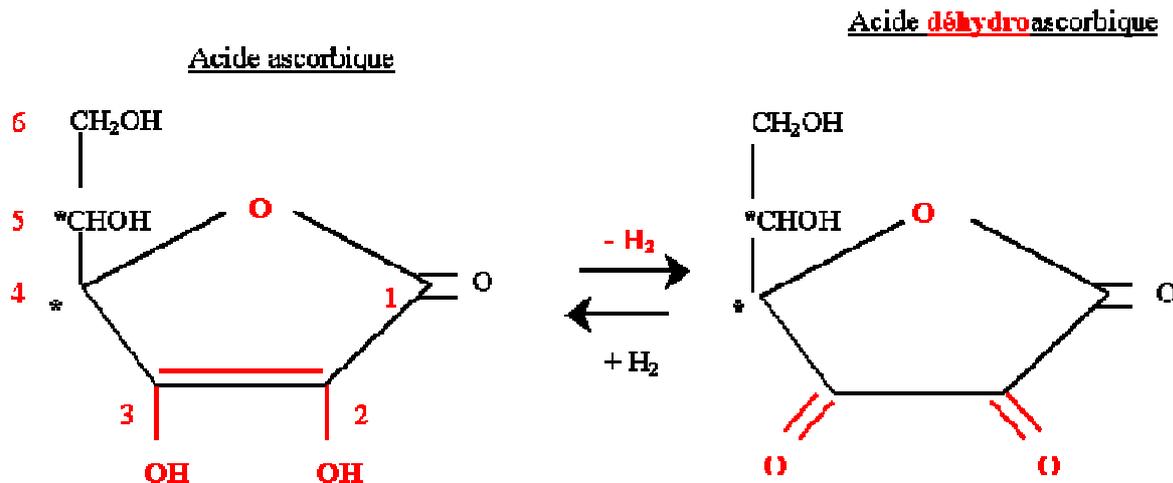
L'acide ascorbique est une poudre cristalline, blanche, inodore, stable au contact de l'air, à la lumière du jour et à température ambiante pendant plusieurs mois, de saveur légèrement acide et qui se décompose à la température de 190°C. Il est facilement soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool [79].

### I.2.2.3. Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique

La caractéristique essentielle de la vitamine C est d'exister sous trois degrés d'oxydoréduction différents: la forme réduite ou l'acide ascorbique, la forme semi réduite ou mono-oxydée, appelée acide mono-déhydro-ascorbique et la forme oxydée ou acide déhydro-ascorbique.

La vitamine C est un puissant anti-oxydant: l'oxydation est un processus nécessaire à l'alimentation de la nourriture, au fonctionnement des organes. Les végétaux contiennent de grandes quantités de vitamine C, les jus d'orange et de citron étant les exemples les plus connus [80, 81].

L'acide L-ascorbique s'oxyde de façon réversible en acide déhydro-L-ascorbique. La forme réduite et la forme oxydée sont en équilibre avec une forme radicalaire, instable, le radical ascorbyl (**figure I-6**) [82,83].



**Fonction ène-diol** : 2 OH portés par 2 C unis par une double liaison

Figure I-6: Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique

#### I.2.2.4. Méthodes d'analyse de l'acide ascorbique

Beaucoup de travaux ont été consacrés pour la détection de l'acide ascorbique avec différentes méthodes y compris la spectrophotométrie [84, 85], la titrimétrie [86], analyse enzymatique [87], et l'électrochimie [80, 88].

##### I.2.2.4.1 Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques utilisées pour la détection de l'acide ascorbique, sont basées généralement sur son oxydation. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'oxydation de l'acide ascorbique sur les électrodes modifiées, on peut citer les travaux de M. Ghasem-Hosseini et al [4], qui ont étudié l'oxydation de l'acide ascorbique sur une électrode de titane modifiée par un film d'oxyde de titane. Dans notre laboratoire, D. Oukil et al [5,89] qui ont étudié l'oxydation de l'acide ascorbique sur une électrode du fer modifiée par un film de polypyrrole.

### I.3. Capteurs

#### I.3.1. Définition

Un capteur est un dispositif électronique qui sert à transformer une grandeur physique, chimique, biologique en un signal électrique exploitable [5].

### **I.3.2. Qualités d'un capteur**

Les qualités d'un capteur par rapport à la nature de la grandeur mesurée et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant leur résolution, leur fidélité, leur sensibilité et leur sélectivité [90]:

➤ **Résolution**

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

➤ **Reproductibilité**

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

➤ **Sensibilité**

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

➤ **Sélectivité**

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

➤ **Limite de détection**

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

Après avoir introduit le ZnO dans le précédent chapitre, nous nous intéresserons maintenant à son élaboration par voie électrochimique. Nous rapporterons aussi les techniques de caractérisation morphologique et structurale utilisés.

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

## **II.1. Conditions expérimentales**

### **II.1.1. Cellule électrochimique**

L'électrodéposition de ZnO est réalisée dans une cellule en verre à double parois entre lesquelles est maintenue une circulation d'eau thermostatée.

La cellule contient une solution dite électrolyte et trois électrodes: électrode de travail (ET), électrode de référence (ER) et la contre électrode (CE).

### **II.1.2. Electrodes**

#### **II.1.2.1. Electrode de travail**

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

- **Plaques de cuivre:** nous avons utilisé des plaques de cuivre (pur à 99,99%), d'une surface de  $4\text{cm}^2$  sous forme rectangulaire servant de substrat de dépôt. Ces dernières ont été polies mécaniquement. Le polissage mécanique consiste à frotter la plaque successivement sur du papier abrasif puis rincées abondamment avec l'eau distillée avant d'être séchées (*figure II-1*).



*Figure II-1: Les plaques de cuivre*

- **Substrat en carbone vitreux:** L'électrode de travail en carbone vitreux d'une surface égale à  $1.8\text{ cm}^2$  est constituée d'un barreau de carbone vitreux de 3mm de diamètre et une surface égale à  $1.8\text{ cm}^2$  enrobé dans une résine, ne laissant apparaître que la section qui constitue l'électrode. L'autre partie du cylindre est placée dans une bague en laiton reliée à fil électrique protégé par un tube en verre (*figure II-2*).

Concernant son nettoyage, le polissage est réalisé à l'aide d'une coton tige imbibée, d'une solution diluée d'acide chlorhydrique puis rincées abondamment avec l'eau distillée avant d'être séchée. Le polissage doit être effectué avec beaucoup de soin et toujours selon le même protocole.



*Figure II-2: l'électrode du carbone vitreux*

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

L'électrode utilisée est au calomel saturé «ECS» placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Son potentiel à 25°C est de 0,2445V/ENH (électrode normale à hydrogène), valeur donnée par le constructeur dans la notice d'utilisation.

### **II.1.2.3. Electrode auxiliaire (contre électrode)**

Nous avons utilisé une contre électrode formée d'une grille de platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique, sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes du champ électrique, très concentrées au voisinage de l'électrode de travail.

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

### **II.1.3. Préparation des solutions**

#### **II.1.3.1. Milieux d'électrodéposition de ZnO**

L'électrodéposition des couches minces d'oxyde de zinc sur le substrat de cuivre et de carbone vitreux est réalisée dans une solution aqueuse contenant  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  de nitrate de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) et  $0.1 \text{M}$  de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ).

#### **II.1.3.2. Milieux de détection**

##### **II.1.3.2.1. Solution des tests de réduction des nitrates**

Les tests de réduction des nitrates sont réalisés dans une solution de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) en ajustant son pH avec une solution de  $\text{KCl}$   $0.1 \text{M}$ ,  $\text{pH}=7$ .

##### **II.1.3.2.2. Solution des tests d'oxydation des nitrites**

Les tests d'oxydations des nitrites sont réalisés dans une solution de nitrite de potassium ( $\text{KNO}_2$ ) en ajustant son pH avec une solution tampon phosphate  $0.1 \text{M}$ ,  $\text{pH}=7$  préparée à partir de deux sels de phosphates:

- Potassium dihydrogénophosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) (99%)
- Di-potassium hydrgénophosphate ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) (97%)

##### **II.1.3.2.3. Solution du test d'oxydation d'acide ascorbique**

Les testes d'oxydations de l'acide ascorbique sont réalisés dans une solution d'acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) en ajustant son pH avec une solution tampon phosphate  $0.1 \text{M}$ ,  $\text{pH}=7$ , préparer à partir de deux sels de phosphates:

- Potassium dihydrogénophosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) (99%)
- Di-potassium hydrgénophosphate ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) (97%)

### **II.1.4. Montage**

Le montage utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc ainsi que leurs études électrochimiques est représenté sur la **figure II-3**. Il s'agit d'un montage typique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat/Galvanostat (Voltalab PGP201) permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps.

Les électrodes de travail (ET), de référence (EF) et auxiliaire (CE) sont reliées au potentiostat/Galvanostat avec des pinces métalliques et des fils électrique. Le tout est gouverné par un micro-ordinateur grâce au logiciel d'application «Volta Master».

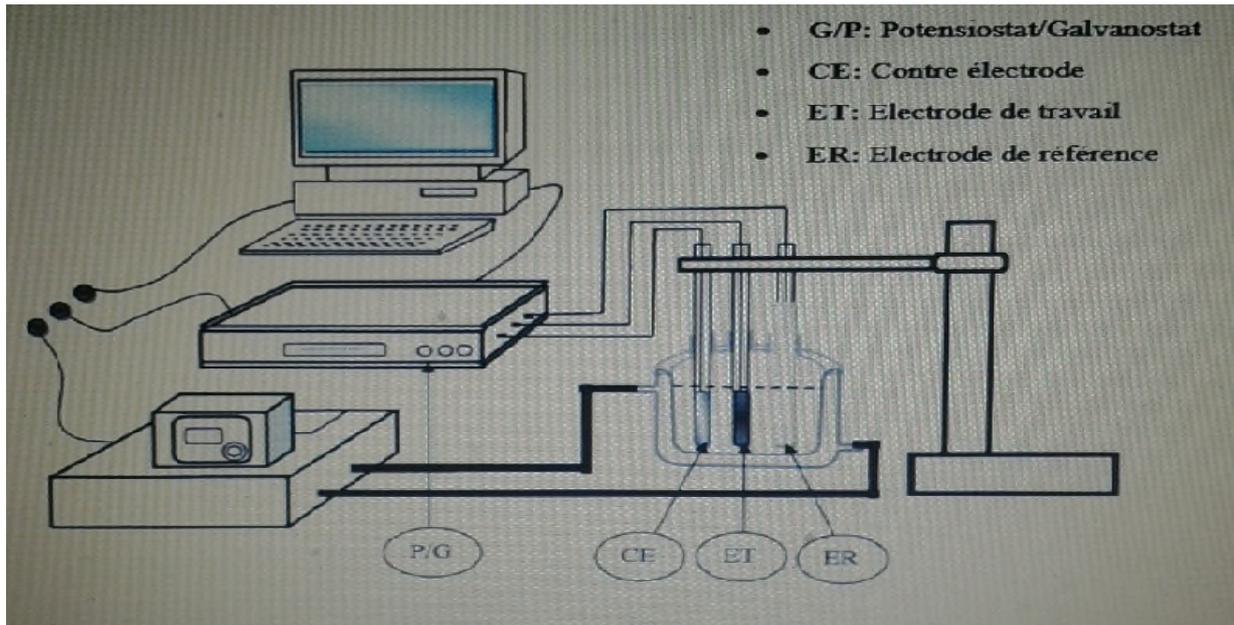


Figure II-3: Montage global de l'installation

Ce logiciel donne accès à la programmation et à l'exécution d'une expérience avec sauvegarde des paramètres et des résultats expérimentaux et aussi donne accès au traitement des résultats et des courbes stockées. Il permet aussi d'utiliser différentes méthodes de déposition:

## II.2. Méthodes électrochimiques utilisées

### II.2.1. Voltampérométrie cyclique

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte.

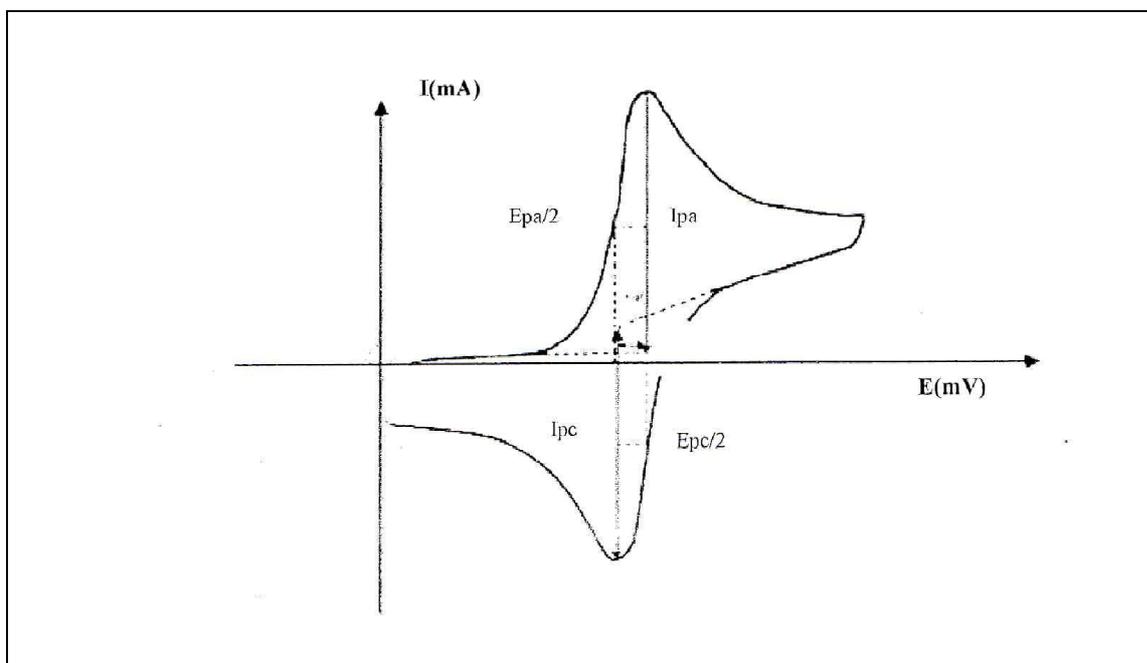
Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif.

#### ➤ Principe

En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité ( $i$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ). le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les composés qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage.

Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant.

Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la (figure II-4).



**Figure II-4:** L'allure générale de la courbe voltampérométrique

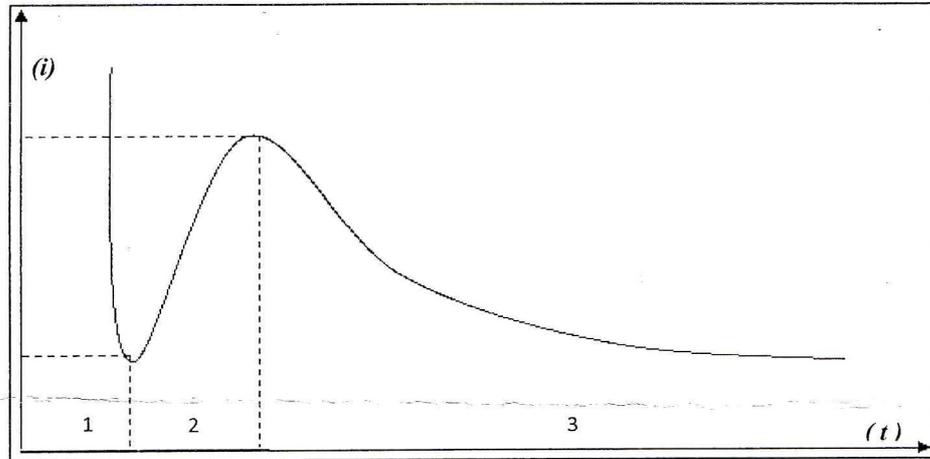
Avec:

- $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ : courant de pic anodique et cathodique
- $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ : potentiel de pic anodique et cathodique
- $E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$ : les potentiel à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques
- $\Delta E_p$ : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

### **II.2.2. Chronoampérométrie**

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et à étudier l'évaluation en courant on fonction du temps [92]. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts. Elle permet alors de mettre en évidence quantitativement

(à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline (*figure II-5*).



*Figure II-5: La courbe courant-temps correspondante à la formation de germes*

Avec:

- **Zone 1:** correspond à la décharge de la couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des germes.
- **Zone 2:** correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.
- **Zone 3:** correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

### **II.3. Techniques de Caractérisation**

Pour caractériser les dépôts de ZnO obtenus sur le carbone vitreux et le cuivre, on a opté pour deux méthodes: la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

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

La diffraction des rayons X (DRX), permet d'étudier la structure cristalline de couches minces déposées et d'identifier les nouveaux composés susceptibles de se former sur le substrat. Elle est la plus ancienne et la plus puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux, un schéma du dispositif DRX est présenté sur la (**figure II-6**) [91].

➤ **Principe**

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

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

Avec:

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

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

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

L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'information sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture. Le diffractomètre employé possède une anticathode en cuivre avec une longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha}$  de 1.5406 Angströms (SIEMENS D5000).



*Figure II-6: Diffractomètre des rayons X*

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

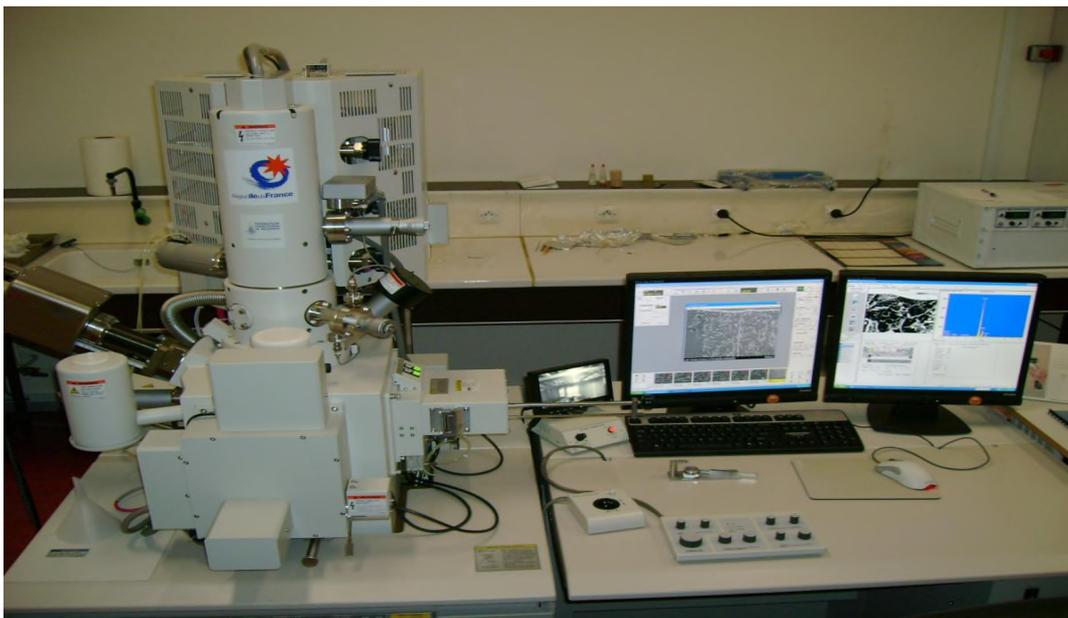
La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet d'observer la morphologie des films préparés, elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, en explorant leur surface avec un faisceau d'électrons accélérés. Cette technique est utilisée dans une large gamme de domaine scientifique, chimie, science des matériaux, géologie, biologie ou encore physique, parce que la surface des solides est fortement reliée à leurs propriétés. Des que la surface d'un solide est bombardée par un faisceau d'électrons, plusieurs types de signaux sont produits à ce niveau [92].

#### **➤ Principe**

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon (**figure II-7**). L'appareillage utilisé est le microscope ESEM XL 30.

Sous l'impacte du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.



*Figure II-7: Microscope électronique à balayage*

## Chapitre III

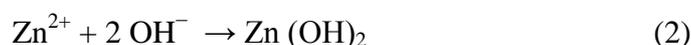
Ce chapitre est subdivisé en trois parties:

1. **Partie III.1:** exposera les résultats de l'électrodéposition de ZnO sur le cuivre et son application à la réduction des nitrates.
2. **Partie III.2:** exposera les résultats de l'électrodéposition de ZnO sur le carbone vitreux et son application à l'oxydation des nitrites.
3. **Partie III.3:** exposera les résultats de l'application de la couche de ZnO à l'oxydation de l'acide ascorbique.

## Partie III.1

### Modification d'une électrode de cuivre par un film de ZnO et application à la réduction des nitrates.

Le mécanisme de formation de ZnO par voie électrochimique en milieu nitrate est bien connu [93-98] pour être initié par la réduction des ions nitrate, qui produit des ions hydroxyde, suivie de la précipitation de Zn (OH)<sub>2</sub>. La conversion de Zn (OH)<sub>2</sub> en ZnO se produit dans une étape ultime due à l'effet de température [17, 99]. La séquence du dépôt de ZnO peut être résumée par les équations suivantes [92]:



Le nitrate de zinc est un précurseur à la fois des ions Zn<sup>+2</sup> et des ions OH<sup>-</sup>. Différentes morphologies et dimensions de structures de ZnO ont été rapportées dans plusieurs travaux [100,101]. Izaki et Omi ont rapporté la formation de ZnO par électrolyse de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [38,39].

Dans cette partie du chapitre, nous avons élaboré des couches minces de ZnO par voie électrochimique dans un milieu contenant 5mM Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et 0.1M KNO<sub>3</sub> sur un substrat de cuivre, puis nous avons étudié les propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction du nitrate.

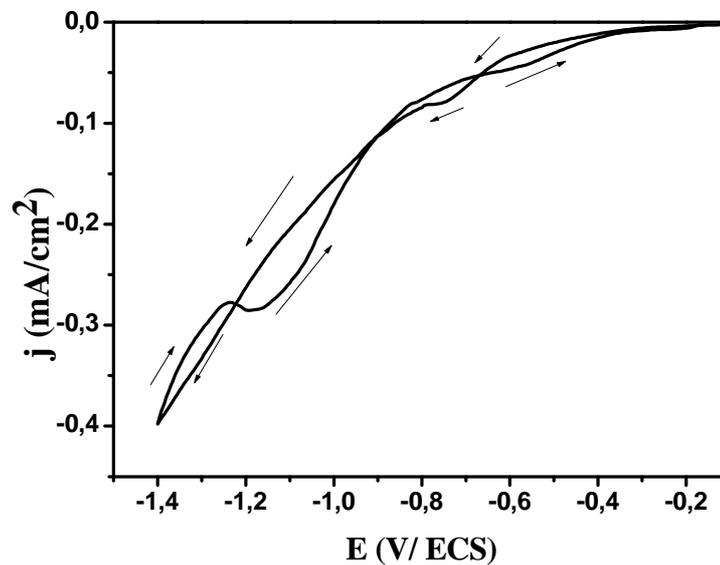
#### III.1.1 Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc

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

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

Le voltampérogramme cyclique (**figure III-1**) réalisé sur un substrat en cuivre, montre l'existence d'un courant significatif à partir de -0,2V/ECS. Au-delà d'un potentiel de -0,6V/ECS, on observe une augmentation de la densité de courant qui correspond à la réduction de nitrate et à la formation de ZnO, signe que le substrat en cuivre est très actif. Ceci nous indique que le ZnO peut être déposé à des potentiels très faibles. L'augmentation

rapide de l'intensité pour les potentiels plus négatifs correspond à la réaction de réduction de l'eau.



**Figure III-1:** Voltampérométrie cyclique réalisée sur Cu en milieu:  $[Zn(NO_3)_2]=5mM$ ,  $[KNO_3]=0,1M$ ,  $pH=6,8$ ,  $T=70^\circ C$ ,  $V_b=8mV/s$ .

A la lumière de ces résultats, nous avons choisi ces quartes potentiels (-0,6V, -0,8V, -1V, -1,2 V/ ECS) pour réaliser le dépôt de ZnO.

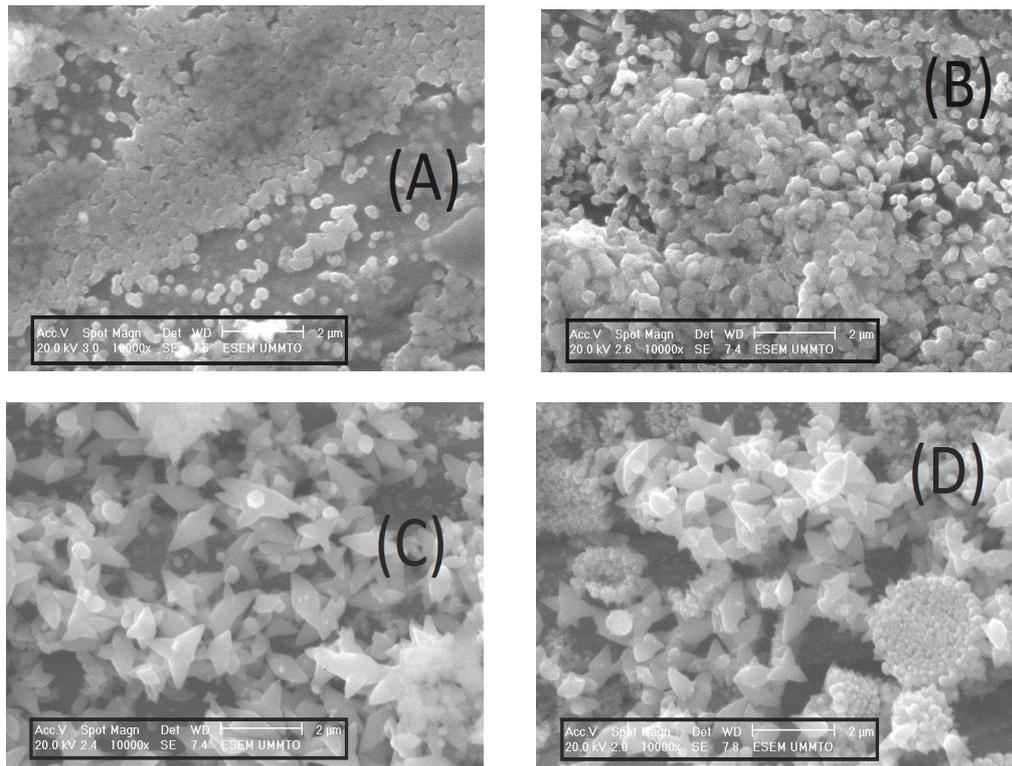
### III.1.1.2 Caractérisation des dépôts : influence du potentiel de dépôt

#### III.1.1.2.1 Caractérisation morphologique

L'observation de la surface des films en microscope électronique à balayage permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films et la forme des grains.

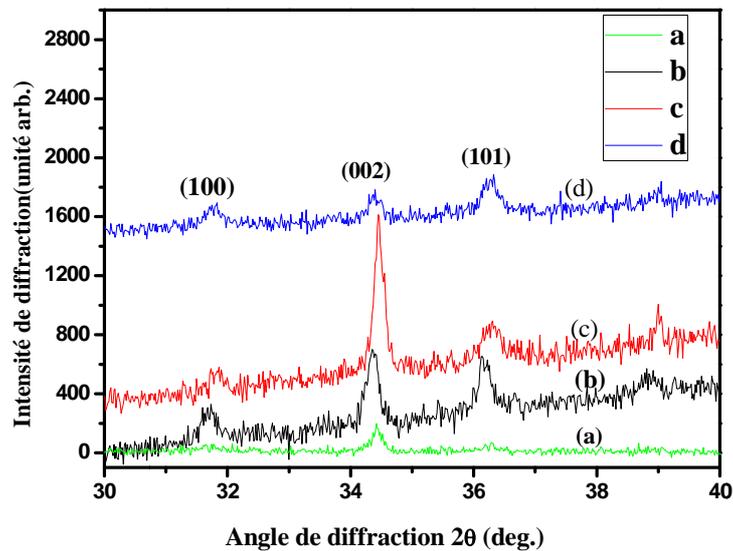
Les images MEB des films déposés à -0,6V, -0,8V, -1V et -1,2V sont représentés respectivement sur la **figure III-2 (A-D)**. On remarque que la surface du film déposé à -0,6V (**figure III-2 (A)**), montre un dépôt sous forme de grains, avec une distribution non homogène. En augmentant le potentiel à -0,8V (**figure III-2 (B)**), le dépôt devient plus compacte, homogène et la surface est composée de tiges de formes hexagonales.

Pour des potentiels plus cathodique -1V et -1,2V (**figure III-2 (C-D)**), la morphologie des dépôts de ZnO est sous forme de fleurs orientées sur la surface du substrat, et chaque fleur est constituée de tiges.



**Figure III-2:** Les images du MEB des couches ZnO pour différentes tensions de dépôt (A): -0,6V, (B): -0,8V, (C): -1V et (D): -1,2V, à une durée de 20min.

### III.1.1.2.2 Caractérisation structurale



**Figure III-3:** Spectres de diffraction de rayon X des couches ZnO pour différentes tensions de dépôt (a): -0,6V, (b): -0,8V, (c): -1V et (d): -1,2V, à une durée de 20min.

Sur la **figure III-3 (a-d)**, sont présentés les spectres de diffraction des rayons X des films élaborés à différentes tensions de dépôt.

Rappelons que l'identification des phases des échantillons élaborés se fait en comparant les spectres expérimentaux aux données de référence qui constituent le fichier JCPDS N°: 36-1451. On observe sur le diffractogramme, trois pics de diffraction enregistrés pour des angles de diffraction  $2\theta$  égaux à  $31,4^\circ$ ,  $34,4^\circ$ ,  $36,2^\circ$  qui correspondent respectivement aux raies (100), (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (002) le long de l'axe c perpendiculaire au substrat, on remarque que l'intensité de cette raie est plus importante pour le dépôt obtenu à -1V/ECS.

### III.1.2 Effet du surfactant

Les surfactants ont pour rôle d'améliorer la croissance du film ZnO on le rendant plus dense et compacte. On trouve beaucoup de travaux dans la littérature sur l'application des surfactants pour l'électrodéposition de ZnO [92].

L'accent de la recherche est surtout mis sur le contrôle de la morphologie de surface des films de ZnO en utilisant des différents surfactants tels que: le dodécylsulphate de sodium (SDS), l'éthylène diamine (EDA) [100-101].

Certains travaux menés sur les mécanismes d'additifs ou surfactant [102] expliquent qu'il est difficile de réduire un anion, ici l'ion nitrate, sur une cathode négative. Pour faciliter cette réduction; des additifs cationiques de type tétrabutylammonium peuvent être ajoutés dans le bain. En s'adsorbant sur la surface de l'électrode, ces molécules dites «ion pairing», c'est-à-dire que l'additif positif joue un rôle de pont pour le transfert d'électrons entre l'anion et la cathode négative, abaissant ainsi la barrière d'énergie électronique.

Dans notre cas le surfactant que nous avons choisi est l'hexaméthylène tétramine ( $C_6H_{12}N_4$ ) (98%) (HMT).

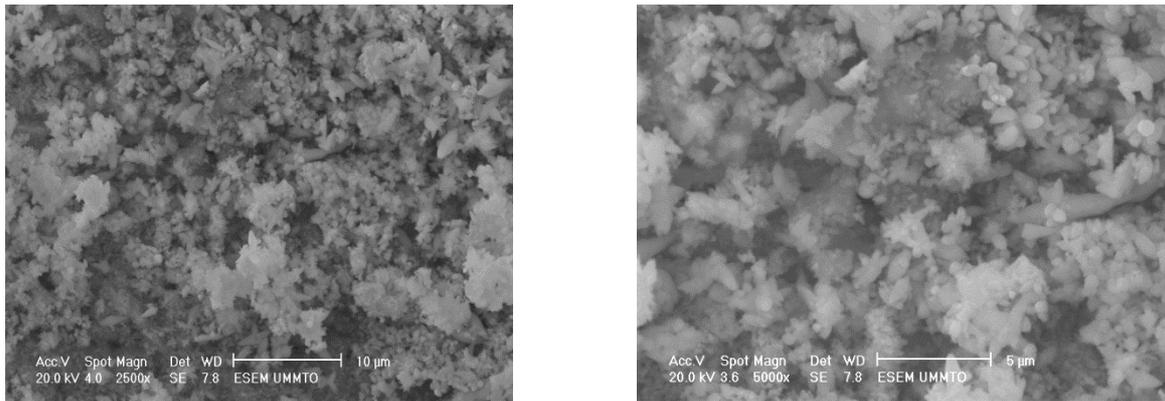
#### III.1.2.1 Caractérisation des dépôts

Comme on a vu précédemment sur les diffractogrammes des rayons X (**figure III-3**), les dépôts obtenus à -1V durant 20min présentent une orientation préférentielle et l'intensité du pic (002) est plus intense par rapport aux autres dépôts. Pour améliorer la structure et la morphologie de ces dépôts, nous avons ajouté à la cellule le surfactant (HMT) à différentes concentrations ((1:1) la masse de  $Zn(NO_3)_2$  égale à celle du surfactant HMT) et ((1:1/2) la

masse du surfactant HMT égale à la moitié de celle de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , les dépôts obtenus ont été caractérisés par MEB et DRX.

### III.1.2.1.1 Caractérisation morphologique

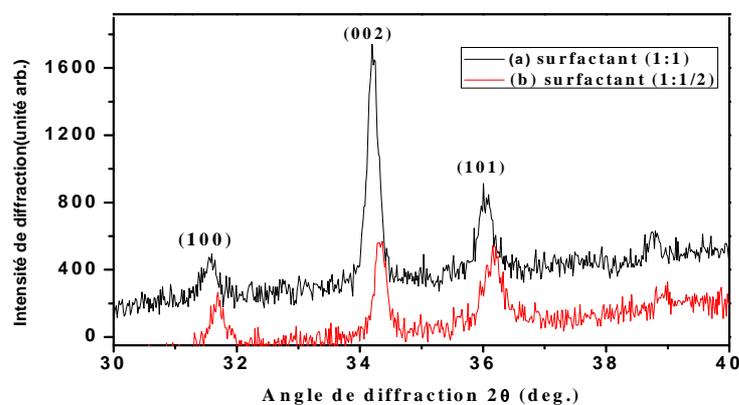
La **figure III-4**, montre l'image MEB du dépôt de ZnO avec HMT pour une concentration (1:1), on observe un meilleur taux de recouvrement de la surface, le dépôt devient plus compacte et dense.



**Figure III-4:** Les images du MEB de couches ZnO déposés sur le cuivre en présence du surfactant HMT (1:1).

### III.1.2.1.2 Caractérisation structurale

Les **figure III-5(a et b)**, montre le diffractogramme des rayons X des dépôts de ZnO avec surfactant à différentes concentrations (1:1) et (1: 1/2). On observe une structure polycristalline avec une orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire au substrat, on remarque que l'intensité du pic (002) est très intense pour une concentration (1 :1), ce qui confirme l'influence du surfactant.



**Figure III-5:** diffractogrammes des rayons X d'un dépôt de ZnO déposé sur Cu, en présence de surfactant HMT à différentes concentrations [(a) (1:1) et (b) (1:1/2)].

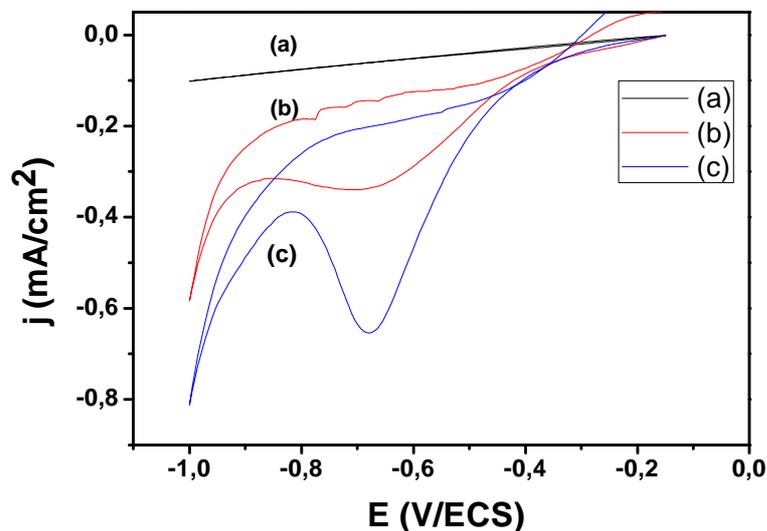
### III.1.3 Comportement de l'électrode Cu modifié par un film ZnO et non modifié vis-à-vis de la réduction des nitrates:

La **figure III-6** représente les voltampérogrammes enregistrés dans les solutions de 0,1M KCl et 0,01 M KNO<sub>3</sub> sur une électrode de Cu et le voltampérogramme enregistré sur l'électrode de Cu modifiée par ZnO dans une solution de 0,01 M KNO<sub>3</sub>.

Il est à noter qu'en solution contenant KCl (**figure III-6(a)**), seule la réaction de dégagement d'hydrogène, débutant à -0,8 V/ECS.

En présence de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, un large pic de réduction apparaît correspondant à la réduction des nitrates.

L'électrode de cuivre recouverte par le film ZnO déposé par mode chronoampérométrie dans les conditions fixées ( $E=-1V$ ,  $T=70^{\circ}C$ ,  $t=20min$ ) exhibe un pic de réduction aux alentours de -0,7V qui correspond à la réduction des nitrates avec une intensité du courant très importante (**figure III-6**) ceci est le signe de l'augmentation de l'activité électrocatalytique. Vers -0,8V l'intensité de courant augmente et cette zone correspond à la réduction des protons. Comparativement à l'électrode Cu nu dans la solution KNO<sub>3</sub> qui présente un pic de réduction moins intense, on peut conclure que la couche de ZnO favorise la réduction des nitrates.



**Figure III-6:** (a) Voltampérogrammes d'une électrode de Cu nu dans  $[KCl]=0.1M$ , (b): Cu nu dans  $[KNO_3]=0.01M$ ,  $pH=6.9$  et (c): ZnO/Cu déposé à  $[E]=-1V$ ,  $t=20 min$ ,  $T=70^{\circ}C$ ,  $pH=6,8$ ] dans  $[KNO_3]=0,01M$ ,  $pH=6,9$ ,  $V_b=8mV/s$ .

### III.1.4 Optimisation des paramètres de déposition du film de ZnO pour l'application à la réduction des nitrates:

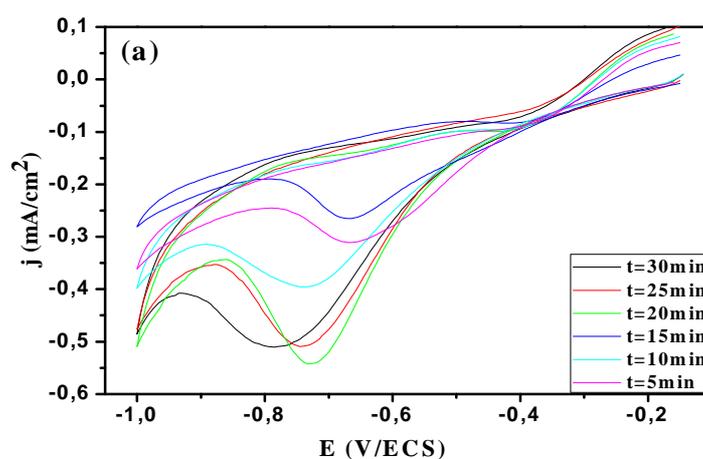
Il a été suggéré dans la littérature que les conditions opératoires (potentiel, temps d'électrodéposition, la température) ont une influence direct sur la morphologie et les propriétés de dépôts de ZnO [92]. On peut citer les travaux de A. Simimol et al [103], Guo et al [104] qui ont étudiés l'effet des paramètres électrochimiques (température, temps d'électrodéposition, la tension imposée) sur la déposition des couches minces de ZnO.

Les paramètres d'électrodéposition de ZnO ont une influence cruciale sur la qualité de dépôt de ZnO et son activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction des nitrates, dans notre étude, nous avons étudié plusieurs paramètres tels que: le temps d'électrodéposition, la température du bain et le potentiel de dépôt.

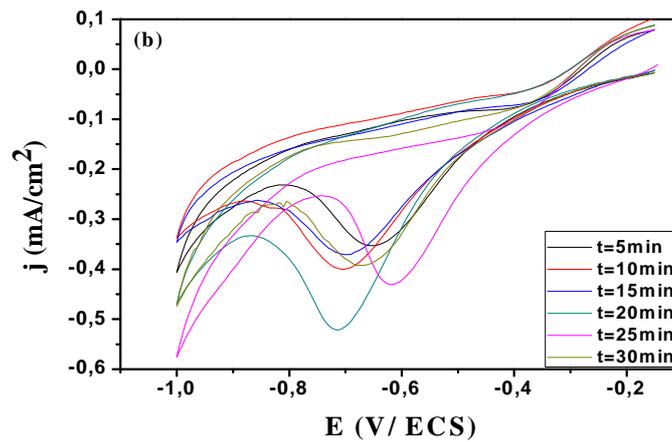
Les dépôts de ZnO sur le cuivre obtenus sur de différentes conditions sont systématiquement testés vis-à-vis de la réduction des nitrates.

#### III.1.4.1 Influence du temps et du potentiel de dépôts

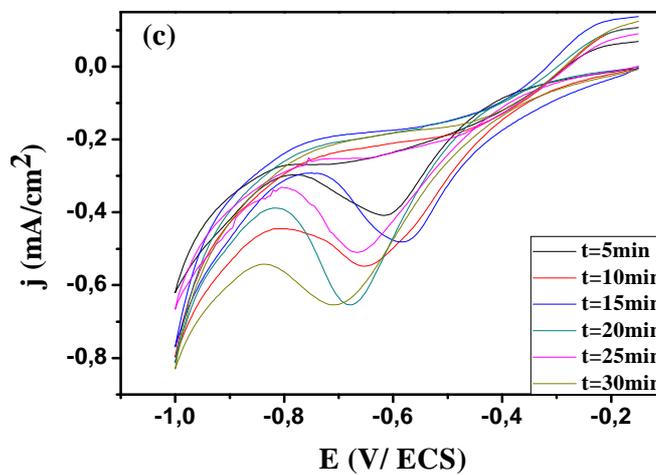
Les courbes de la **figure III-7 (a, b, c et d)** montrent que le temps d'électrodéposition de ZnO à une grande influence sur la qualité du film ainsi sur son activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction des nitrates. En effet pour des temps allant de 5min à 30min, les courbes de réduction des nitrates illustrées sur les (**figures III-7(a, b, c, d)**) montrent que la meilleur réponse électrocatalytique pour chaque potentiel (-0,6,-0,8, -1, -1,2 V/ECS) est obtenue pour un temps de dépôt de 20min avec une intensité de courant plus importante.



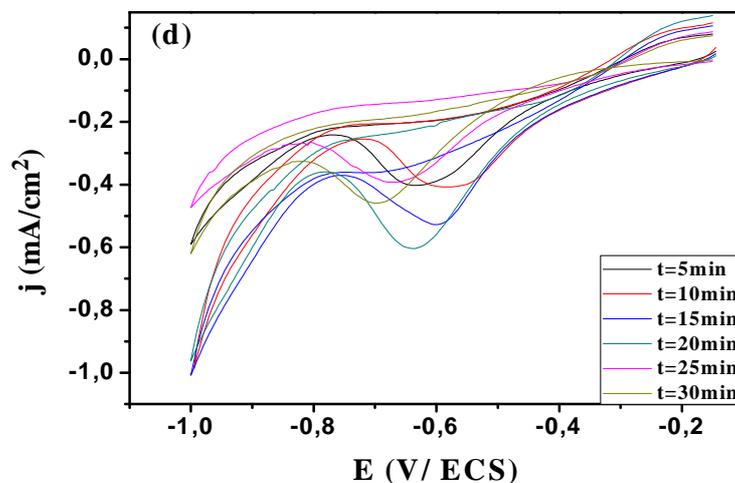
**Figure III-7 (a) :** Voltamperogrammes de réduction des nitrates ( $[KNO_3]=0.01M$ ,  $pH=6,9$ ) sur le film ZnO/Cu déposé à  $[E=-0,6V$ ,  $T=70^\circ C]$  et à différents temps d'électrodéposition,  $V_b=8mV/s$ .



**Figure III-7 (b) :** Voltamperogrammes de réduction des nitrates ( $[\text{KNO}_3]=0.01\text{M}$ ,  $\text{pH}=6,9$ ) sur le film  $\text{ZnO}/\text{Cu}$  déposé à  $[E=-0,8\text{V}$ ,  $T=70^\circ\text{C}]$  et à différents temps d'électrodéposition,  $V_b=8\text{mV/s}$ .



**Figure III-7 (c) :** Voltamperogrammes de réduction des nitrates ( $[\text{KNO}_3]=0.01\text{M}$ ,  $\text{pH}=6,9$ ) sur le film  $\text{ZnO}/\text{Cu}$  déposé à  $[E=-1\text{V}$ ,  $T=70^\circ\text{C}]$  et à différents temps d'électrodéposition,  $V_b=8\text{mV/s}$ .



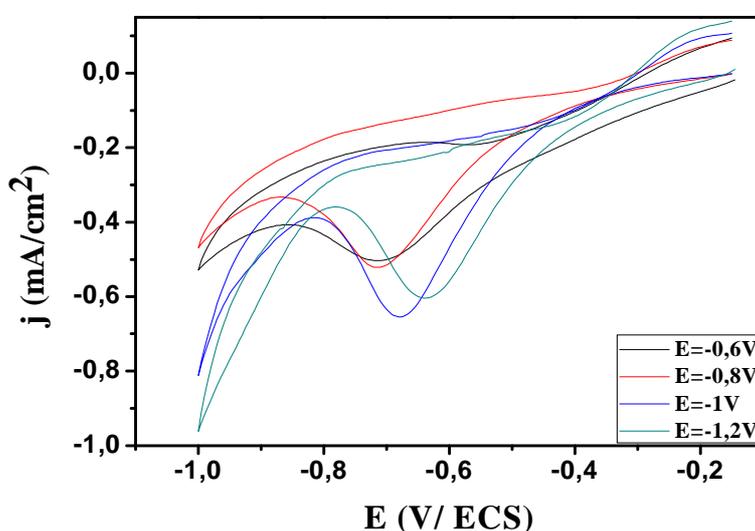
**Figure III-7 (d) :** Voltamperogrammes de réduction des nitrates ( $[\text{KNO}_3]=0.01\text{M}$ ,  $\text{pH}=6,9$ ) sur le film  $\text{ZnO}/\text{Cu}$  déposé à  $[E=-1,2\text{V}$ ,  $T=70^\circ\text{C}]$  et à différents temps d'électrodéposition,  $V_b=8\text{mV/s}$ .

Les voltampéromogrammes de réduction des nitrates sur le film ZnO/Cu déposé par mode chronoampérométrique, pendant 20 min, dans une solution contenant 5 mM  $Zn(NO_3)_2$ , 0.1M  $KNO_3$  et à différentes tensions imposées sont regroupés dans la (**figure III-8**).

Nous remarquons que la meilleure densité de courant cathodique de réduction des nitrates à été obtenue avec le film ZnO déposé à -1V/ECS.

Pour les films déposés a des potentiels supérieurs à -1V, leur réactivité vis-à-vis de la réduction des nitrates est faible, quant aux valeurs inférieur à -1V, notamment à -0.8V, -0.6V, le dépôt ne recouvre pas toute la surface de l'électrode de cuivre.

Pour cela, cette valeur de potentiel de dépôt de -1V sera maintenue pour la suite de notre travail.

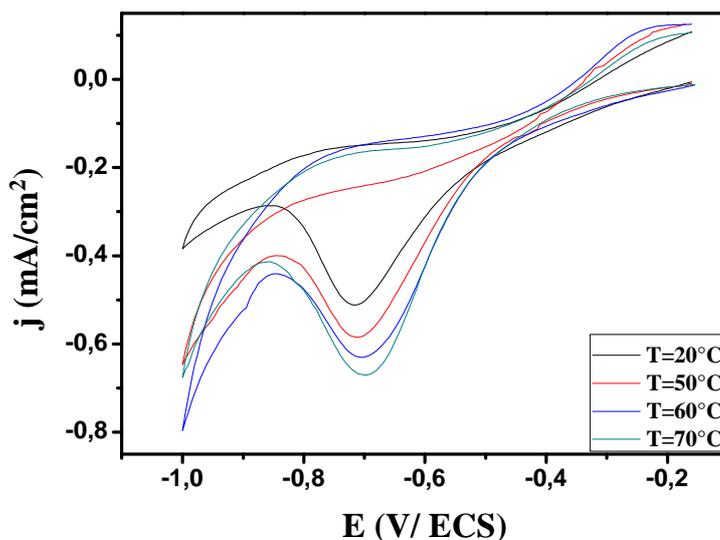


**Figure III-8:** Voltampéromogrammes de réduction des nitrates ( $[KNO_3]=0.01M$ ,  $pH=6.9$ ) sur le film ZnO/Cu déposé à  $[t= 20min$ ,  $T=70^{\circ}C$ ,  $pH=6.8$ ] et à différents potentiel imposé  $[E=-0,6, -0,8, -1, -1,2 V/ECS]$ ,  $V_b=8mV/s$ .

### III.1.4.2 Influence de la température

Les voltampéromogrammes de réduction des nitrates sur le film ZnO/Cu, déposés par mode chronoampérométrique à un potentiel  $E=-1V$  pendant 20min en milieu  $[Zn(NO_3)_2]=5mM$  et  $[KNO_3]=0,1M$  et à différentes températures sont illustrés sur la **figure III-9**.

Nous remarquons que l'augmentation de la température provoque une augmentation de l'intensité de courant des pics de réduction des nitrates, et cette augmentation peut s'expliquer par le fait que plus on augmente la température on force la déshydratation de  $Zn(OH)_2$  qui est instable a des températures élevées ce qui favorise la formation de ZnO. Pour la suite de notre étude nous avons choisi une température de  $70^{\circ}C$  pour réaliser les dépôts.



**Figure III-9:** Voltampérométrie de réduction des nitrates ( $[KNO_3]=0.01M$ ,  $pH=6,9$ ) sur le film ZnO/Cu déposé à  $[t=20min, E=-1V, pH=6,8]$  et à différentes températures,  $V_b=8mV/s$ .

### III.1.5. Influence de la concentration en ions nitrates sur l'activité électrocatalytique de l'électrode Cu modifié par un film ZnO

L'effet de la concentration de l'ion nitrate sur les réponses voltampérométrique du film ZnO à été étudié et montré sur la **figure III-10 (a)**.

Les résultats obtenus montrent que le courant des pics de réduction des nitrates est proportionnel à sa concentration sur un intervalle de  $[0,03 \text{ mM} \text{ à } 10 \text{ mM}]$ ,

La **figure III-10 (b)** montre que logarithme de la densité du courant catalytique varie linéairement avec le logarithme de la concentration des nitrates avec un coefficient de corrélation de 0,99815. Ce qui nous confirme la stabilité de notre dépôt

Enfin, nous pouvons conclure que l'électrode de cuivre modifié par un film peut être utilisée comme capteur chimique pour la détection des nitrates.

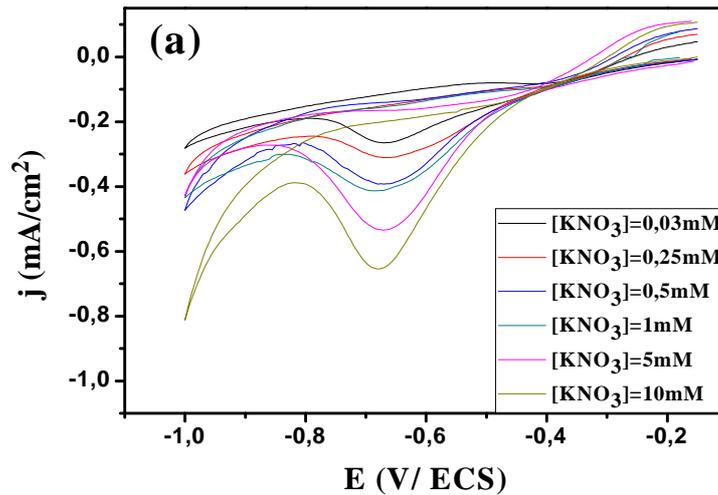


Figure III-10 (a) : Voltamperogrammes de réduction des nitrates sur le film ZnO/Cu déposé à  $[E=-1V, t=20min, T=70^{\circ}C, pH=6,8]$  à différentes concentrations en  $[NO_3^-]$ ,  $V_b=8mV/s$ .

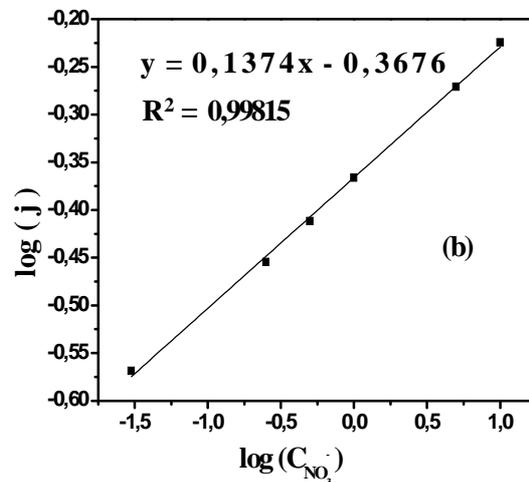


Figure III-10 (b) : Variation du logarithme de courant des pics cathodiques en fonction du logarithme de la concentration des nitrates.

## II.1.6 Détermination du nombre d'électrons (n) échangés lors de la réaction de réduction des nitrates

Pour un système irréversible, le courant correspondant à la réaction électrochimique est décrit par la loi de Cottrell [89].

$$j_{(t)} = n F C A D^{1/2} \Pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad (III.1)$$

$j_{(t)}$ : densité de courant (mA/cm<sup>2</sup>)

A: surface de l'électrode (cm<sup>2</sup>)

D: constante de diffusion (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

F: constante de faraday(C.mol<sup>-1</sup>)

t: temps (s)

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

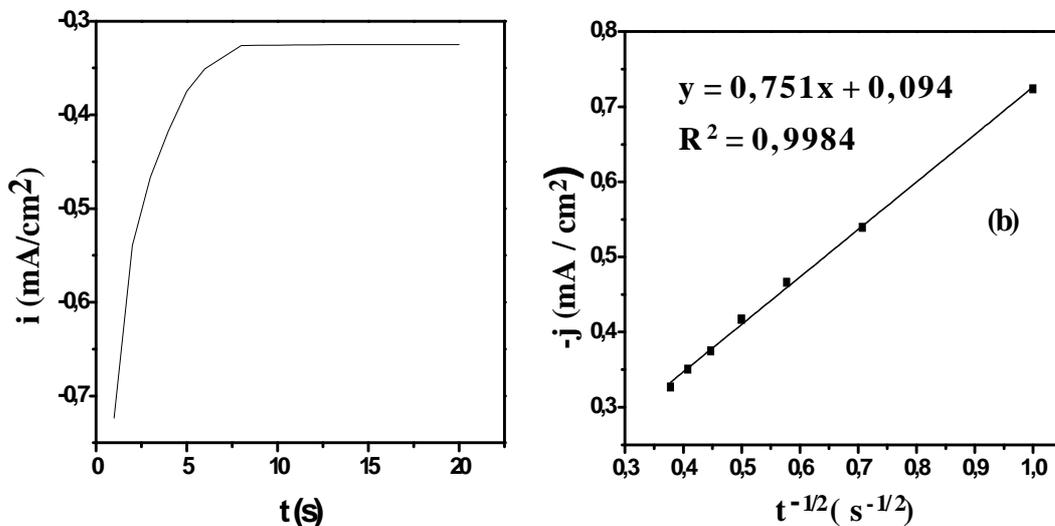
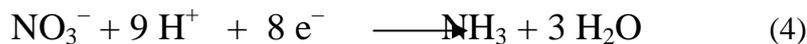
Le chronoampérogramme de réduction des nitrates à une concentration de ( $C_{NO_3^-} = 10\text{mM}$ ,  $\text{pH}=6,9$ ) sur le film ZnO/Cu à un potentiel imposé de  $-0,68\text{V}/\text{ECS}$  est illustré sur la **figure III-11 (a)**.

On vérifie que pour une concentration de  $10\text{mM}$  des nitrates, la variation du courant  $i=f(t^{-1/2})$  est linéaire, avec un coefficient de corrélation de  $0,9984$  (**figure III-11(b)**).

L'information sur le produit de réaction formé au cours de l'électro-réduction des nitrates à un potentiel cathodique donné est fourni par la détermination du nombre d'électrons consommés par la réduction de l'ion nitrate [105].

A partir de la pente de la droite  $i=f(t^{-1/2})$  (**figure III-11(b)**) nous pouvons estimer le nombre total d'électrons transférés durant la réaction de réduction des nitrates en utilisant l'équation de Cottrell (III-1).

Pour une concentration  $C_{(NO_3^-)}=0,01\text{M}$ ,  $D=2,10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  [106], le nombre d'électron transféré ( $n$ ) égale à  $7,901$  ( $n=8\text{é}$ ) qui correspond au nombre d'électron échangé lors de la réaction de réduction de nitrates en ammoniac (III-2)



**Figure III-11(a):** chronoampérogramme de réduction des nitrates à une concentration de ( $C_{NO_3^-} = 10\text{mM}$ ,  $\text{pH}=7$ ) sur le film ZnO/ Cu à un potentiel imposé de  $-0,68\text{V}/\text{ECS}$ , **(b):** la courbe de Cottrell, pour une concentration de  $0,01\text{M}$  en nitrate.

### III.1.7 Influence de la vitesse de balayage sur la réduction des nitrates

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électro-catalytique du film ZnO/Cu vis-à-vis de la réduction des nitrates a été étudiée.

Comme le montre la (figure III-12 (a)), l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement des pics de réduction des nitrates vers des potentiels cathodique avec l'augmentation de l'intensité de courant de ces pics.

Ces résultats ont été déjà observés par d'autres groupes de recherche qui ont utilisé d'autres types d'électrodes modifiées. On peut citer les travaux de T. Oznuher et al [107] qui ont étudié l'effet de la vitesse de balayage sur la réduction des nitrates par une électrode de cuivre modifiée avec du graphène.

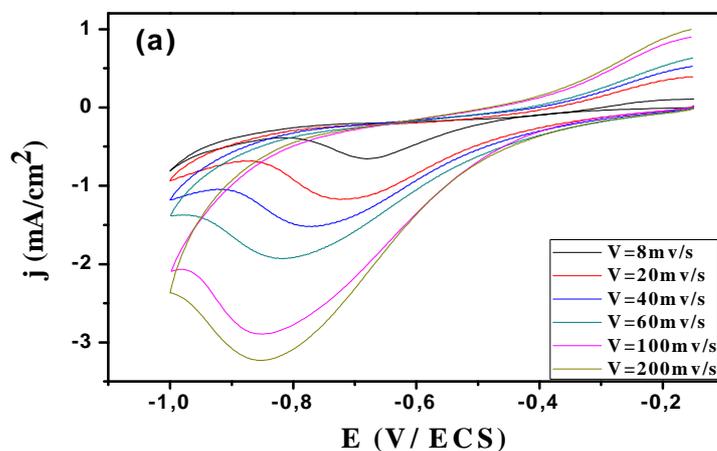


Figure III-12 (a): Voltampérogrammes de réduction des nitrates ( $[KNO_3]=0,01M$ ,  $pH=6,9$ ) sur le film ZnO/Cu déposé à ( $E=-1V$ ,  $t=20min$ ), à différentes vitesses de balayage.

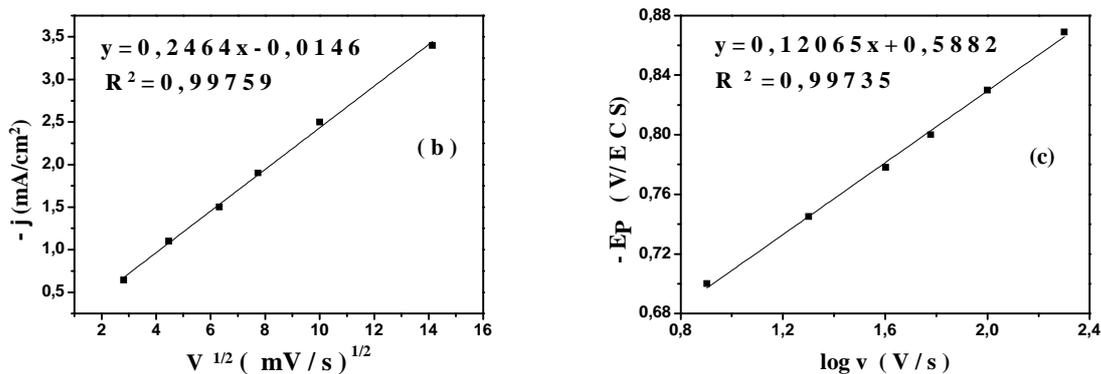


Figure III-12 (b) : Variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse de réduction des nitrates sur une électrode de cuivre modifié par un film de ZnO. (c): Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de réduction des nitrates sur le film ZnO/ Cu.

Le courant des pics de réduction cathodique des nitrates sont linéairement proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage dans la gamme de 8 mV/s à 200mV/s (**figure III-12(b)**). Cela suggère que la réaction de réduction des nitrates est contrôlée par un régime de transfert de masse.

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel (b) est évaluée en utilisant l'équation (**III.2**) valable pour des processus irréversible contrôlés par diffusion [108]:

$$E_P = (b / 2) \log v + cte \quad (\text{III.2})$$

b: la pente de Tafel

v: la vitesse de balayage

Sur la base de cette équation, la pente des droites de  $E_P$  en fonction de  $\log v$  est b/2 qui est trouvée égale à 0,12065 (donc b= 0,2413) (**figure III-10(c)**).

D'après l'équation (**III.3**):

$$b = (2,303.R.T) / a . n .F \quad (\text{III.3})$$

R : constante des gaz parfaits (8,31 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

T : température (K)

a : coefficient de transfert de charge

n : nombre d'électron échangé

F : constante de faraday (C. mol<sup>-1</sup>)

Pour n=8, le coefficient de transfert de charge (a) est égale 0,03.

### III.1.8 Activité électrocatalytique du film ZnO déposé sur Cu en présence de surfactant (1:1) et (1: 1/2) vis-à-vis de la réduction des nitrates:

L'effet de la concentration en ion nitrate sur les réponses voltampérométrique du film ZnO/Cu déposé en présence du surfactant (hexaméthylène tétramine) avec une quantité de (1:1) et (1:1/2) ont été étudiés et représentées respectivement sur la **figure III-13 (a)** et **(b)**.

Faisant la comparaison entre les courbes présentées sur les **figure III-10(a)**, **figure III-13 (a)** et **figure III-14 (a)**, on voit clairement l'efficacité du surfactant utilisé avec des pics plus intense et cette intensité est d'autant plus grande en travaillant avec la concentration (1:1) que (1:1/2).

Les figures III-13. (b) et III-14 (b) montrent que logarithme de la densité du courant catalytique varie linéairement avec le logarithme de la concentration des nitrates dans l'intervalle allant de 0.03mM à 10mM, avec un coefficient de corrélation de 0,9947 et 0,9996 respectivement.

Les figures III-13(c) et III-14(c) montrent que la densité du courant catalytique varie linéairement avec la concentration des nitrates dans l'intervalle allant de 0,03mM à 10mM, avec un coefficient de corrélation de 0,9966 et 0,9769 respectivement. Ce qui confirme la stabilité de notre dépôt.

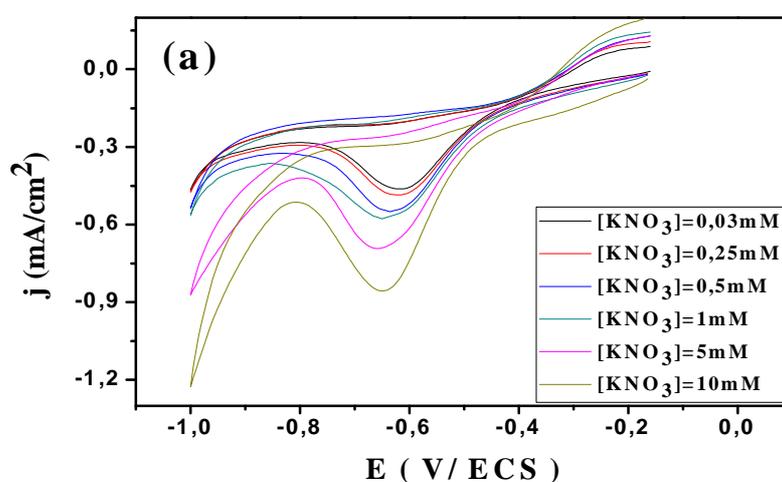


Figure III-13 (a): Voltampérogrammes de réduction des nitrates sur ZnO/Cu obtenu en présence du surfactant HMT [(1: 1),  $E=-1V$ ,  $t=20min$ ,  $T=70^{\circ}C$ ,  $pH=6,8$ ] à différentes concentrations en  $[NO_3^-]$ ,  $V_b=8mV/s$ .

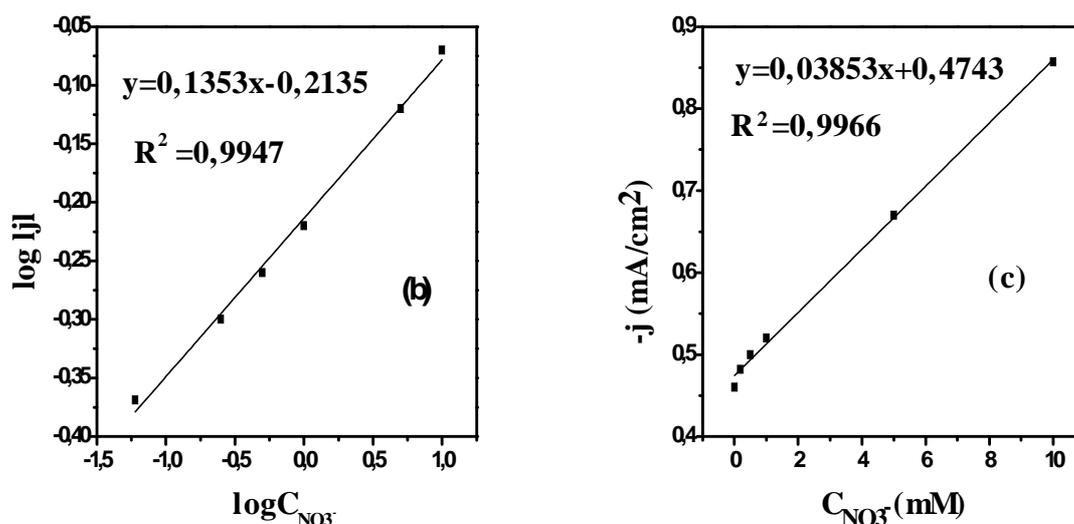


Figure III-13 (b): variation du logarithme du courant des pics cathodiques en fonction du logarithme de la concentration des nitrates, (c): Variation du courant des pics cathodiques en fonction de la concentration des nitrates.

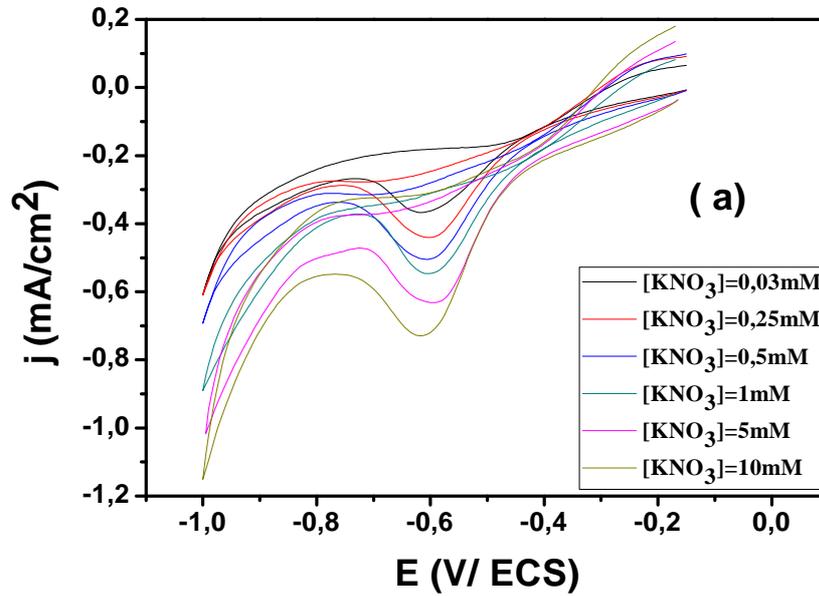


Figure III-14 (a) : Voltampérogrammes de réduction des nitrates sur ZnO/Cu obtenu en présence du surfactant HMT [(1: 1/2),  $E=-1V$ ,  $t=20min$ ,  $T=70^{\circ}C$ ,  $pH=6,8$ ] à différentes concentrations en  $[NO_3^-]$ ,  $V_b=8mV/s$ .

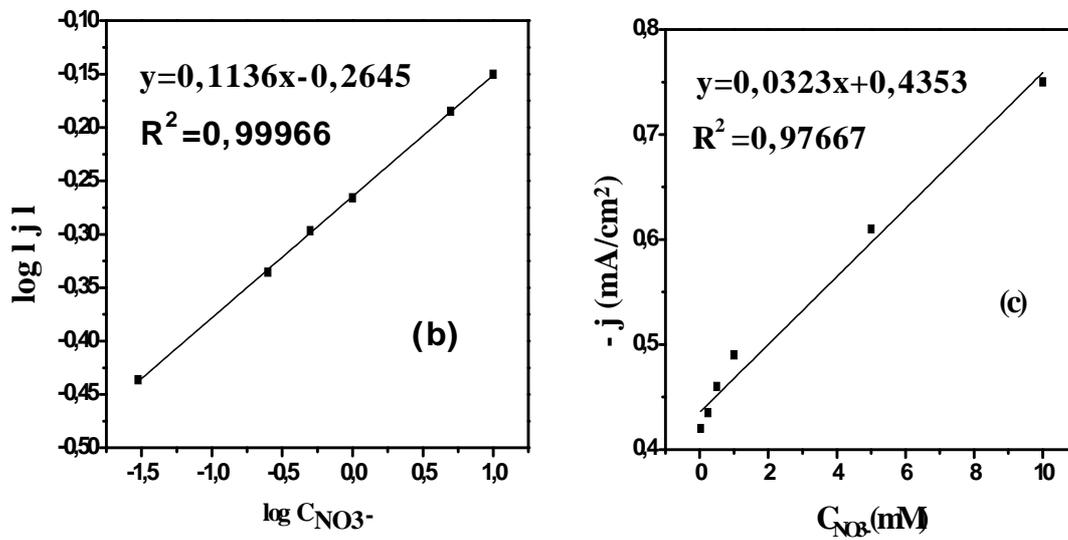


Figure III-14 (b): variation du logarithme du courant des pics cathodiques en fonction du logarithme de la concentration des nitrates, (c): Variation du courant des pics cathodiques en fonction de la concentration des nitrates.

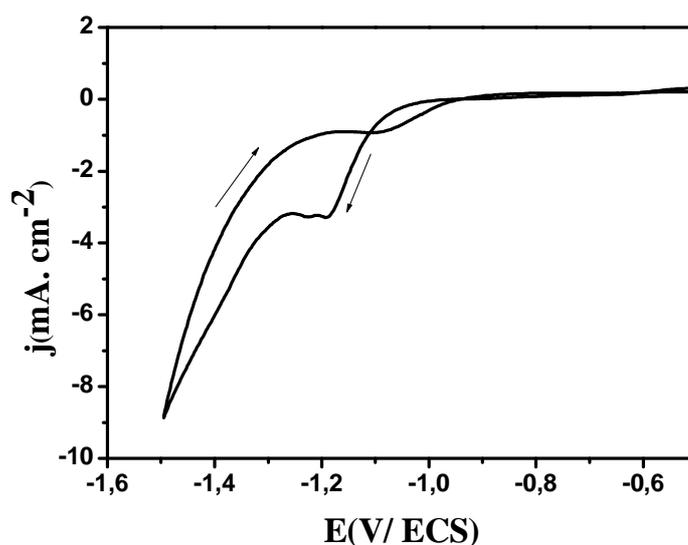
## Partie III.2

### Modification d'une électrode de carbone vitreux par un film de ZnO et application à l'oxydation de nitrite.

La détection des nitrites est très importante pour des raisons environnementales et de santé publique, par ailleurs, différentes méthodes ont été utilisées pour déterminer les ions nitrites, y compris la spectrophométrie [108-111], la chromatographie [112] et les méthodes électrochimiques [113-120]. Les méthodes électrochimiques offrent une alternative intéressante car elles permettent une analyse rapide et précise. L'utilisation d'électrodes nues telles que les électrodes de carbone vitreux, le platine et l'or pour l'oxydation de nitrite nécessite des tensions très élevées [39, 114,121] et ces électrodes ont tendances à être empoisonnées par les espèces formés au cours du processus électrochimique, un bon moyen pour réduire cette surtension est d'utiliser des électrodes modifiées pour améliorer la sensibilité et la sélectivité du procédé.

Dans ce contexte, le présent travail présente le développement d'un capteur efficace et stable pour la détermination des nitrites basé sur une modification de l'électrode de carbone vitreux par un film de ZnO.

#### III.2.1 Etude par voltampérométrie cyclique



**Figure III-15:** Voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat en carbone vitreux, en milieu  $[Zn(NO_3)_2] = 5mM + [KNO_3] = 0,1 M$ .  $T = 70^\circ C$ ,  $V_b = 8 mV/s$ .

La courbe de voltampérométrie cyclique enregistrée pour la solution contenant 5 mM de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  est présentée sur la **figure III-15**. Lors du balayage allé, on observe une vague de réduction commençant vers  $-1,1$  V/ECS. Cette vague de réduction correspond à la réduction de  $\text{Zn}^{2+}$  en  $\text{Zn}^0$ . A partir de  $-1,3$  V/ECS, on remarque une augmentation du courant qui peut être attribué à la réduction du nitrate en nitrite. Au balayage retour, aucun pic anodique n'est détecté, ce qui confirme la formation de ZnO et l'absence de zinc métallique.

### III.2.2 Caractérisation des dépôts de ZnO par la méthode potentiostatique

A partir de la voltampérométrie cyclique, nous avons remarqué que pour des potentiels inférieurs à  $-1,1$  V/ECS aucun dépôt n'est obtenu, au-delà de  $-1,1$  V/ECS le dépôt de ZnO est obtenu.

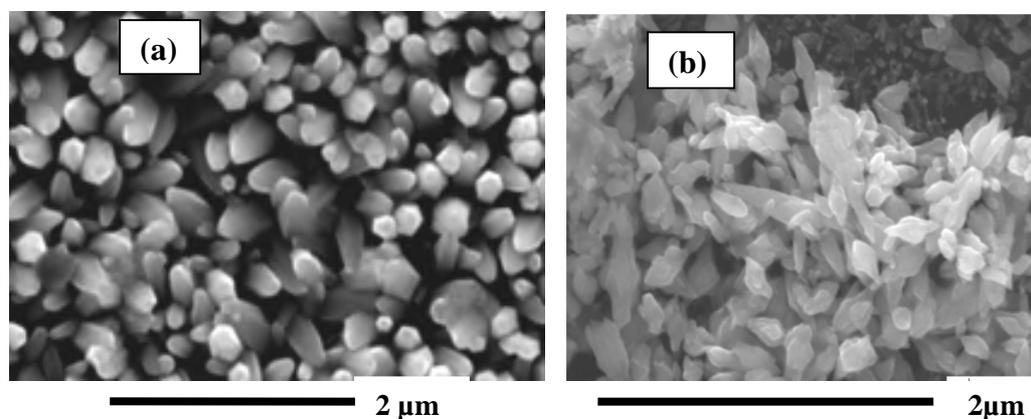
Dans notre étude, nous avons choisi deux potentiels de  $-1,1$  V et  $-1,3$  V/ECS, pour réaliser les dépôts de ZnO sur un substrat de carbone vitreux pour une durée de 20min.

#### III.2.2.1 Caractérisation morphologique

La **figure III-16** montre les images MEB des films de ZnO obtenus à  $-1,1$  et  $-1,3$  V/ECS.

Nous observons sur la **figure III-16(a)** obtenu au potentiel de  $-1,1$  V que le dépôt est constitué de nanotiges de ZnO orientées perpendiculairement au substrat qui forment une seule couche compacte, dense et uniforme.

Quand le potentiel cathodique augmente un changement dans la morphologie de ZnO est observé (**figure III-16(b)**).

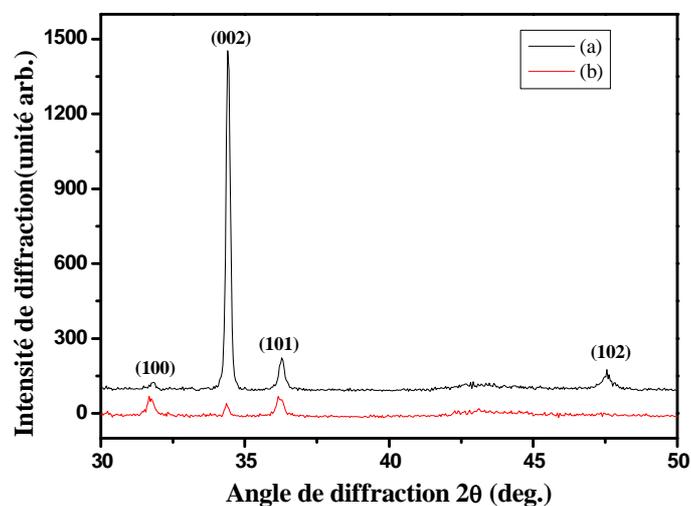


**Figure III-16:** Images MEB des dépôts de ZnO réalisés sur le carbone vitreux (a)- $1,1$  V et (b)- $1,3$  V/ECS pour une durée de 20min.

On peut voir deux types différents de cristallisation: une couche compacte et orientée composée de tiges présents sur toute la surface, semblable à celle obtenue à -1.1V; cette dernière est partiellement recouverte par une deuxième couche d'agrégats irréguliers avec une orientation aléatoire dont la taille augmente avec l'augmentation de potentiel.

### III.2.2.2 Caractérisation structurale

Les dépôts obtenus précédemment à différents potentiels sont ensuite caractérisés par la DRX (**figures III-17 (a et b)**). Les spectres obtenus, exhibent quatre pics qui correspondent respectivement aux plans (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) et (1 0 2) caractéristiques d'une structure wurtzite de ZnO [33].



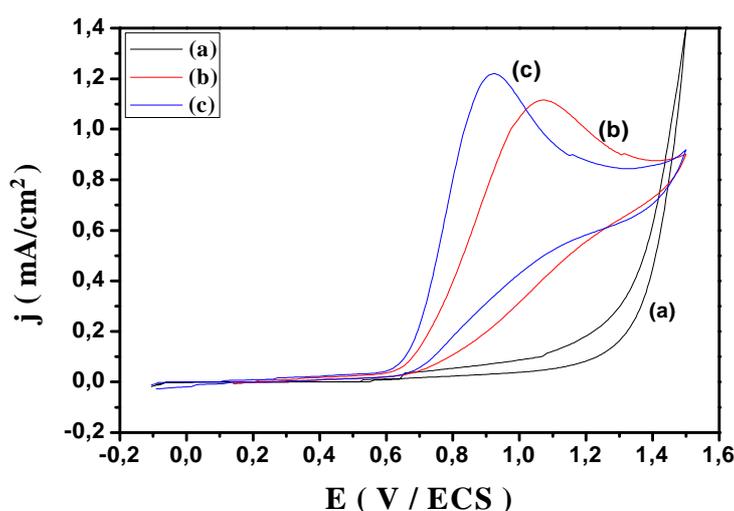
**Figure III-17:** Spectres de diffraction de rayon X des couches ZnO en fonction de potentiel: (a)-1,1V et (b) -1,3V.

On remarque également sur le spectre obtenu à -1,1 V/ECS (**figures III-17 (a)**) que le pic correspondant au plan (002) est plus intense signe d'une orientation préférentielle le long de l'axe c et croit verticalement sur le substrat de carbone vitreux.

Pour un potentiel de - 1.3V/ECS (**figure III-17(b)**), les films de ZnO présentent une orientation aléatoire qui est en accord avec les résultats MEB. L'orientation préférentielle (0 0 2) des films ZnO a été réduite avec l'augmentation des potentiels cathodiques de -1,1 à -1,3 V/ECS.

### III.2.3 Comportement électrocatalytique de l'électrode de carbone vitreux non modifiée et modifiée par un film ZnO vis-à-vis de l'oxydation des nitrites

La **figure III-18** illustre les réponses de voltampérométrie cyclique d'une électrode de carbone vitreux nue sans et avec du nitrite (5mM) dans 0,1M solution tampon phosphate, pH 6,8. Dans le cas de L'électrode nue dans la solution tampon, aucun pic anodique n'est détecté, ce qui confirme que cette électrode ne s'oxyde pas dans cette gamme de potentiel. En présence des ions nitrites, un courant anodique est observé à un potentiel relativement élevé (0,64V/ECS), mais pas de pic cathodique au retour ce qui indique un transfert de charge irréversible de ce système. Dans le cas d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de ZnO obtenus à (-1,1V/ECS pendant 15min) en présence des ions nitrites, une vague anodique forte à un potentiel moins anodique (0,64V/ECS) est obtenue. L'augmentation du courant anodique est liée à la diminution de la surtension du processus sur la surface de l'électrode modifiée.



**Figure III-18:** (a) Voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat en carbone vitreux (CV) nue dans la solution tampon phosphate, pH 6,8 en absence de nitrite ;(b): en présence de nitrite 5mM; (c): électrode modifiée ZnO/CV (-1,1V, 15min) dans 5mM de nitrite,  $V_b=8mV/s$ .

Il ressort de ces résultats que l'électrode de carbone vitreux modifiée par un film de ZnO pourrait agir comme un promoteur efficace pour améliorer la cinétique de l'oxydation de nitrite.

### III.2.4 Influence du temps d'électrodéposition de ZnO sur l'oxydation des nitrites

Les voltampérogrammes d'oxydation des nitrites sur le film ZnO déposé sur une électrode du carbone vitreux en milieu  $[Zn(NO_3)] = 5\text{mM}$ ,  $[KNO_3] = 0,1\text{M}$  à un potentiel de  $-1,1\text{V}$  et  $-1,3\text{V}$  /ECS et à différents temps sont illustré sur les (figure III-19 (a) et (b)) respectivement.

L'analyse de ces résultats montre que l'intensité des pics d'oxydation augmente avec le temps de l'électrodéposition pour des temps allant de 5min à 15min, cela est du au fait que le film de ZnO couvre complètement la surface du substrat. Au delà de 15min, on remarque une diminution de l'intensité du pic d'oxydation correspondant ce qui peut être attribué à un changement de la structure du dépôt

Pour cela, un temps d'électrodéposition de 15min pour les deux potentiels imposés  $-1,1\text{V}$  et  $-1,3\text{V}$ /ESC est largement suffisant pour avoir une meilleure détection des nitrates.

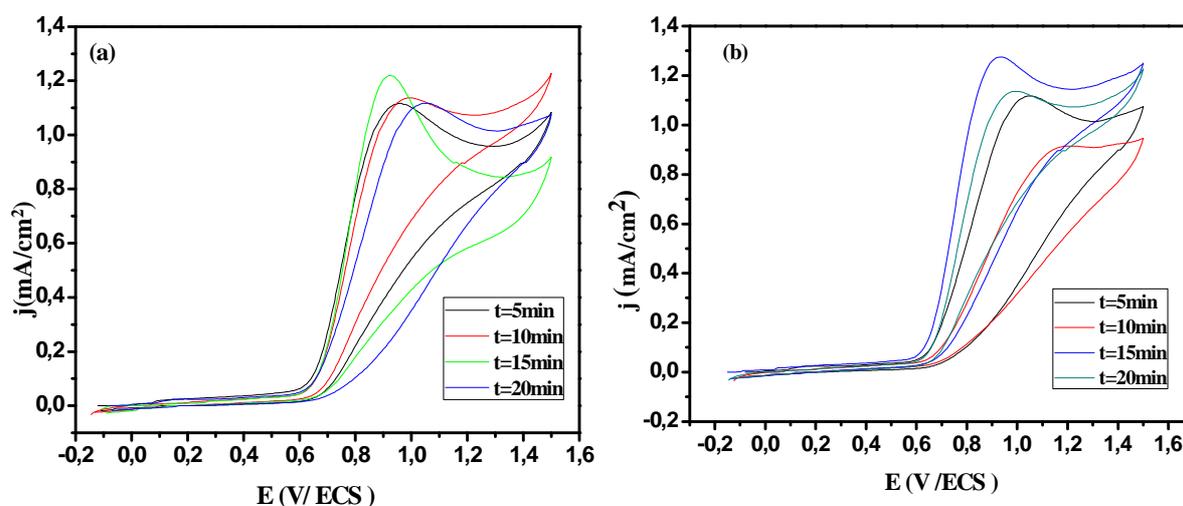


Figure III-19: Voltamperogrammes d'oxydation des nitrites ( $[NO_2^-] = 5\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 6,8$ ) sur le film ZnO/CV obtenus: (a)  $-1,1\text{V}$  et (b)  $-1,3\text{V}$  à différents temps de dépôt,  $V_b = 8\text{mV/s}$ .

### III.2.5. Influence de la concentration en nitrites sur l'activité électrocatalytique de l'électrode du carbone vitreux modifié par un film ZnO

Les figures III-20 (a) et figure III-21 (a) montrent les voltamogrammes cycliques d'oxydation des nitrites à des différentes concentrations  $0,1\text{mM}$  à  $5\text{mM}$  sur l'électrode de

carbone vitreux modifié par un film ZnO obtenus à (-1,1V et -1,3V durant 15min) dans une solution tampon phosphate à pH=6,8.

L'augmentation de la concentration de nitrite engendre le déplacement des potentiels des pics vers des valeurs plus positifs. Nous observons également que le courant du pic d'oxydation des ions nitrites varie linéairement avec la concentration en nitrite (**Figure III-20 (b) et Figure III-21(b)**)

Les résultats ci-dessous montrent la stabilité du film ZnO pour des applications électrocatalytiques [122].

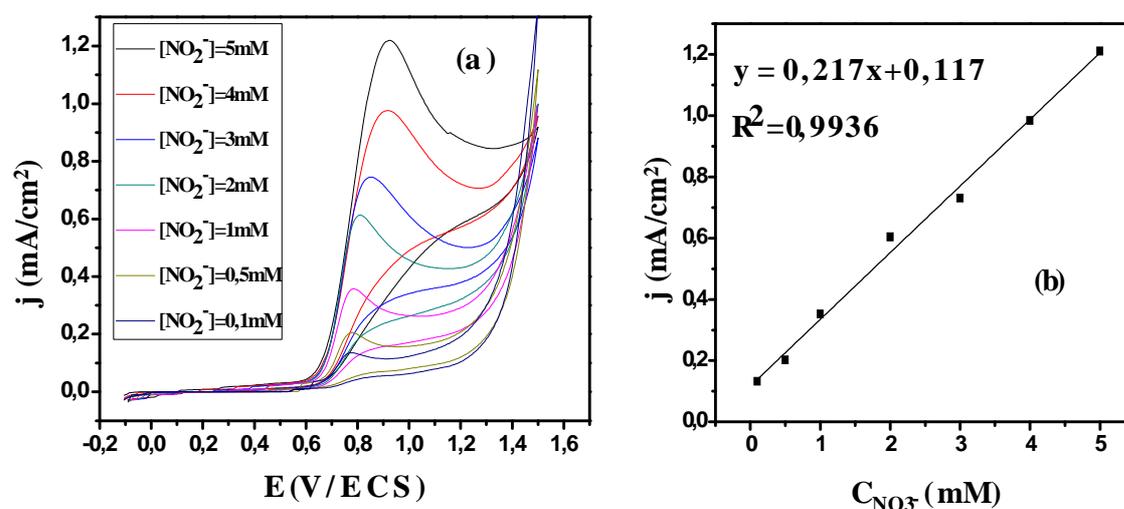


Figure III-20 (a) : Voltampérogrammes d'oxydation des nitrites sur le film ZnO/CV déposé à  $[E = -1,1V, t = 15min, T = 70^\circ C, pH = 6,8]$  à différentes Concentrations en  $[NO_2^-]$ ,  $V_b = 8mV/s$ , (b) : Variation du courant des pics cathodiques en fonction de la concentration des nitrites.

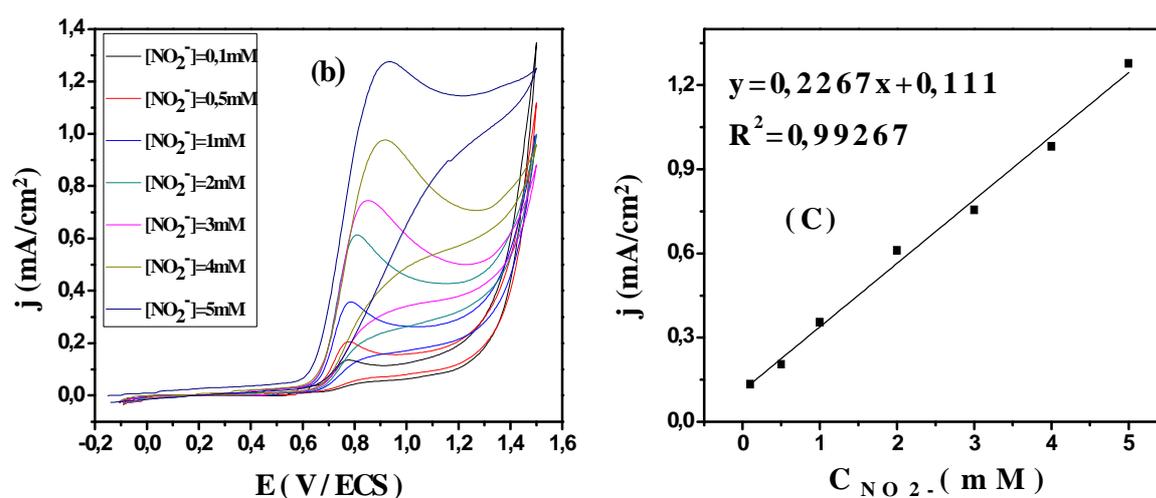
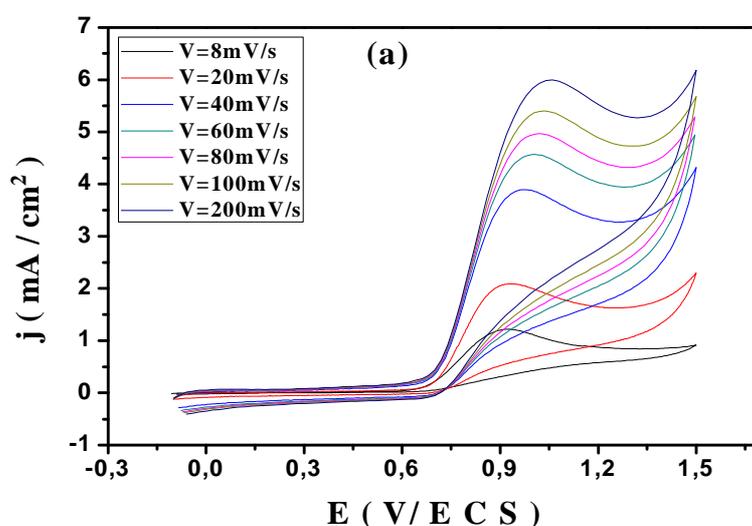


Figure III-21 (a) : Voltampérogrammes d'oxydation des nitrites sur le film ZnO/CV déposé à  $[E = -1,3V, t = 15min, T = 70^\circ C, pH = 6,8]$  à différentes Concentrations en  $[NO_2^-]$ ,  $V_b = 8mV/s$ , (b) : Variation du courant des pics anodiques en fonction de la concentration des nitrites.

### III.2.6 Effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytiques du film ZnO/CV déposé à un potentiel de -1,1V et -1,3V vis-à-vis de l'oxydation des nitrites a été étudié. Comme le montre les **figures III-22 (a)** et **figure III-23(a)** respectivement, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque une augmentation du courant anodique, ainsi qu'un déplacement vers des valeurs plus anodiques du potentiel d'oxydation des nitrites qui a lieu comme prévu pour des réactions électrochimiques irréversible [123]. Cette variation nous incite à déterminer l'étape limitante de la cinétique de la réaction entre les sites redox de ZnO/CV et les nitrites.

En effet, le tracé du courant d'oxydation des nitrites en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (**figure III-22 (b)** et **figure III-23(b)**) exhibe une droite linéaire ce qui suggère que la cinétique du processus est contrôlée par la diffusion [123]. Ces résultats ont été déjà observés par L. Cui et al [123], et X. Zua et al [124] sur d'autres électrodes.



**III-22 (a)** : Voltampérogrammes d'oxydation des nitrites ( $[KNO_2]=5mM$ ,  $pH=6,8$ ) sur le film ZnO/CV déposé à ( $E=-1,1V$ ,  $t=15min$ ), à différentes vitesses de balayage.

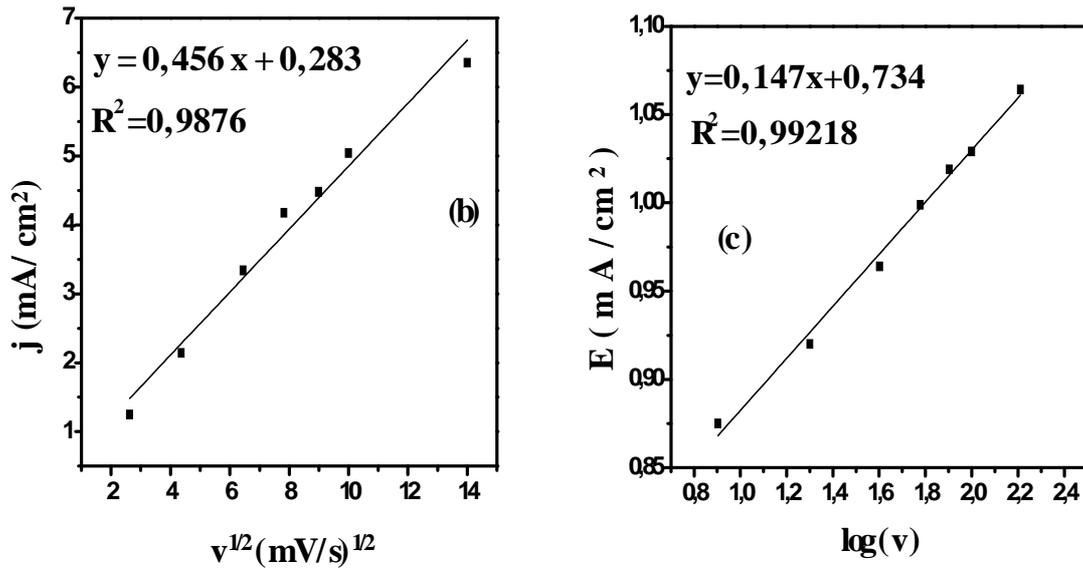


Figure III-22 (b) : variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation des nitrites sur le film ZnO/ CV, (c) : variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation des nitrites sur le film ZnO/ CV

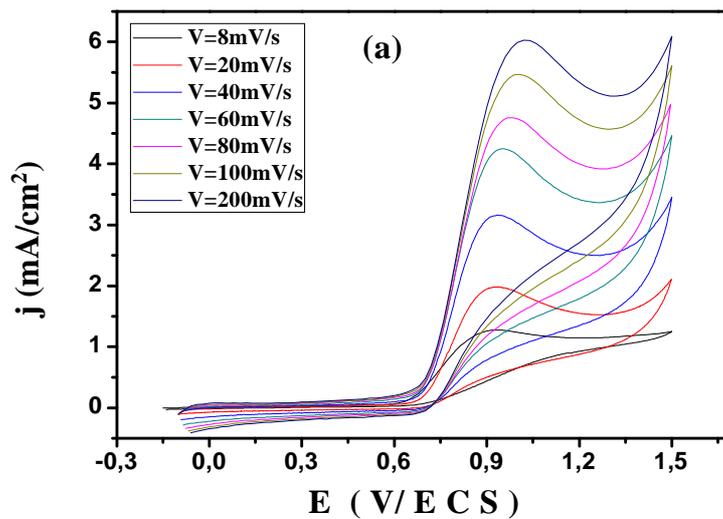
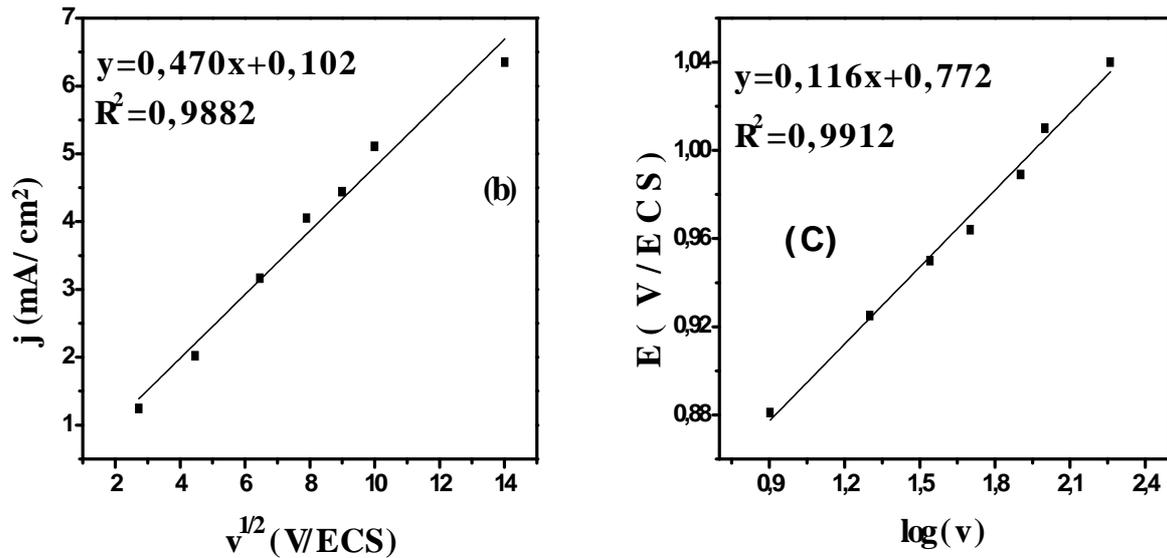


Figure III-23 (a) : Voltampérogrammes d'oxydation des nitrites ( $[KNO_2] = 5\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 6,8$ ) sur le film ZnO/CV déposé à ( $E = -1,3\text{V}$ ,  $t = 15\text{min}$ ), à différentes vitesses de balayage,



**Figure III-23 (b) :** Variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation des nitrites sur le film ZnO/ CV, **(c) :** variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation des nitrites sur le film ZnO/ CV

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel(b) est évaluée en utilisant l'équation (III.1) valable pour des processus irréversible contrôlés par diffusion [125,126].

$$E_p = (b / 2) \log v + cte \tag{III.1}$$

$$b = (2,303.R.T) / a. n .F \tag{III.2}$$

b: la pente de Tafel

v: la vitesse de balayage

Sur la base de cette équation, la pente des droites de  $E_p$  en fonction de  $\log v$  est  $b/2$  qui est trouvée égale à 0,147 (donc  $b = 0,294$ ) dans le cas du film ZnO/CV déposé à  $E = -1,1$  V (figure III.22. (c)), et 0,116 ( $b = 0,232$ ) dans le cas du film ZnO/CV déposé à  $E = -1,3$  V (figure III.23. (c))

Il a été montré que l'oxydation des nitrites sur l'électrode de carbone vitreux modifiée s'effectue avec un échange de deux électrons [125, 127,128].

D'après l'équation (III.2):

$$b = (2,303.R.T) / a. n .F$$

En supposant que  $n = 2$ , le coefficient de transfert de charge ( $a$ ) dans les deux cas est égale à 0,1 et 0,12 respectivement.

## Partie III.3

### Modification d'une électrode de carbone vitreux par un film de ZnO et application à l'oxydation de l'acide ascorbique.

La vitamine C est un puissant anti-oxydant, sa détection est déterminée avec différentes techniques y compris la technique électrochimique qui est basée généralement sur son oxydation [5].

L'oxydation de l'acide ascorbique est un processus nécessaire à l'assimilation de la nourriture, au fonctionnement des organes et du système immunitaire. Jusqu'ici beaucoup de travaux ont été consacrés à sa détection, on peut citer les travaux de M. Ghasem -Housseini et al [4], qui ont étudié l'oxydation de l'acide ascorbique sur une électrode de titane modifiée par un film d'oxyde de titane, ainsi que les travaux de D. Oukil et al [89] qui ont étudiés l'oxydation de l'acide ascorbique sur une électrode de fer modifiée par un film de polypyrrole. Quant à F. Sekli-Belaidi et al [129], ont étudié l'oxydation de l'acide ascorbique sur une électrode d'or modifié par un film de polymère (3,4- éthylénedioxythiophène) PEDOT.

Dans cette partie du chapitre nous avons étudié le comportement du film ZnO déposé sur une électrode du carbone vitreux ainsi que son activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique.

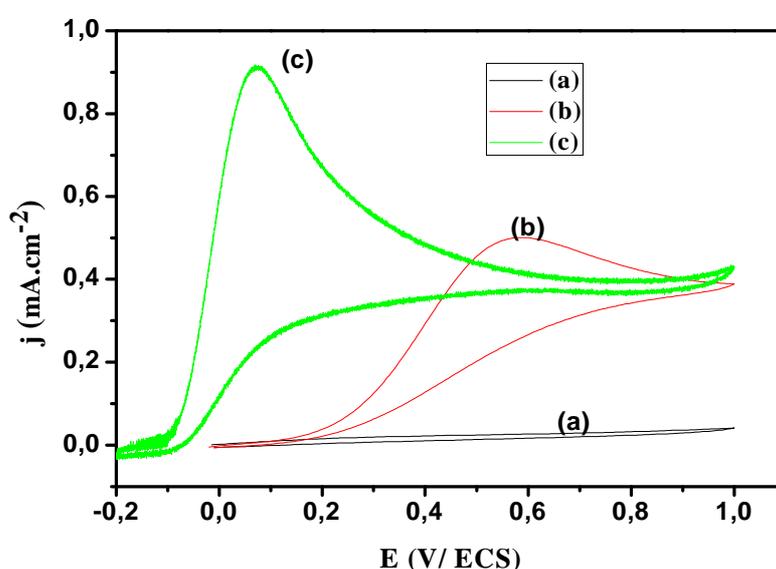
#### III.3.1 Comportement électrocatalytique de l'électrode de carbone vitreux non modifiée et modifiée par un film de ZnO vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique

Le comportement électrocatalytique du film ZnO déposé sur le carbone vitreux (CV) en milieu 5mM Zn(NO<sub>3</sub>) et 0,1M KNO<sub>3</sub> à un potentiel de -1,1V/ECS pendant 5min vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique (AAs) a été étudié.

La **figure III-24** présente les voltammogrammes cycliques obtenus avec une électrode de carbone vitreux nue et modifiée par un film de ZnO plongée dans une solution tamponnée de phosphate 0,1mol.L<sup>-1</sup> contenant le l'acide ascorbique à 5 mmol. L<sup>-1</sup>.

L'analyse de ces résultats montre que sur une électrode nue, une vague anodique correspondant à l'oxydation de l'acide ascorbique est observée à partir de 0,2V avec un potentiel de demi vague de 0,55V/ECS, la densité de courant mesurée à ce potentiel est égale à 0,49 mA.cm<sup>-2</sup>. Aucun signal n'est observé au balayage retour, confirmant que le système est

irréversible. Ces résultats sont en accord avec les données bibliographique [130]. Sur l'électrode du carbone vitreux modifiée par un film de ZnO, la vague anodique est observée vers -0,1V, soit un déplacement de 0,3V vers les potentiels moins anodiques par rapport à l'électrode non modifiée. La densité de courant limite mesurée sur le palier de diffusion est 2 fois plus importante ( $0,91 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). Ces deux observations témoignent d'un processus d'oxydation catalytique de l'acide ascorbique sur l'électrode modifié. On peut conclure qu'avec une électrode modifiée par un film de ZnO une très faible énergie est suffisante pour l'oxydation de l'acide ascorbique [89].



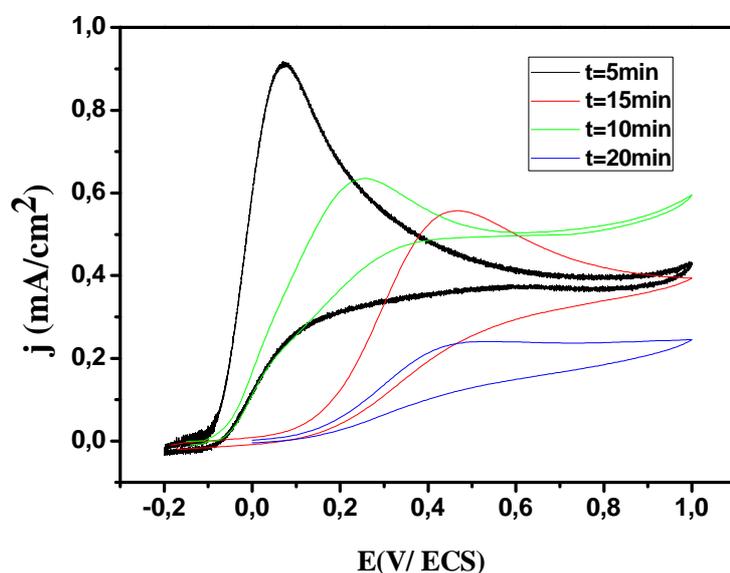
**Figure III-24** (a): Voltampérométries cycliques obtenus dans une solution de tampon phosphate (ST) pH 6,8 sur CV, (b): CV dans une solution tampon phosphate pH 6,8 contenant l'acide ascorbique (AAs) à  $5 \text{ mmol. L}^{-1}$ , (c): ZnO/CV dans la solution tampon phosphate pH 6,8 contenant l'acide ascorbique (AAs) à  $5 \text{ mmol. L}^{-1}$   $V_b = 8 \text{ mV/s}$ .

### III.3.2 Influence du temps et du potentiel d'électrodéposition sur la détection électrochimique de l'acide ascorbique

Les films de ZnO obtenus précédemment sur carbone vitreux à deux potentiels -1,1 V et -1,3V/ECS et à différents temps d'électrodéposition (5, 10, 15, 20min) ont été testé vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique

Il ressort de ces résultats que le temps d'électrodéposition a un effet crucial sur la réponse électrocatalytique, on remarque que l'intensité des pics d'oxydation de l'acide ascorbique diminue et leur potentiel se déplace vers des valeurs plus positives avec l'augmentation de temps d'électrodéposition.

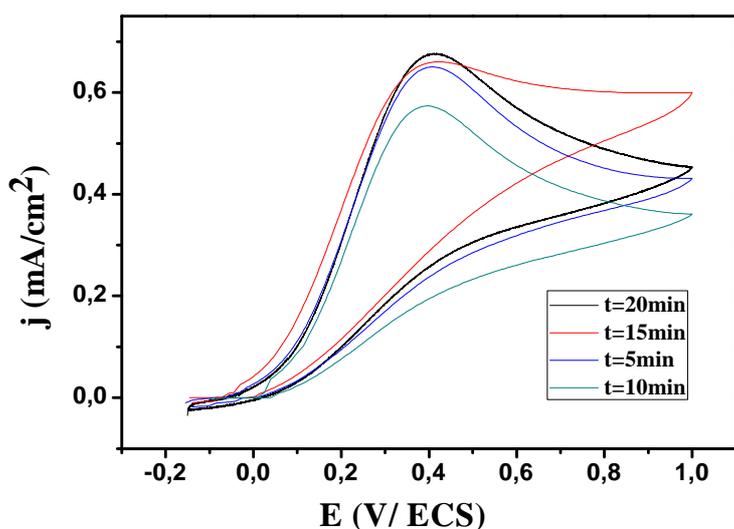
Nous pouvons conclure que pour un potentiel imposé de  $-1,1\text{V/ECS}$ , un temps de dépôt de 5min est suffisant pour avoir une meilleure détection de l'acide ascorbique (**figure III-25**).



**Figure III-25:** Voltampérométries cycliques obtenus dans une solution de tampon phosphate(ST) 0,1M, pH 6,8 contenant l'acide ascorbique (AAs) à  $5\text{ mmol. L}^{-1}$  sur carbone vitreux à différents temps d'électrodéposition et au potentiel de  $-1,1\text{V}$ ,  $V_b=8\text{mV/s}$ .

Des expériences analogues ont été menées pour les dépôts de ZnO sur le carbone vitreux à  $-1,3\text{V}$  et à différents temps d'électrodéposition (5, 10, 15, 20min). La (**figure III-26**) montre les voltammogrammes cycliques obtenus. Nous constatons que la meilleure réponse de détection est enregistrée pour les films obtenus à 20min, cela peut être dû à la morphologie de dépôt.

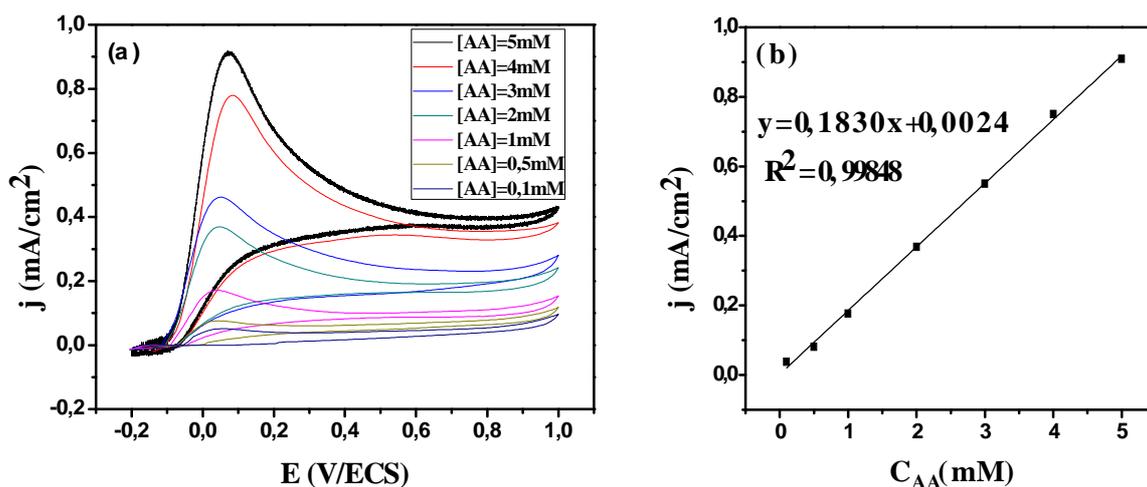
Nous pouvons conclure, que le potentiel à un effet sur la réponse électrocatalytique, l'augmentation du potentiel cathodique, induit l'augmentation de la durée d'électrodéposition



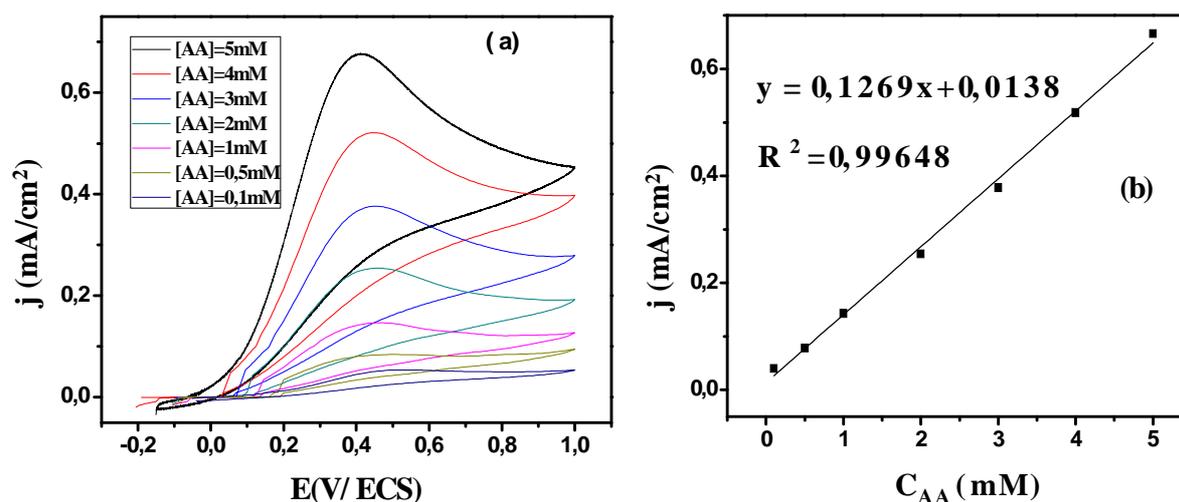
**Figure III-26:** Voltampérométries cycliques obtenus dans une solution de tampon phosphate(ST) 0,1M, pH 6,8 contenant l'acide ascorbique (AAs) à 5 mmol. L<sup>-1</sup> sur carbone vitreux à différents temps d'électrodéposition et au potentiel de -1,3V, Vb=8mV/s.

### III.3.3 Influence de la concentration de l'acide ascorbique sur l'activité électrocatalytique de l'électrode de carbone vitreux modifiée par un film de ZnO à des potentiels de -1,1V et -1,3V

Les voltammogrammes de l'acide ascorbique mesuré à un pH de 6,8 présentent un seul pic d'oxydation (**figures III-27(a) et III-28(a)**). Ce pic se déplace de 0,020V jusqu'à 0,074 V pour les dépôts obtenus à -1,1V et de 0,41V à 0,45V pour les dépôts de -1,3V, lorsque la concentration augmente de 0,1 mM à 5 mM, puis reste au même potentiel pour des concentrations plus élevées. Il est intéressant de constater que la hauteur du pic d'oxydation est linéairement corrélée avec la concentration de l'AAs (**figures III-27(b) et III-28(b)**), avec un R<sup>2</sup> de 0,99. Ce qui confirme la stabilité de la couche de ZnO.



**Figure III-27:** (a) Voltamperogrammes d'oxydation de l'acide ascorbique sur le film ZnO/CV déposé à  $[E]=-1,1V$ ,  $t=5min$ ,  $T=70^{\circ}C$ ,  $pH=6,8$  à différentes concentrations en [AAs],  $V_b=8mV/s$ , (b) : variation du courant des pics cathodiques en fonction de la concentration de l'AAs.



**Figure III-28:** (a) Voltamperogrammes d'oxydation de l'acide ascorbique sur le film ZnO/CV déposé à  $[E]=-1,3V$ ,  $t=20min$ ,  $T=70^{\circ}C$ ,  $pH=6,8$  à différentes concentrations en [AAs],  $V_b=8mV/s$ , (b) : Variation du courant des pics cathodiques en fonction de la concentration de l'AAs.

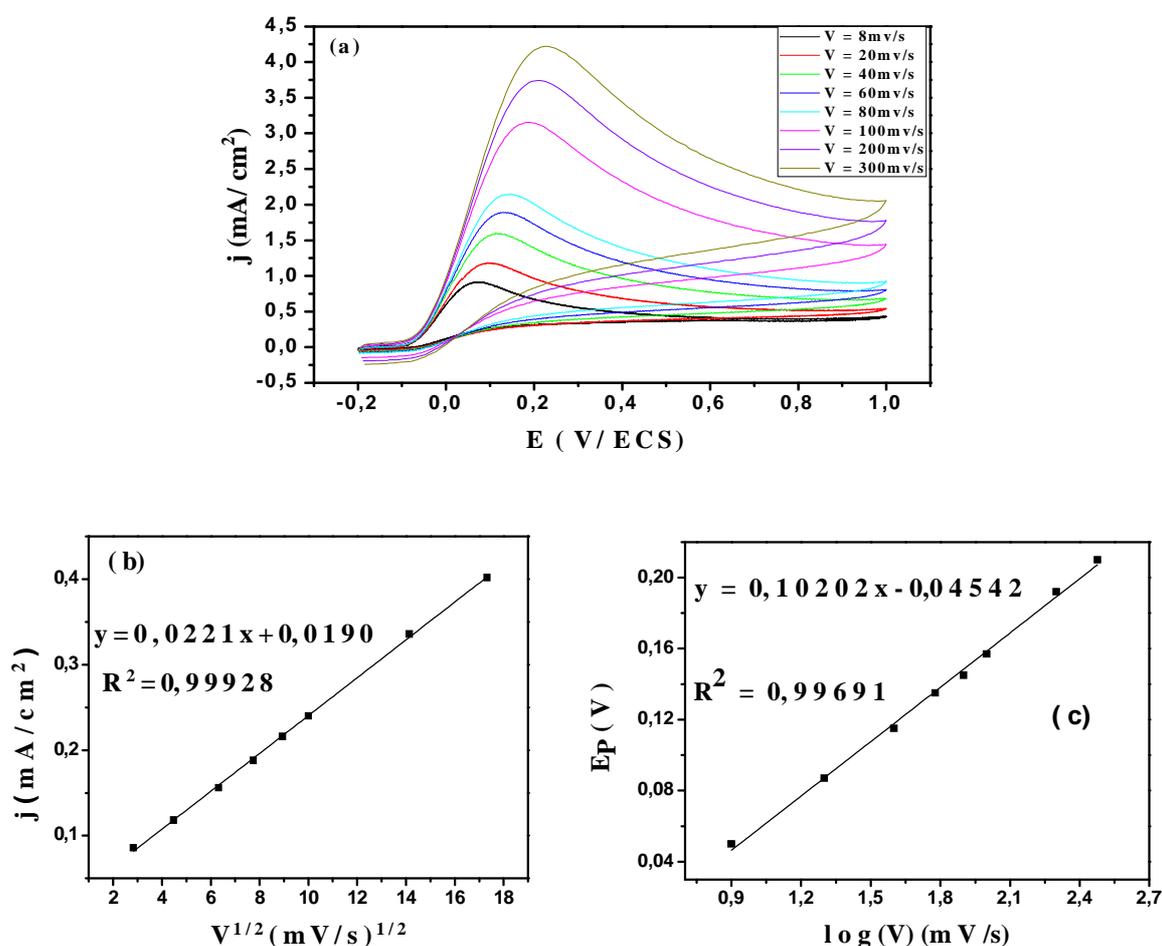
### III.3.4 Effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique

L'influence de la vitesse de balayage des potentiels adoptés au cours de la mesure électrochimique sur l'intensité d'oxydation apporte des informations sur les phénomènes impliqués lors de la réaction à l'électrode. Les **figures III-29(a) et III-30(a)** montrent les voltamogrammes cycliques obtenus avec l'électrode de carbone vitreux modifiée à -1,1 et -1,3V dans une solution de tampon phosphate 0,1mol.L<sup>-1</sup> de pH 6,8 contenant 5mM de l'acide ascorbique, pour des vitesses de balayage des potentiels comprises entre 8 et 300 mV. s<sup>-1</sup>. On

constate que la vitesse de balayage provoque l'augmentation de la densité de courant du pic électrocatalytique, ainsi qu'un déplacement du potentiel d'oxydation de l'acide ascorbique vers des potentiels plus positifs.

Ces résultats ont été déjà observés par J.B.Raof et al [80,131], concernant l'oxydation de l'acide ascorbique sur une pastille du carbone modifié. Ce déplacement du potentiel du pic d'oxydation a lieu comme prévu pour des réactions électrochimiques irréversible [132].

Les voltampérogrammes cyclique obtenus sont utilisés pour examiner la variation du courant du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage.



**Figure III-29 (a) :** Voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution tamponnée de phosphate 0,1mol. L<sup>-1</sup> pH 6,8 contenant 5mM de l'acide ascorbique sur l'électrode de carbone vitreux modifié par ZnO, (E=-1,1V, t=5min)) à différentes vitesse de balayage., **(b) :** Evolution de la densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation de l'acide ascorbique sur le film ZnO/ CV et **(c) :** variation de la tension des pics cathodiques en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation de l'acide ascorbique sur le film ZnO/ CV

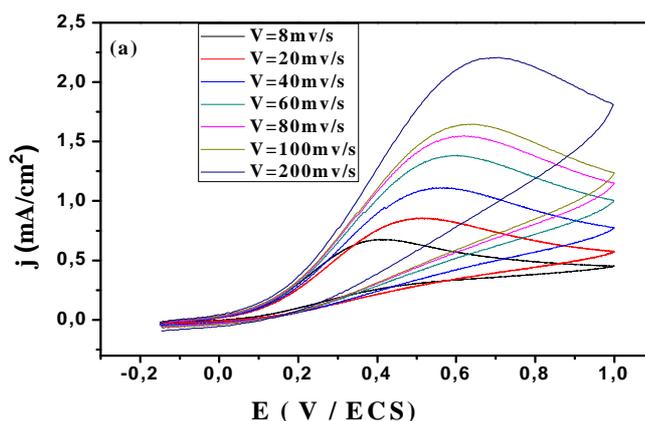


Figure III-30: (a) Voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution tamponnée de phosphate 0,1 mol. L<sup>-1</sup> pH 6,8 contenant 5mM de l'acide ascorbique sur l'électrode de carbone vitreux modifié par ZnO, (E=-1,3v, t=20 min) à différentes vitesse de balayage.

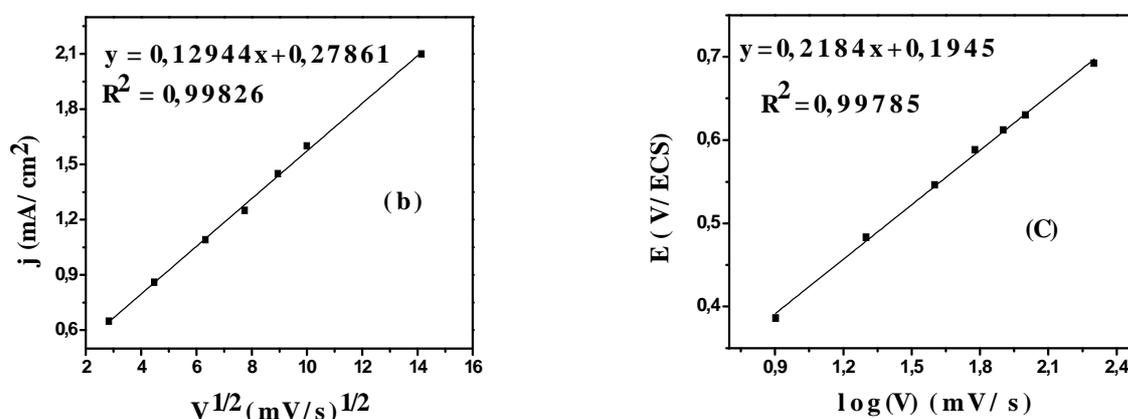


Figure III-30: (b) Evolution de la densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse d'oxydation de l'acide ascorbique sur le film ZnO/ CV(E=-1,3v, t=20 min), (c) Variation de la tension des pics cathodiques en fonction du logarithme de la vitesse d'oxydation de l'acide ascorbique sur le film ZnO/ CV

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel(b) est évaluée en utilisant l'équation (III.1) valable pour des processus irréversible contrôlés par diffusion [131, 133, 134].

$$E_p = (b / 2) \log v + cte \tag{III.1}$$

$$b = (2.303.R.T) / a . n .F \tag{III.2}$$

b: la pente de Tafel

v: la vitesse de balayage

Sur la base de cette équation, la pente des droites de Ep en fonction de log v est b/2 qui est trouvée égale à 0.10202 (donc b= 0.20404) dans le cas du film ZnO/CV déposé à E=-1,1 V

(figure III.29. (c)), et 0.2184 ( $b=0.4368$ ) dans le cas du film ZnO/CV déposé à  $E= -1,3V$  (figure III. 30. (c)).

Il a été montré que la cinétique d'oxydation de l'acide ascorbique sur beaucoup de matériaux s'effectue avec un échange d'un seul électron [135,136].

D'après l'équation (III.2):

$$b = (2,303.R.T) / a. n .F$$

En supposant que  $n=1$ , le coefficient de transfert de charge ( $a$ ) dans le cas de  $E= -1,1V$  est égale à 0,28. Cette valeur de ( $a$ ) peut être acceptée car il est reconnu dans la littérature que pour la plupart des processus d'électrodes ( $a$ ) est compris entre 0,25 et 0,75 [134, 136].

### **CONCLUSION GENERALE**

Le développement des méthodes analytiques précises pour la détection et la destruction des nitrates et des nitrites est d'une grande importance pour limiter la pollution des milieux naturels. D'autres part, la détection de l'acide ascorbique, est d'une grande importance dans l'industrie pharmaceutique, médicale et alimentaire. Pour cette raison, plusieurs méthodes électrochimiques, basées sur l'oxydation ou bien la réduction sur des électrodes modifiées ont été développées. Dans ce cadre, nous avons étudié la réduction des ions nitrates sur les électrodes de cuivre modifiées par électrodéposition de films de ZnO et l'oxydation des nitrites sur les électrodes de carbone vitreux modifiées par ZnO. L'oxydation de l'acide ascorbique est également étudiée sur ces mêmes électrodes.

Dans un premier temps l'étude de l'électrodéposition des couches minces d'oxyde de zinc par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie sur des substrats de cuivre et de carbone vitreux en absence et en présence d'un additif organique, l'hexaméthylène tétramine a été réalisée. L'influence de certains paramètres a été étudiée dans le but d'améliorer la qualité du dépôt.

Dans un second temps les performances électrocatalytiques de ces couches vis-à-vis de la réduction des nitrates, l'oxydation des nitrites et de l'acide ascorbique ont été étudiés.

Les résultats obtenus ont montré que sur l'électrode de cuivre, un meilleur dépôt de ZnO a été obtenu à un potentiel de -1V/ECS et une durée de 20min, l'analyse structurale du dépôt par DRX, montre une structure polycristalline avec une orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire au substrat. La caractérisation morphologique par MEB montre un dépôt de ZnO sous forme de fleurs orientées sur la surface du substrat, et chaque fleur est constituée de nanotiges.

Sur l'électrode du carbone vitreux, nous avons réalisé des dépôts de ZnO à deux potentiels -1,1V et -1,3V/ECS, les analyses MEB et DRX, montrent que les films déposés à -1,1V, forment une couche compacte, dense et uniforme constituée de nanotiges de ZnO orientées perpendiculairement au substrat et présentant une meilleure cristallinité avec une orientation préférentielle suivant l'axe c(002), par contre pour les dépôts obtenus à -1,3V, la morphologie est modifiée et l'orientation des cristallites est aléatoire.

Les résultats de l'étude des propriétés électrocatalytiques ont montré que l'électrode de cuivre modifiée par un film de ZnO, présente une excellente activité électrocatalytique et une stabilité vis-à-vis de la réduction des ions nitrate. Les résultats sont reproductibles sur un intervalle de concentration de [0,03 mM à 10 mM] en nitrate. L'étude par chronoampérométrie

## *Conclusion Générale*

---

nous a permis de déterminer le nombre d'électrons consommés par la réduction de l'ion nitrate qui est égale à 8 et qui correspond au nombre d'électron échangé lors de la réaction de réduction de nitrates en ammoniac. Ces résultats indiquent que la réaction se fait en une seule étape et conduit un produit utile du point de vue industriel.

Aussi, les tests électrocatalytiques de l'électrode de carbone vitreux modifiée par un film de ZnO vis-à-vis de l'oxydation de nitrite et l'acide ascorbique ont révélé que la meilleure réponse pour les nitrites est obtenue à deux potentiels -1,1V et -1,3V et une durée d'électrodéposition de 15min dans un intervalle de concentration allant de 0,1mM à 5mM. Dans le cas de l'acide ascorbique, lorsque le potentiel imposé de -1,1V/ECS, un temps de dépôt de 5min est suffisant pour avoir une meilleure détection de l'acide ascorbique. Pour un potentiels de -1,3V la meilleur réponse de détection est enregistré pour les dépôts de ZnO obtenus à 20 min. Il a été montré aussi que la hauteur du pic d'oxydation est linéairement corrélée avec la concentration de l'acide ascorbique (0,1mM à 5mM). Ce qui confirme la stabilité de la couche de ZnO.

Les expériences effectuées par voltampérométrie cyclique sur l'électrode du cuivre et carbone vitreux modifiées par un film de ZnO ont montré que la couche de ZnO améliore considérablement l'activité électrocatalytique pour la réduction des nitrates, l'oxydation des nitrites et l'acide ascorbique. D'après ces résultats, le ZnO peut être utilisé comme capteur chimique pour la détection des nitrates, des nitrites et de l'acide ascorbique, comme il peut être également utilisé pour la fabrication industrielle de l'ammoniac à partir des ions nitrates. Bien que les électrodes développées aient montré des propriétés intéressantes, des perspectives sont encore envisageables. Il serait intéressant de compléter l'étude par des méthodes analytiques afin d'approfondir l'étude du mécanisme de réduction des ions nitrates.

## *Références bibliographiques*

- [1] A. Aydin, O. Ecran, S. Tascioglu, *Talanta*, 66 (2005) 1181.
- [2] A. Kapoor, T. Viraraghavan, *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 123 (1997) 371.
- [3] Y.G. Huang, J. D. Ji, Q.N. Hou, *Mutat. Research Fundamental Molecular Mechanism Mutagen*, 358 (1996)7.
- [4] M. Ghasem-Hosseini, M. Faraji, M. Mohsen Momeni, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 3457.
- [5] D.Oukil, Thèse de Doctorat ("préparation d'un capteur électrochimique a base d'une électrode de fer modifiée par un film de PPPy/Fe (CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> : Application a la détection de l'acide ascorbique et l'acide urique"), Université de Bejaïa (2007) Algérie.
- [6] N.Jaffresic-Benautt, C. Clechet, P.Martelet, ("Capteurs chimiques et biochimique") *Technique de l'ingénieur*, P360 (1994) 3.
- [7] R. N. Adams, M. Dekker, *Electrochemistry at solid electrodes*, 36 (2011) 152.
- [8] C. Urbaniczky, K. Lundstrom, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1984) 167.
- [9] D.G. Baik, S. M. Cho, *Thin Solid Films*, 354(1999) 227.
- [10] P.M. Martin, M. S. Good, *Thin Solid Films*, 379(2000) 253.
- [11] L.X. Shao et al, *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 64 (2003)1505.
- [12] Li. Yang, Thèse de Doctorat ("Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu"), Université de Lotteral Coté D'opale (2012).
- [13] B. Zhou, Xia. Han, Q. Feng, M. Tao, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 6730.
- [14] S. Dengyuan, *Solar Energy Materials & Solar Celles*, 73 (2002) 1.
- [15] P.H. Miller, *Physics. Review*, 60 (1941) 890.
- [16] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet. *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [17] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 3654.
- [18] D. A. A. Santos, E.A.S. Junior, M.A. Macedo. *Radiation Physics and Chemistry*, 79 (2010) 612.
- [19] R. R. Reeber, *Journal of applied physics*, 41(1970) 5063.
- [20] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Physics Review* , 61 (2000) 15019.
- [21] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylén, I. Lindau, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [22] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review*, 68 (2003) 417.
- [23] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics*, 25 (1986) 776.
- [24] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 3518.

- [25] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. GU. T.Z. Fahidy, *Journal of Applied Physics*, 31 (1998) 19.
- [26] C. Guillen, J. Herrero, *Vacuum*, 84 (2010) 924.
- [27] S. Uthanna, T. K. Subramanyam, B. S. Naidu, G. M. Rao, *Optical Materials*, 19 (2002) 461.
- [28] T. R. Rubin, J. G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *Journal of the American Chemical Society*, 75 (1953) 2850.
- [29] M. C. Markham, M. C. Hanan, S.W. Evans, *Journal of the American Chemical Society*, 76 (1954) 820.
- [30] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of Electrochemical Society*, 142 (1995) 428.
- [31] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, *Thin Solid Films*, 403 (2002) 485.
- [32] Y. Zhou, P. J. Kelly, A. Postill, O. Abu-Zeid, A. A. Alnajjar, *Thin Solid Films*, 447 (2004) 1425.
- [33] B. J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, *Thin solid films*, 366 (2000) 107.
- [34] Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z.Y. Xue, X. J. Zhang, *Optical Materials*, 26 (2004) 23.
- [35] Y. Natsume, H. Sakata, *Materials Chemistry & Physics*, 78 (2002) 170.
- [36] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Materials Letters*, 57 (2002) 573.
- [37] S. Peulon, D. Lincot, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 864.
- [38] M. Izaki, T. Omi, *Journal of Electrochemical Society*, 143 (1996) L53.
- [39] M. Izaki, T. Omi, *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 2439.
- [40] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, *Physics Review*, 230 (1994) 10715.
- [41] T. J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J. J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [42] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *Journal of Applied Physics*, 85 (1999) 2595.
- [43] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 7768.
- [44] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, 6 (1994) 379.
- [45] F. Ding, Z. Fu, Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.
- [46] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 349 (1994) 380.
- [47] X. Zhang, J. Wang, Z. Wang, S. Wang. *Synthetic Metals*, 155 (2005) 95.
- [48] A.J. Gutiérrez, C. Rubio, J.M. Caballero, A. Hardisson. *Encyclopedia of Toxicology*, 120 (2014) 532.
- [49] N. Aouina, Thèse doctorat ("Réduction électrochimique des ions nitrate et nitrite sur électrode de cuivre, en milieu neutre: Apport à la compréhension du mécanisme réactionnel"), Université de Pierre et Marie Curie (2009).
- [50] J. D. Genders, D. Hartsough, D. T. Hobbs, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26 (1996) 19.
- [51] J. O. Bockris, J. Kim, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (1997) 623.
- [52] B.H. Gu, Y.K. Ku, P.M. Jardine, *Environ. Science and Technology*, 38 (2004) 3184.

- [53] U. Prusse, K.-D. Vorlop, *Journal of Molecular Catalysis and Chemistry*, 173 (2001) 3138.
- [54] A. Aydin, O. Ercan, S. Tascioglu, *Talanta*, 66 (2005) 1181.
- [55] R. Burakham, M. Oshima, K. Grudpan, S. Motomizu, *Talanta*, 64 (2004) 1259.
- [56] R. Iyengar, D.J. Stuehr, M.A. Marletta, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 84 (1987) 6369.
- [57] Z.H. Wen, T.F. Kang, *Talanta*, 62 (2004) 351.
- [58] H. Winnischofer, S.S. Lima, K. Araki, H.E. Toma, *Analytical Chemistry Acta*, 480 (2003) 97.
- [59] L. Jiang, R.Wang, X. Li, L. Jiang, G. Lu, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 597.
- [60] T. Oznuluer, B. Ozdurak, H. O. Dogan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 699 (2013) 160.
- [61] M. Dortsiou, G. Kyriacou *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 630 (2009) 69.
- [62] O.A. Petrii, T.Ya. Safonova, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 331 (1992) 897.
- [63] G.E. Dima, A.C.A. Vooyse, M.T.M. Keper, *Jornal of Electroanalytical Chemistry*, 554 (2003) 15.
- [64] K. Bouzek, A. Sadilkova, M. Paidar, H. Bergman, *Journal Applied Electrochemistry*, 31 (2001) 1185.
- [65] S. Cattarin, *Journal Applied Electrochemistry*, 22 (1992) 1077.
- [66] L.H. Li, D. Robertson, J. Chambers, D. Hobbs, *Journal of Electrochemistry and Society*, 135 (1998) 1154.
- [67] P. M. Tucker, M.J. Waite, B.E. Hayden, *Journal Applied Electrochemistry*, 34 (2004) 781.
- [68] I. Katsounaros, D. Ipsakis, C. Polatides, G. Kyriacou, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 1329.
- [69] J.D. Genders, D. Hartsough, D.T. Hobbs, *Journal Applied Electrochemistry*, 26 (1996) 1.
- [70] T.Ya. Safonova, O.A. Petrii, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 448 (1998) 211.
- [71] C. Polatides, G. Kyriacou, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 421.
- [72] Z. Macova, K. Bouzek, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 1203.
- [73] H. Cheng, K. Scott, P.A. Christensen, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 551.
- [74] M. Ling, L.H. Lin, C. Cheng- Liang, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 2773.
- [75] D. Reyter, G. Chamoulaud, D. Belanger, L. Roue, *J. Electroanalytical Chemistry*, 596 (2006) 13.
- [76] L. Jiang, R.Wang, X. Li, L. Jiang, G. Lu, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 597.
- [77] J.Wilney. R. Santos, L. Aline, C.S. Luz, Flavio S. Damos, Lauro T. Kubota, Auro A. Tanaka, M.C Sonia, N. Tanaka, *Talanta*, 70 (2006) 588
- [78] O. Fatibello-Filho, I. Vieira, *Chemistry Society*, 11(2000) 412.
- [79] M. Marez, B. Jehl, N. Madet, *Electrochimica Acta*, 125 (2004) 23.
- [80] J. B. Raoof, R. Ojani, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 515(2001) 45.
- [81] L. Fernandez, H. Carrero, *Electrochimica Acta*, 50(2002) 1233.
- [82] J.G. Guiland, B. Lequeu, I. Birlouez, G. Bourgeois, *Journal of Biological Chemistry*,

- 39(1998) 317.
- [83] Y. Kim, S. Yu, S. Lee, Y. Hwang, S. Kang, *The Journal of Biological Chemistry*, 271(1996)3105.
- [84] Z. Liu, O. Wang, L. Mao, R. Cai, *Analytical Chemistry Acta*, 413 (2000)167
- [85] X. Wu, Y. Diao, C. Sun, J. Yang, S. Sun, *Talanta*, 59(2003)95.
- [86] L. Suntornsuk, W. Gritsanapun, S. Nilkamhank, Paochom, *Journal of Pharmacy Biomedicals and Analytical*, 28(2002) 849.
- [87] N. Saari, A. Osman, Selamat, S. Fujita, *Journal of Biological Chemistry*, 66 (1999)57.
- [88] J. M. Zen, D. M. Tsai, A. S. Kumar, V. Dharuman, *Electrochemistry Communications*, 2 (2000)782.
- [89] D. Oukil, L. Makhloufi, B. Saidani. *Sensors and Actuators*, 123 (2007) 1083.
- [90] P. Fabry, J. Foulter, *Microcapteurs chimiques et biologiques applications en milieu liquide*, Lavoisier, 2003.
- [91] N. cherchour, Thèse de doctorat ("Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH"), Université de Bejaïa (2012) Algérie.
- [92] N. Ait Ahmed. Thèse de doctorat ("Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO préparé par voie électrochimique"), Université de Bejaïa (2014) Algérie.
- [93] D.G. Thomas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15 (1960) 86.
- [94] B. Zhou, X. Han, Q. Feng, M. Tao, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 6730.
- [95] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang *Optical Materials*, 26 (2004) 23.
- [96] Z.L. Wang, *Nanostructures of zinc oxide*, *Materials Today*, 7 (2004) 26.
- [97] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.W. Hemsky, R.L. Jones, J.R. Sizelove, *Applied Physics Letters*, 75(1999) 811.
- [98] Z. Li, R. Yang, M. Yu, F. Bai, C. Li, Z.L. Wang, *Journal of Physical Chemistry*, 112 (2008) 20114.
- [99] L.S. Mende, J.L.M. Driscoll, *Materials Today*, 10 (2007) 40.
- [98] Z. Zhang, G. W. Meng, K. L. Xu, Y. M. Hu, Q. Wu, Z. G. Hu, *Physical Chemistry*, 114 (2010) 189.
- [99] S. K. Parck, Y. K. Lee, H. T. Kwak, C. R. Parck, Y. R. Do, *Journal of Physical Chemistry*, 112 (2008) 4129.
- [100] H. Usui, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 3934.
- [101] Z. Liu, Y. Li, Ch. Liu, J. Ya, W. Zhao, An. Li, *Solide State Sciences*, 13 (2011) 135.
- [102] T.C. Franklin, V. Totten, A. Aktan, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 230 (1988) 1638.
- [103] A. Simimol, P. Chowdhury, S.K. Ghosh, C. Barshilia, *Electrochimica Acta*, 90 (2013) 514.
- [104] M. Guo, C. Y. Yang, M. Zhang, Y. J. Zhang, T. Ma, X. D. Wang, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 4633.
- [105] N. Aouina, H. Cachet, C. Debiemme-chouvy, T.T. Mai Tran, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 7341.
- [106] D. Reyter, G. Chamoulaud, D. Belanger, L. Roue, *Journal of electroanalytical Chemistry*, 596 (2006) 1324.

- [107] T.Oznuluer, B. Ozdurak, H. Ozturk, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 699(2013)1
- [108] M.A. Hasnata, N. Ahamada, S.M. Nizam Uddina, N. Mohamed. *Applied Surface Science*, 258 (2012) 3309.
- [109] D. Giustarini, I. Dalle-Donne, R. Colombo, A. Milzani, R. Rossi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 38 (2004) 1235.
- [110] W. Frenzel, J. Schulz-Brussel, B. Zinvirt, *Talanta*, 64 (2004) 278.
- [111] S. Arias-Negrete, L.A. Jimenez-Romero, M.O. Soliis-Martinez, J. Ramirez-Emiliano, E.E. Avila, P. Cuella-Mata, *Analytical Biochemistry*, 328 (2004) 14.
- [112] A. Aydin, O. Ercan, S. Tascioglu, *Talanta*, 66 (2005) 1181.
- [113] M.I.H. Helaleh, T. Korenaga, *Journal of Chromatography*, 744 (2000) 433.
- [114] X. Cai, Z. Zhao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 252 (1988) 361.
- [115] J.E. Newbry, M.P.L. Haddad, *Analytical Chemistry*, 110 (1985) 81.
- [116] M. Trojanowicz, W. Matuszewski, B. Szostek, *Electrochimica Acta*, 261 (1992) 391.
- [117] Z.-H. Wen, T.-F. Kang, *Talanta*, 62 (2004) 351.
- [118] P. Tau, T. Nyokong, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 4547.
- [119] J. Obirai, T. Nyokong, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 573 (2004) 77.
- [120] A. Abbaspour, M. Ayatollahi Mehrgardi, *Talanta*, 67 (2005) 579.
- [121] A.Y. Chamdi, A.G. Fogg, *Analytical Chemistry*, 113 (1998) 1723.
- [122] B. Unnikrishnan, P. Ru, S. Chen, V. Mani, *Sensors and Actuators*, 177 (2013) 887.
- [123] L. Cui, J. Zhu, X. Meng, H. Yin, X. Pan, S. Ai, *Sensors and Actuators*, 161 (2012) 641.
- [124] Xia Zuoa, Hui Zhang, Nan Li, *Sensors and Actuators*, 161 (2012) 1074.
- [125] J.R. Santos, L. Sousa, C.S. Luzb, S. Damosb, T. Kubota, A. Tanaka, M.C.N. Tanaka. *Talanta*, 70 (2006) 588.
- [126] X. Pham, C.A. Li, K.N. Han, B. Huynh-Nguyen, T. Le, E. Ko, J. Kim, G. Seong. *Sensors and Actuators*, 193 (2014) 815.
- [127] B. Unnikrishnan, P. Ru, S. Chen, V. Mani. *Sensors and Actuators*, 177 (2013) 887.
- [128] H.-J. Kim, Y.-K. Kim, *Analytical Chemistry*, 61 (1989) 1485.
- [129] F. Sekli-Belaidi, P.T. Boyer, P. Gros, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 647 (2010) 159.
- [130] A. Ruffien-Ciszak. *Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III*(2005).
- [131] J. B. Raoof, R. Ojani, S. Rachid-Nadimi, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 271.
- [132] C. Fuente, J.A. Acuna, M.D. Vasquez, M.L. Ascon, M.I. Gomez, P.S. Batanero, *Talanta*, 44 (1997) 685.
- [133] M.H. Pournaghi-Azar, Razmi-Nerbin, *J. Electroanalytical Chemistry*, 488 (2000) 17.
- [134] A.J. Bard, L.R. Folkner, *Electrochimie, principes methodes et applications*. Ed. Masson, Paris (1983).
- [135] L. Fernandez, H. Carrero, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 1233.
- [136] M. Mazloum Ardakani, Z. Akrami, H. R. Zare, *J. Electroanalytical Chemistry*. 586 (2006) 31.

