



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{elle} Smaoun Lynda
- M^{elle} Bellagh Cherifa

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

Spécialité : Analyse chimique.

Thème :

Électrodéposition des Couches Minces de l'oxyde de Nickel
et étude de leur activité électrocatalytique vis-à-vis de
l'oxydation du Méthanol et du Propanol

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} Makhloufi Houa	Génie des Procédés	Président
M ^{me} Touati Djahida	Chimie	Examineur
M ^{me} AIT AHMED Nadia	Chimie	Encadreur
M ^{elle} Saidi Leyla	Chimie	Co-encadreur

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu de nous avoir donné la force et la foi afin de réaliser ce travail.

Les travaux qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été effectués au laboratoire d'électrochimie et corrosion à la faculté de la technologie, université A. Mira de Bejaia sous la direction de M^{me} N. AIT AHMED et M^{me} L. SIADI aux quelles nous exprimons notre profond respect et nos sincères remerciements pour leurs aide précieuse et leur disponibilité durant toute la période d'élaboration de ce travail.

Que le président de jury et les membres du jury trouvent ici nos remerciements les plus respectueux pour l'honneur qu'ils nous font, en acceptant d'examiner et de juger notre travail.

Nous tenons à remercier vivement nos parents, nos frères et sœurs pour leur amour qui est le meilleur des encouragements.

Enfin, nous réservons un vif remerciement à tous nos amis et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes très chers parents sans leurs amours, leurs sacrifices
et leurs encouragements.*

Mes très chères sœurs : Lwiza, Rebiha, Rachida, Ferial

Mes très chers frères : Makran, Rabah.

Ma famille : Karima, Jihen, Rihem, Rama, Amir

Mes aimés : Wafa, Noura, Ibtissem.

Ma copine Cherifa ainsi que toute sa famille.

A toute la promotion master 2 analyse chimie.

A toute les gens qui ont participé à ce travail.

Linda

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes très chers parents sans leurs amours, leurs sacrifices
et leurs encouragements.*

Mes très chères sœurs: Wahiba, Dalila, Zahwa.

Mon très cher frère: Rabah.

Mes aimés : Hamida, Samira, Hassiba .

Ma copine Linda ainsi que toute sa famille.

A toute la promotion master 2 analyse chimie.

A toute les gens qui ont participé à ce travail.

Cherifa

Liste des figures

Liste des figures

N°	titre	page
I.1	Structure cristallographique d'oxyde de nickel.	03
I.3	structure cristalline hexagonale compacte (forme α) et cubique centrée (forme β).	06
II.1	Cellule électrochimique.	13
II.2	Les plaques de titane.	14
II.3	Montage globale de l'installation.	15
II.4	l'allure générale de la courbe voltampérométrique.	16
II.5	Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination Tridimensionnelle	17
II.6	Microscope électronique à balayage(MEB).	18
III.1	Courbe voltampérométrie réalisé sur Ti en milieu:[Ni(NO ₃) ₂] =5mM, [KNO ₃] =0.1M, pH=6.40, T=65°C, V _b =8mV/s.	20
III.2	Chronoampérogramme d'électrodéposition de l'oxyde de nickel NiO sur Ti dans [Ni(NO ₃) ₂]=5mM, [KNO ₃]=0.1M, à t _{dépôt} =20min, pH=6.40 et T=65°C, E=-0.8V/ECS.	21
III.3	(a, b et c) images MEB et (d) spectre EDS d'un dépôt de NiO obtenu à -0.8V durant 20 min.	22
III-4(a)	Voltamperogramme de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à [E= -0.75V, T=65°C] et à différents temps d'électrodéposition, V _b =500mV/min.	24
III-4(b)	Voltamperogramme de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à [E= -0.8V, T=65°C] et à différents temps d'électrodéposition, V _b =500mV/min.	24
III-4(c)	Voltamperogramme de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à [E= -0.85V,65°C] et à différents temps d'électrodéposition, V _b =500mV/min.	25
III -4(d)	Voltamperogramme de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à [E= -0.9V, T=65°C] et à différents temps d'électrodéposition, V _b =500mV/min.	25
III -4(e)	Voltamperogramme de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à [E= -0.95V, T=65°C] et à différents temps d'électrodéposition, V _b =500mV/min.	26

III -4(f)	Voltamperogramme de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à [E=-1V, T=65°C] et à différents temps d'électrodéposition, $V_b=500\text{mV/min}$.	26
III-5	Voltamperogramme de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à différents temps et potentiels [(E=-0.8V à 20min), (E=-0.85V, 15min), (E=-0.9V, 10min), (E=-0.95V, 10min)].	27
III.6	Voltamperogramme de l'oxydation du méthanol à 0.03M sur NiO/Ti déposé à [t=20min, E=-0.8V] obtenu à différentes température élaboré dans [Ni(NO ₃) ₂]=5mM, [KNO ₃]=0.1M, pH=6.40, $V_b=500\text{mV/min}$.	28
III.7	Etude comparative de l'oxydation des deux alcools à une concentration de 0.03M, pH=6.4, T=65°C, t=20min à une vitesse de 500mV/min sur Ti.	29
III.8(a)	Voltamperogramme d'oxydation du méthanol à différentes concentrations sur NiO/Ti élaboré dans [Ni(NO ₃) ₂]=5mM, [KNO ₃]=0.1M, pH=6.40, $t_{\text{dépôt}}=20\text{min}$ et T=65°C sur Ti, E= -0.8V/ECS.	30
III.8(b)	Courbe des courants des pics d'oxydation du méthanol sur NiO/Ti élaboré dans [Ni(NO ₃) ₂]=5mM, [KNO ₃]=0.1M, pH=6.40, $t_{\text{dépôt}}=20\text{min}$ et T=65°C sur une électrode en titane, E= -0.8V/ECS en fonction des concentrations.	30
III.9(a)	Voltamperogramme de l'oxydation de l'oxyde de nickel élaboré dans [Ni(NO ₃) ₂]=5mM, [KNO ₃]=0.1M, E=-0.8N/ECS, pH=6.40, T=65°C sur une électrode en titane, dans [NaOH]=1M.	32
III.9(b)	Voltamperogramme de l'oxydation de l'oxyde de nickel élaboré dans [Ni(NO ₃) ₂]=5mM, [KNO ₃]=0.1M, E=-0.8N/ECS, pH=6.40, T=65°C sur une électrode en titane, dans [NaOH]=1M seul et dans le [NaOH]=1M+[Méth]=0.03M.	32
III.10	Chronoampérogramme de l'oxyde de méthanol à différentes concentration sur NiO/Ti élaboré dans [Ni(NO ₃) ₂]=5mM, [KNO ₃]=0.1M, E=-0.8N/ECS, pH=6.40, $t_{\text{dépôt}}=20\text{min}$ et T=65°C sur une électrode en titane.	33
III.11	Voltampérogramme de l'oxydation du propan-1-ol sur le film NiO/Ti déposé à [E= -0.8V, T=65°C] et à différents temps d'électrodéposition, $V_b=500\text{mV/min}$.	34
III.12	Voltamperogramme de l'oxydation de l'oxyde de nickel élaboré 0.8V/ECS dans le [NaOH]=1M seul et dans le [NaOH]=1M+ [prop]=0.03M.	35

III.13(a)	Voltamperogramme d'oxydation du propan-1-ol à différentes concentrations sur NiO/Ti élaboré dans $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]=5\text{mM}$, $[\text{KNO}_3]=0.1\text{M}$, $\text{pH}=6.40$, $d_{\text{dépôt}}=20\text{min}$ et $T=65^\circ\text{C}$, $E=-0.8\text{mV/ECS}$.	36
III.13(b)	Courbe des courants des pics d'oxydation du propanol sur NiO/Ti élaboré dans $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]=5\text{mM}$, $[\text{KNO}_3]=0.1\text{M}$, $\text{pH}=6.40$, $d_{\text{dépôt}}=20\text{min}$ et $T=65^\circ\text{C}$, $E=-0.8\text{V/ECS}$ en fonction des concentrations.	36
III.14.	Voltamperogramme de l'oxydation du propan-1-ol à 0.03M sur NiO/Ti élaboré dans $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]=5\text{mM}$, $[\text{KNO}_3]=0.1\text{M}$, $\text{pH}=6.40$, $T=65^\circ\text{C}$, $E_{\text{dépôt}}=-0.8\text{V/ECS}$ à différents vitesses de balayage.	38
III.14. (a, b)	(a) : Courbe des courants des pics d'oxydation du propan-1-ol à 0.03M sur un film de NiO/Ti en fonction de la racine carrée des différentes vitesses de balayage. (b) : Courbe des potentiels des pics d'oxydation du propan-1-ol à 0.03M sur un film de NiO/Ti en fonction du logarithme de la vitesse de balayage	38
II.15	Figure III.13. Voltamperogramme d'oxydation : a) du méthanol 0.03M , b) du propan-1-ol à 0.03M , sur NiO/Ti élaboré dans $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]=5\text{mM}$, $[\text{KNO}_3]=0.1\text{M}$, $\text{pH}=6.40$, $T=65^\circ\text{C}$, $E_{\text{dépôt}}=-0.8\text{V/ECS}$, à 10 cycles.	40

Liste des tableaux

Liste de tableaux

N°	Titre	page
I.1	Quelques propriétés électriques de NiO.	04
I.2	Quelques propriétés générales de NiO	05
I.3	Quelques propriétés physicochimiques du titane.	07
I.4	Quelques propriétés physicochimiques de méthanol	10
I.5	Quelques propriétés physicochimiques de propan-1-ol.	11

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Etudes bibliographiques

I.1.Généralités sur l'oxyde de nickel	3
I.1.1.Les propriétés de NiO	
I.1.1.1.Propriétés structurels	3
I.1.1.2. Propriétés électroniques.....	4
I.1.1.3. Propriétés électriques.....	4
I.1.1.4. Propriétés optiques.....	4
I.1.1.5.Propriétés physicochimiques.....	4
I.1.2. Couche mince.....	5
I.1.2.1. Etape de formation et croissance d'une couche mince.....	5
I.1.3.Le substrat.....	6
I.1.3.1.Propriétés du titane.....	7
I.1.4.Techniques d'élaboration de NiO.....	7
I.1.4.1.La méthode de déposition électrochimique.....	7
I.1.4.2.L'électrodéposition des oxydes	8
I.1.4.3.Les avantages et les inconvénients de l'électrodéposition	9
I.1.5. Application de NiO.....	9
I.2. Généralités sur les éléments à analyser : méthanol, propan-1-ol.....	10
I.2.1.Caractéristique de méthanol	10
I.2.2.Caractéristique de propan-1-ol.....	10

I.3.Capteurs.....	11
I.3.1.Définition.	11
I.3.2.Qualités d'un capteur.....	11

Chapitre II

Condition et méthodes expérimentales

II.1. Conditions expérimentales.....	13
II.1.1. Cellule électrochimique.....	13
II.1.2. Electrodes.....	13
II.1.3. Préparation des solutions.....	14
II.1.3.1. Milieu d'électrodéposition de NiO.....	14
II.1.3.2. Milieu de détection	14
II.1.3.2.1 Solution du test d'oxydation de méthanol	14
II.1.3.2.2 Solution du test d'oxydation de propan-1-ol.....	15
II. 2. Appareillage et montage électrochimique.....	15
II.3.Méthodes électrochimiques utilisées.....	15
II.3.1. Voltampérométrie cyclique	15
II.3.2. Chronoampérométrie.....	16
II.4. Méthodes de caractérisation des couches minces de l'oxyde de nickel....	17
II.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	17

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel par voltampérométrie cyclique.....	20
III.2. Elaboration du dépôt d'oxyde de nickel NiO sur l'électrode de titane par la méthode chronoampérométrique.....	21
III.3. Caractérisation des dépôts : influence du potentiel de dépôt.....	22
III.3.1 Caractérisation morphologique.....	22
III.4. Optimisation des paramètres de déposition du film de NiO pour l'application à l'oxydation du méthanol.....	23
III.4.1 Influence du temps et de potentiel de dépôt.....	23
III.4.2 Influence de la température.....	27
III.5. Etude du comportement électrocatalytique des couches minces NiO/Ti vis-à-vis de l'oxydation des alcools.....	28
III.5.1. Etude du comportement électrocatalytique de l'oxyde de nickel vis-à-vis de l'oxydation de méthanol	29
III.5.1.1. Effet de la concentration de méthanol.....	29
III.5.1.2. Etude du comportement électrocatalytique des couches minces NiO/Ti vis-à-vis de méthanol	31
III.5.1.3. Détection chronoampérométrique de méthanol.....	33
III.5.2. Etude du comportement électrocatalytique de l'oxyde de nickel vis-à-vis de l'oxydation du propan-1-ol	34
III.5.2.1 Influence du temps sur la détection électrochimique du propan-1-ol	34

III.5.2.2 Comportement électrocatalytique de l'électrode NiO/Ti vis-à-vis du propanol.....	35
III.5.2.3. Effet de la concentration du propan-1-ol	35
III.5.2.4. Influence de la vitesse de balayage du propan-1-ol	37
III.6. Reproductibilité et stabilité de la réponse électrocatalytique de méthanol et propan-1-ol.....	39
Conclusion générale.....	41

Introduction générale

Introduction générale

*L*e développement de la science des matériaux a apporté de significatifs progrès aux champs électrochimiques appliqués.

*L*es matériaux sous forme de couches minces ont connu un grand succès au cours des deux dernières décennies. L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Dans d'autres circonstances, c'est l'obtention de couches minces dites actives, qui sont recherchées, avec des propriétés physico-chimiques spécifiques pour l'optique [1] ou la catalyse [2], par exemple. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film.

*L'*utilisation de couches minces est particulièrement intéressante dans les domaines où la miniaturisation et la basse dimensionnalité des dispositifs sont indispensables, comme dans l'industrie microélectronique.

*D*e nombreuses méthodes sont utilisées pour l'élaboration des couches minces. On peut distinguer les méthodes physiques, telles que l'évaporation ou la pulvérisation cathodique [3], des méthodes chimiques en phase vapeur ou liquide [4], parmi les méthodes chimiques classiques, la voie électrochimique est facile à mettre en œuvre, avec un équipement moins coûteux et des résultats similaires [5]. Cette technique est parfaitement adaptée à la synthèse de matériaux nanostructures et des couches minces pures d'excellente qualité, de formes et d'états de surface bien contrôlés [6].

*P*armi ces matériaux, les oxydes de nickel (NiO) ont reçu beaucoup d'attention en raison de leur bonne stabilité électrochimique et l'activité électrocatalytique ainsi que le faible coût pour des applications étendues [7], avec des applications potentielles dans différentes technologies tels que les batteries Li+, les supercondensateurs, les capteurs de gaz, les photocatalyseurs et les matériaux électrochromes. En outre il a été rapporté que NiO est un semi-conducteur intéressant pour les appareils optoélectroniques [8].

*L'*objectif de ce travail en premier lieu est l'élaboration et caractérisation des couches minces de l'oxyde du nickel et optimisation des conditions opératoire (le potentiel, le temps et

Introduction générale

la température), en second lieu l'étude de leur activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation des alcools.

Le manuscrit se subdivise en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la recherche bibliographique qui consiste en la présentation des généralités théoriques sur l'oxyde de nickel et les différentes techniques d'élaboration de cescouches.

Un aperçu sur les propriétés et l'étude électrocatalytique des alcools tels que le méthanol et le propan-1-ol est également présenté dans ce premier chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des conditions et méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail, on y définit les milieux d'étude et on y décrit les diverses techniques utilisées.

Le troisième chapitre est relatif en premier lieu à la caractérisation du dépôt de l'oxyde du nickel. En deuxième lieu à l'étude des propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'oxydation de deux alcools à savoir le méthanol et le propan-1-ol.

Nous terminerons notre étude par une conclusion générale et des perspectives d'étude.

Chapitre I

Etudes bibliographiques

Dans ce chapitre nous donnerons des généralités sur les oxydes de nickel, et le substrat de titane sur lequel on a déposé les couches minces de NiO, ainsi que les caractéristiques du méthanol et propan-1-ol.

I.1.Généralités sur l'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel connu sous le nom de bunsénite à l'état naturel est un matériau de transition et antiferromagnétique [9]. Il se caractérise par une grande stabilité chimique [10] et thermodynamique [11], très résistant à l'oxydation [10].

I.1.1.Les propriétés de NiO

I.1.1.1.Propriétés structurales

L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique de type NaCl (rocksalt) représentée dans la **figure I-1**[5]. Elle possède une maille élémentaire avec des paramètres $a = 4.117\text{\AA}$ [12] séparés par un angle de 90° . Elle appartient au groupe spatial $Fm3m$ [13], dans lesquels les atomes de nickel sont dans une coordination octaédrique avec six atomes d'oxygène, avec une densité volumique de 6.67g/cm^3 [14].

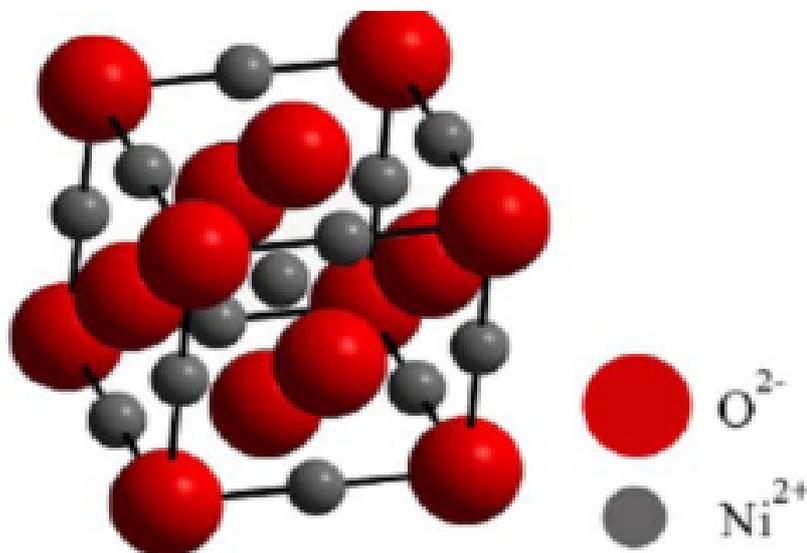


Figure (I-1): Structure cristallographique d'oxyde de nickel.

I.1.1.2. Propriétés électroniques

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bande, selon les valeurs des bandes interdites, l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur ou métal. L'oxyde de nickel parmi les métaux de transition qui forment une famille importante par leurs applications. La sous couche d pouvant contenir n total de 10 électrons et sa largeur étant de l'ordre de 5eV [15].

I.1.1.3. Propriétés électriques

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur type p, extrinsèque [16], ayant une faible conductivité type p d'après le mode de préparation. La conductivité varie entre $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 500K et $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 30 K [17]. Le tableau (I-1) représente quelques propriétés électroniques de cet oxyde.

Tableau (I-1) : Quelques propriétés électriques de NiO.

Conductivité σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	0.1-1 [16], ≤ 10 [18]
Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.1-1 [19]
Densités électroniques N (cm^{-2})	10^{18} - 10^{19} [19]
Energie de bande interdite E_g (eV)	3.5-4 [11]
Constante diélectrique	11.9 [11]

I.1.1.4. Propriétés optiques

L'oxyde de nickel 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) [20]. L'oxyde de nickel sous la forme massive a un indice de réfraction égal à 2.33 [11] et une transmittance de 40%-80%.

I.1.1.5. Propriétés physicochimiques

Les propriétés physicochimiques de l'oxyde de nickel sont représentées dans le tableau (I-2).

Tableau (I-2) : Quelques propriétés générales de NiO.

Numéro atomique moyen	18 [21]
Masse atomique moyen (g)	27.35 [21]
Masse molaire (g/mol)	74.69 [14]
Point d'ébullition (°C)	>2000[22]
Solubilité dans l'eau (mg/L)	1.1 à 20°C, insoluble [14]
Point de fusion (°C)	1990[11], 1960[23]
Enthalpie de formation à 298k	-240KJ/mole d'atome
Entropie S⁰ (KJ⁻¹.mol⁻¹)	38.00 [23]
Densité	6.67-6.72 [24]

I.1.2. Couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé " substrat ". Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat [25].

I.1.2.1. Etape de formation et croissance d'une couche mince

La formation d'une couche mince passe toujours par trois étapes qui peuvent être séparées les unes des autres ou complètement superposées selon le processus suivi [26];

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer : elles peuvent provenir de sources différentes ; solide, liquide ou vapeur
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat : c'est la partie cruciale d'un dépôt, parce que la manière de transport détermine la qualité de la couche (film).
- Dépôt et croissance de la couche sur le substrat: l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans le processus du dépôt et essentiellement dans l'orientation de la structure de la couche.

L'obtention de propriétés optimales des couches minces impose de conférer une structure texturée aux couches. Pour réussir une telle croissance, nous devons prendre en compte certains paramètres dont [27] :

- Technique de dépôt
- Accord de maille entre film et substrat
- Qualité de substrat

- Température de dépôt
- Vitesse de dépôt
- Composition chimique

I.1.3. Le substrat

Le Titane (Ti) est le 10^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre. C'est un métal de transition léger et de numéro atomique 22, d'un aspect blanc métallique et qui résiste à la corrosion.

Le Titane peut exister sous deux formes cristallines qui se différencient par la nature du réseau cristallin avec transformation réversible à 882°C. Le Titane peut cristalliser dans le système Hexagonal Compact (HC); c'est le Titane alpha (Ti α) qui constitue la forme la plus stable à température ordinaire. Il peut également cristalliser dans le système cubique centré (CC); c'est le Titane bêta (Ti β) qui existe aux températures élevées jusqu'au point de fusion. Les formes α et β constituent deux variétés allotropiques. β étant plus léger que α . [28]

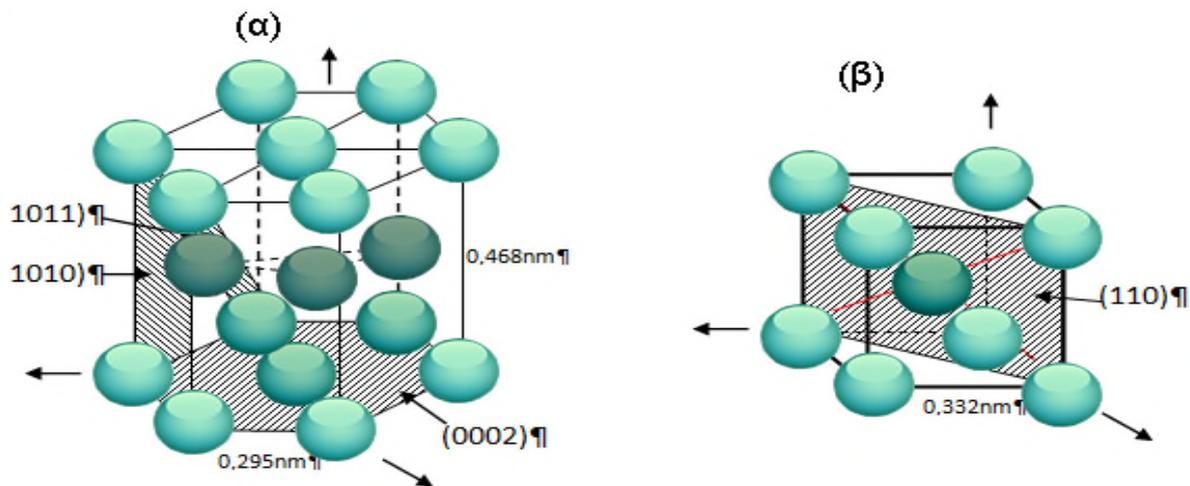


Figure (I.3) structure cristalline hexagonale compacte (forme α) et cubique centrée (forme β).

I.1.3. 1. Propriétés du titane

Quelques propriétés générales du titane sont regroupées dans le tableau I.3

Tableau (I-3) Quelques propriétés physicochimiques du titane. [28]

Point de fusion	1660 ± 10°C
Densité	4.51
Conductivité thermique	0.0407 cal /cm s°Cà20°C
Potentiel d'électrode normal	-1.75V

I.1.4. Techniques d'élaboration de NiO

La synthèse des couches minces de NiO pourrait être réalisée à partir de nombreuses techniques d'élaboration.

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD [4] (chemical vapor deposition), les procédés sol-gel [29], procédés pyrosols [30]. Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). Dans le domaine des films minces magnétiques, il nous faut maîtriser des dépôts ayant des épaisseurs de quelques angströms, et ceci est beaucoup plus facile à réaliser avec les méthodes physiques. Nous donnons les trois techniques utilisées actuellement dans le domaine, à savoir, la pulvérisation cathodique [3], l'épitaixie par jets moléculaires, et l'ablation laser [31]. Parmi les méthodes chimiques, nous noterons que les méthodes d'électrochimie donnent également de très bons résultats.

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 NiO.

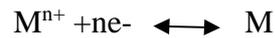
I.1.4.1. La méthode de déposition électrochimique

L'électrodéposition des métaux est la réduction des ions métalliques présente en solution, en vue de l'obtention des dépôts.

➤ Principe

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés : esthétique, magnétique, et/ou électrique [5].

L'électrodéposition est une réaction d'oxydation qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans le quel baignent les ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou partir des espèces dans lesquelles cet élément est un nombre d'oxydation n, la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M \cdot I \cdot t / nF$$

Où

I : est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal.

F : est le Faraday.

La vitesse de déposition peut être déduire par l'expression précédente ; ainsi si on appelle ε l'épaisseur de métal déposé pendant un temps t, la vitesse aura la forme $v = \varepsilon/t$. La masse m peut être en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \dots\dots\dots (1)$$

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ion ou à or $m = M \cdot I \cdot S \cdot t / n \cdot F = M \cdot i \cdot S \cdot t / nF \dots\dots\dots (2)$

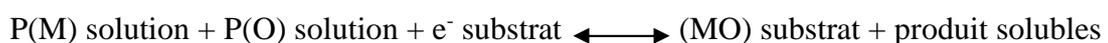
De (1) et (2) on déduit :

$$v = \varepsilon/t = M \cdot i / n \cdot F \cdot \rho$$

Où i : la densité de courant [32].

I.1.4.2.L'électrodéposition des oxydes :

Le mécanisme de l'électrodéposition de l'oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par l'électrodéposition cathodique peut être donnée comme suit :



Avec :

P(M) : précurseur de métal.

P(O) : précurseur de l'oxygène.

Ces derniers doivent être dissous dans une solution.

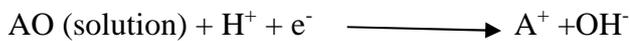
Le mécanisme d'électrodéposition cathodique d'oxyde peut être divisé en deux catégories différentes :

- le premier cas ; le précurseur du couple oxydoréducteur est l'espèce du métal, comme c'est illustré dans la réaction suivante :



Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe.

- Dans le deuxième cas ; le précurseur d'oxydoréduction est l'oxygène(AO).



Le précurseur utilise peut être les ions nitrates(NO₃), l'oxygène (O₂), ou le peroxyde d'hydrogène(H₂O₂) [33].

I.1.4.3. Les avantages et les inconvénients de l'électrodéposition :

L'électrodéposition est une méthode qui peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt. Cette méthode de synthèse est souvent utilisée car elle présente plusieurs avantages : faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre. Les dépôts réalisés présentent un faible taux de porosité, des tailles de grains de 10 nm peuvent être obtenues en présence d'additifs. Il est aussi possible d'obtenir des revêtements présentant une texture plus ou moins marquée [6].

I.1.5. Application de NiO

L'oxyde de nickel possède un ensemble des propriétés (magnétiques, optiques, électriques et chimiques) qui permettent d'utiliser dans divers application telles que :

Film pour les dispositifs électrochromique [1], catalyseur [2], Cathode à pile [34], sonde à gaz [34]. Des électrodes transparentes dans les dispositifs optoélectroniques(diode organique émettant de la lumière OLED)[35], les fenêtres intelligentes et les cellules solaires à base d'hétérojonction, capteurs de gaz, électrodes pour lithiumion batteries et piles à combustible [36-37], et électrochimique super condensateurs [38,39].

I.2. Généralités sur les éléments à analyser : méthanol, propan-1-ol

I.2.1. Caractéristique de méthanol

Le méthanol est un liquide transparent non explosif et peu polluant. Le méthanol est tés toxique par ingestion et par forte inhalation [40].

Les propriétés physicochimiques de méthanol sont représentées dans le tableau (I-4).

Tableau (I-4) : Quelques propriétés physicochimiques de méthanol.

Formule brute	CH₄O
Formule brute structurée	CH ₃ OH
Masse molaire	32.04g/mol
Densité	0.79
pH	-
Forme	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	Caractéristique
Point de fusion	-98°C
Point d'ébullition	64.5°C (1013hPa)
Pression de vapeur	128 hPa (20°C)
Limite d'explosion	5.5-36.5 vol%
Point d'éclair	11°C (couple fermée)
Température d'inflammation	455°C (DIN 51794)
Solubilité dans l'eau	Soluble à 20°C
Viscosité dynamique	0.597 mPa*s (20°C)

I.2.2. Caractéristique de propan-1-ol

Le propan-1-ol est un liquide mobile, incolore et dont l'odeur rappelle celle de l'éthanol.

Il possède les propriétés générales des alcools primaires. Il peut réagir violemment avec les oxydants puissants (incendie, explosion) et avec les acides forts [41,42,43,44,45,46,47].

Les propriétés physicochimiques de propan-1-ol sont représentées dans le tableau (I-5).

Tableau (I-5) : Quelques propriétés physicochimiques de propan-1-ol.

Formule brute	C₃H₇O
Formule brute structurée	C₃H₆OH
Masse molaire	60,10
Etat Physique	Liquide
Densité	0,803
Densité gaz / vapeur	2,1
Pression de vapeur	1,94 kPa à 20 °C
Point de fusion	-126,5 °C
Point d'ébullition	97,1 °C
Indice d'évaporation	1
Point d'éclair	15 °C (coupelle fermée) 22 °C (coupelle ouverte)
Température d'auto-inflammation	371 à 412 °C

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 [48].

I.3.2. Qualités d'un capteur

Les qualités d'un capteur par rapport à la grandeur mesurée et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant leur résolution, leur fidélité, leur sensibilité et leur sélectivité [49] :

❖ 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.

Chapitre II

Conditions et méthodes expérimentales

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisées pour l'étude, l'élaboration et la caractérisation des dépôts d'oxyde de nickel, obtenus par voie électrochimique à température T (65°C).

II.1. Conditions expérimentales

II.1.1. Cellule électrochimique

L'électrodéposition de NiO est réalisée dans une cellule électrochimique 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).

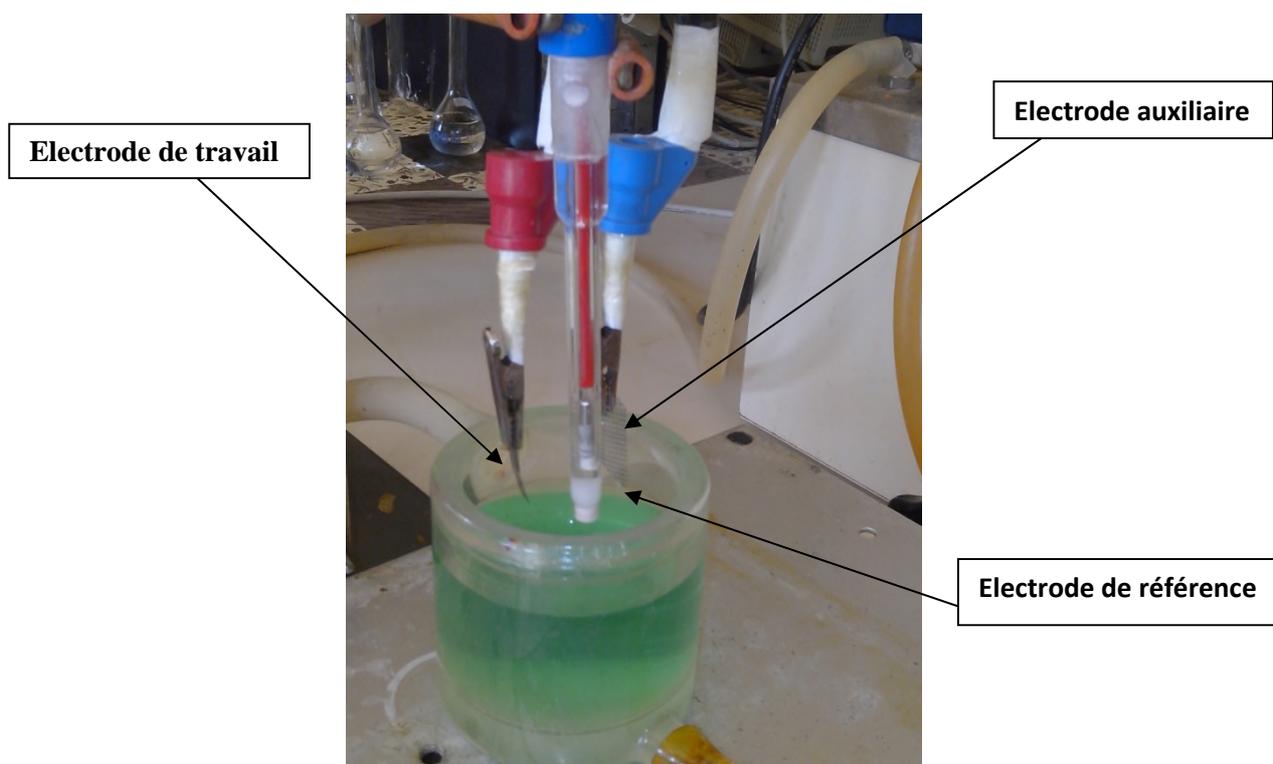


Figure II.1. Cellule électrochimique.

II.1.2. Electrodes

- **Electrode de référence** : la plupart des valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS; $E = 0.242\text{ V}$)

/ENH à 25°C), L'électrode de référence est placée proche de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique. [50]

- **Electrode auxiliaire** : ce type d'électrode utilisée tout au long des essais électrochimiques est une file de platine. La file de platine est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique.
- **Electrode de travail** : l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane carrée de titane, avec une surface de 2 cm².

Notre électrode de travail, doit subir un traitement préalable avant d'être introduite dans l'électrolyte. Ainsi, avant chaque synthèse électrochimique on décape notre électrode avec du papier abrasif (p1200) puis on rince avec de l'eau distillée. [51]

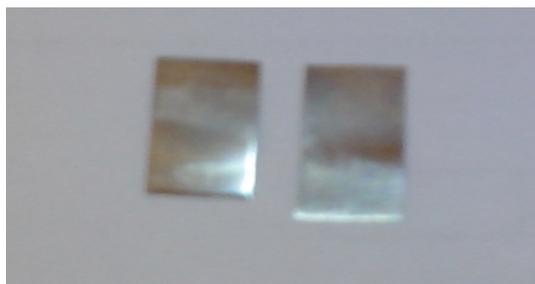


Figure II.2. Les plaques de titane.

II.1.3. Préparation des solutions :

II.1.3.1. Milieu d'électrodéposition de NiO

L'électrodéposition des couches minces d'oxyde de nickel sur le substrat de titane est réalisée dans une solution aqueuse contenant 5.10⁻³M de nitrate de nickel (Ni(NO₃)₂) et 0.1M de nitrate de potassium (KNO₃).

II.1.3.2. Milieu de détection

II.1.3.2.1 Solution du test d'oxydation de méthanol

Les tests d'oxydation de méthanol sont réalisés dans un milieu basique contenant 0.03M de méthanol (CH₃OH) et 1M d'hydroxyde de sodium (NaOH).

II.1.3.2.2 Solution du test d'oxydation de propan-1-ol

Les tests d'oxydation de propan-1-ol sont réalisés dans un milieu basique contenant 0.03M de propan-1-ol (C_3H_7OH) et 1M d'hydroxyde de sodium (NaOH).

II. 2. Appareillage et montage électrochimique :

Le dispositif expérimental utilisé pour les dépôts électrochimiques, consiste en une cellule électrochimique, à trois électrodes : l'électrode de référence (ER) au calomel saturé ECS, une contre électrode (CE) en platine et une électrode de travail (ET). Elles sont reliées à un Potentiostat-Galvanostat (PGP 201) avec des pinces métalliques et des fils électriques, le tout est piloté par un ordinateur grâce au logiciel «Volta master ». Ce dernier 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.



Figure II.3. Montage global de l'installation.

Il permet d'utiliser différentes méthodes de déposition :

II.3.Méthodes électrochimiques utilisées

II.3.1. 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. [52]

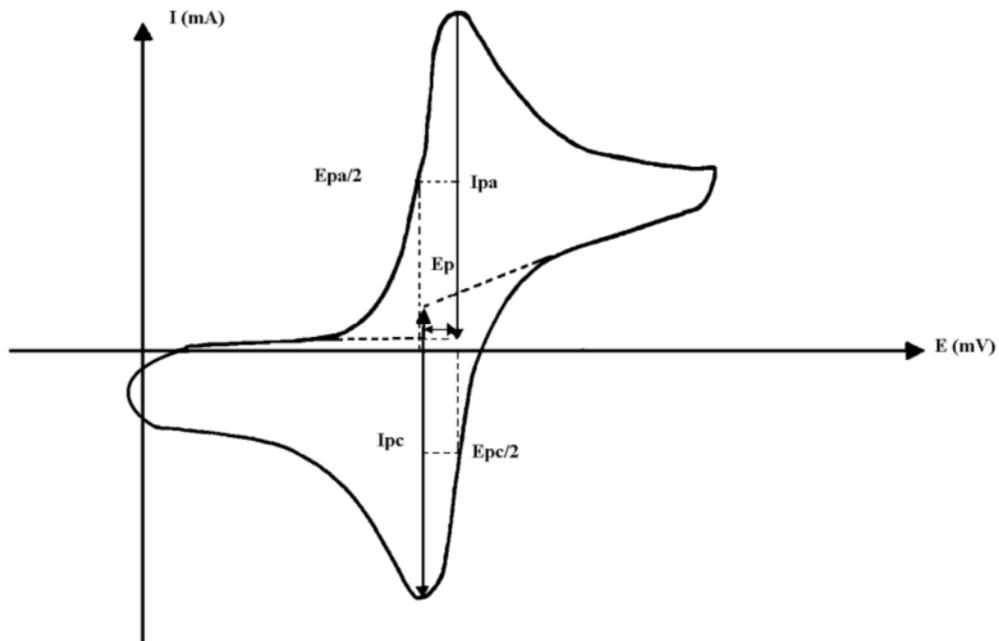


Figure II.4 : l'allure générale de la courbe voltampérométrique.

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

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

$E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

E_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

II.3.2. Chronoampérométrie :

Cette méthode consiste en la mesure de l'évolution du courant traversant le système en fonction du temps de dépôt lorsqu'une différence de potentiel (ddp) est appliquée aux bornes d'un système électrochimique. Cette méthode est aussi appelée méthode potentiostatique.

Le schéma théorique (figure II. 4) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

- Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former

les germes.

- Zone II: Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.
- Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé [53,54].

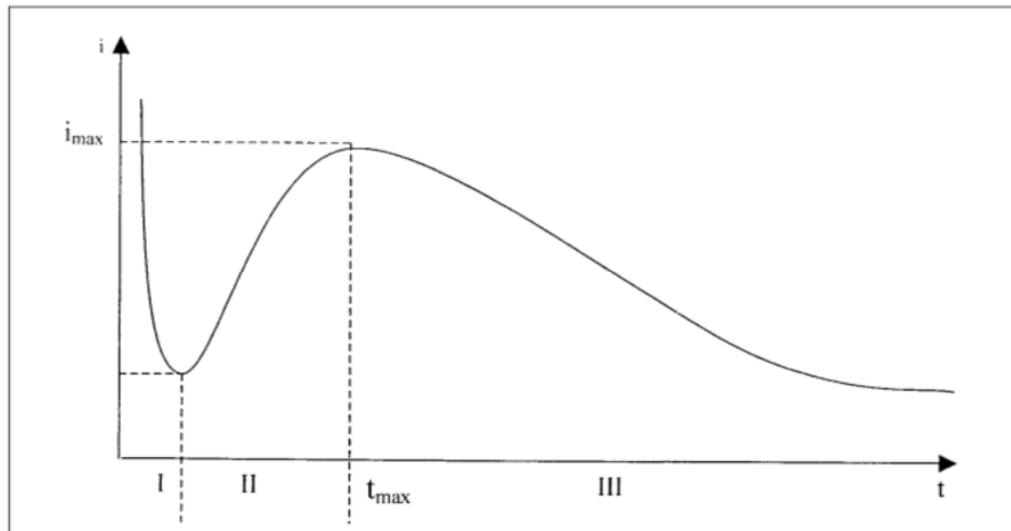


Figure II.5. Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle

II.4. Méthodes de caractérisation des couches minces de l'oxyde de

II.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe :

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer des détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie

primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique [55].

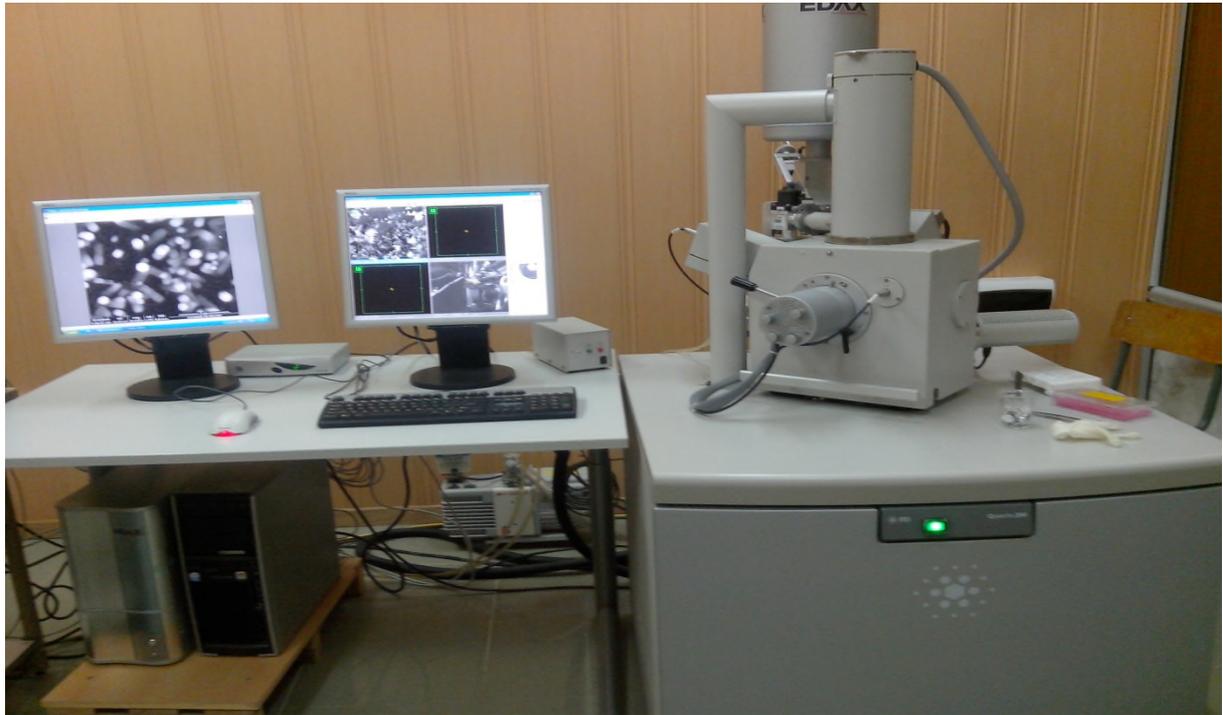


Figure II.6. Microscope électronique à balayage(MEB).

Chapitre III

**Présentation et discussion
des résultats expérimentaux**

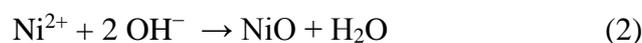
Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus concernant l'élaboration de l'oxyde de nickel sur le titane par voie électrochimique à partir d'un électrolyte contenant : $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) et 0.1M nitrate de potassium (KNO_3) en utilisant différentes techniques électrochimiques comme la chronoampérométrie et la voltampérométrie cyclique.

Le mécanisme de formation de NiO par voie électrochimique en milieu nitrate est connu pour être initié par la réduction des ions nitrate, qui produit des ions hydroxyde, suivie de la précipitation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. La conversion de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en NiO est obtenue par déshydratation. La séquence du dépôt de NiO peut être résumée par les équations suivantes [56] :

1. la réduction des nitrates :



2. formation de l'oxyde :



La réaction (1) génère les ions hydroxydes et par conséquent elle provoque une augmentation du pH local à la cathode. Les ions et les complexes métalliques s'hydrolysent par la base électro générée (OH^-) pour former des dépôts d'hydroxydes, oxydes ou peroxydes métalliques sur les sites cathodiques du substrat. La réaction (2) a un rôle principal de baisser le pH local à la cathode et sa présence favorise la réaction (1) et lui permet de continuer à une vitesse élevée. Et par la suite formation de l'oxyde.

La caractérisation des couches minces d'oxydes de nickel obtenues a été réalisée, par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Après l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxydes obtenus, l'activité électrocatalytique de ces couches a été testée vis-à-vis de l'oxydation du méthanol et propan-1-ol.

III.1. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel par voltampérométrie cyclique :

Pour déterminer le potentiel de formation de l'oxyde de nickel, nous avons effectué une caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique.

Le Voltamperogramme cyclique (**Figure III-1**) réalisé sur un substrat en titane, montre l'existence d'un courant significatif à partir de -0.6V/ECS . Au-delà d'un potentiel de -0.75V/ECS , on observe une augmentation de la densité du courant qui correspond à la réduction du nitrate et la formation de NiO. Ceci nous indique que le NiO peut être déposé à des potentiels faibles. L'augmentation rapide de l'intensité pour les potentiels plus négatifs correspond à la réduction de l'eau.

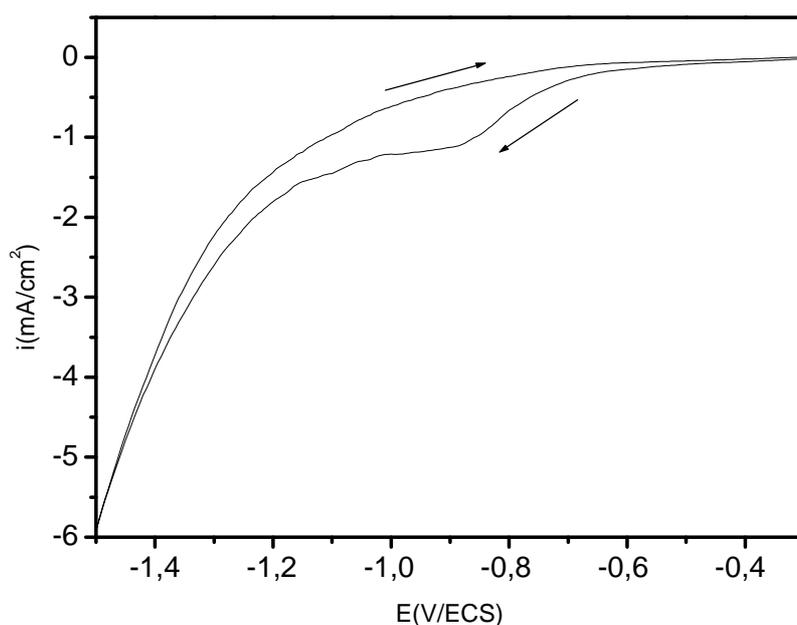


Figure III.1: Courbe voltampérométrie cyclique réalisé sur Ti en milieu: $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 5\text{mM}$, $[\text{KNO}_3] = 0.1\text{M}$, $\text{pH} = 6.40$, $T = 65^\circ\text{C}$, $V_b = 8\text{mV/s}$.

On exploitant les résultats de la voltampérométrie (**figure III.1**) nous avons appliqué les potentiels de -0.75 , -0.8 , -0.85 , -0.9 , -0.95 et -1V/ECS qui correspondent à la formation des couches minces de NiO.

III.2. Elaboration du dépôt d'oxyde de nickel NiO sur l'électrode de titane par la méthode chronoampérométrique :

En exploitant les résultats de la voltampérométrie (**figure III.2**) nous avons appliqué le potentiel de $-0.8V/ECS$ qui correspond à la formation de NiO.

La réponse chronoampérométrie est représentée sur la (**figure III.2**) qui correspond à l'électrodéposition de l'oxyde de nickel NiO en milieu $5.10^{-3} M$ de nitrate de nickel et $0.1M$ de nitrate de potassium pendant un temps de 20min et à une température de $65^{\circ}C$.

L'allure de la courbe montre que le dépôt du film de NiO se fait en deux étapes :

Au début, la densité du courant augmente brutalement cela correspond à la charge de la double couche pour atteindre une valeur limite de $-0.125 mA/cm^2$, qui correspond au stade de germination. Dans la seconde étape le courant varie très peu ceci est dû au recouvrement progressif du substrat de titane par le NiO, on peut donc conclure qu'au fur et à mesure que le temps passe l'électrode de titane se recouvre entièrement par l'oxyde de nickel NiO. Les films de NiO obtenus à $t = 20min$ avec le potentiel de $-0.8V/ECS$ sont uniformes et adhérents.

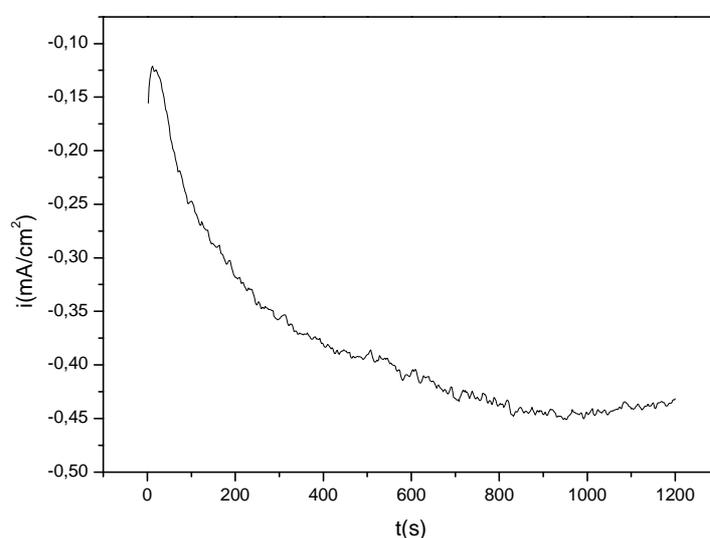


Figure III.2. Chronoampérométrie d'électrodéposition de l'oxyde de nickel (NiO) sur Ti dans $[Ni(NO_3)_2]=5mM$, $[KNO_3]=0.1M$, à $E= -0.8V/ECS$, $t_{dépôt}=20min$, $pH=6.40$ et $T=65^{\circ}C$

III.3. Caractérisation des dépôts : influence du potentiel de dépôt

III.3.1 Caractérisation morphologique

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

Les **Figures III.3 (a, b, c)** présentent les images MEB à différents grossissements du dépôt d'oxyde de nickel sur le substrat de titane obtenu à partir d'une solution composée de 5mM de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) et 0.1M de nitrate de potassium.

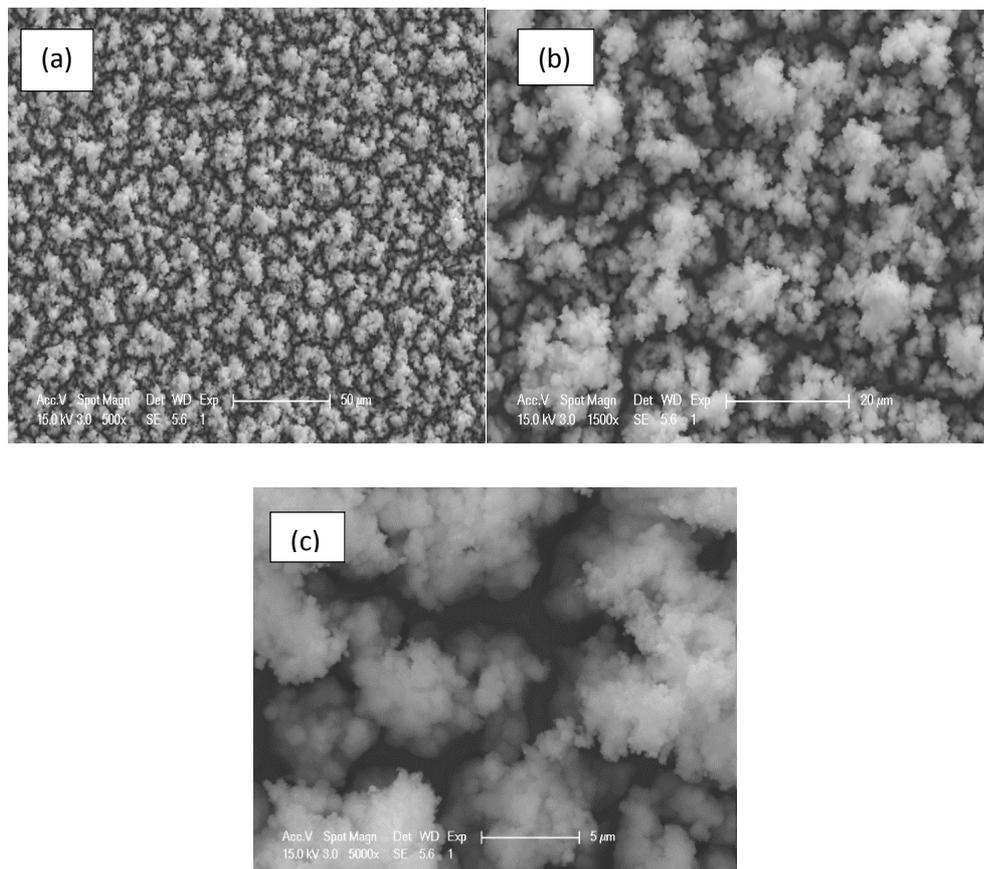


Figure III.3. (a, b et c) images de MEB d'un dépôt de NiO obtenu à -0.8V durant 20 min.

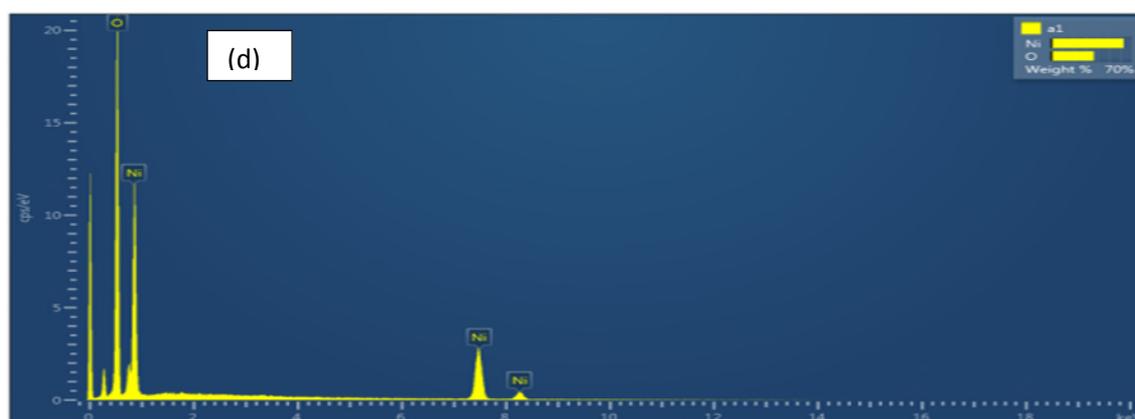


Figure III.3. (d) spectre EDS d'un dépôt de NiO obtenu à -0.8V durant 20 min.

On observe un taux de recouvrement total de la surface, le dépôt est sous forme de grains, compacte et dense. L'analyse EDS (**Figures III.3 (d)**), montre deux pics relatifs au nickel et oxygène, signe que le dépôt obtenue est composé de nickel et de l'oxygène.

III.4. Optimisation des paramètres de déposition du film de NiO pour l'application à l'oxydation du méthanol :

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

III.4.1 Influence du temps et de potentiel de dépôt :

Les courbes de la **figure III. 4(a, b, c, d, e et f)** montrent que le temps d'électrodéposition de NiO à une grande influence sur la qualité du film ainsi sur son activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du méthanol. En effet pour des temps allant de 5min à 25min, les courbes de l'oxydation du méthanol illustrées sur les **figures III.4 (a, b, c, d, e et f)** montrent que la meilleure réponse électrocatalytique pour chaque potentiel (-0.75, -0.8, -0.85,- 0.9, - 0.95, -1V/ECS) est obtenue pour des temps de dépôts successifs de (25min, 20min, 15min, 10min, 10 min) avec des intensités de courant plus importantes.

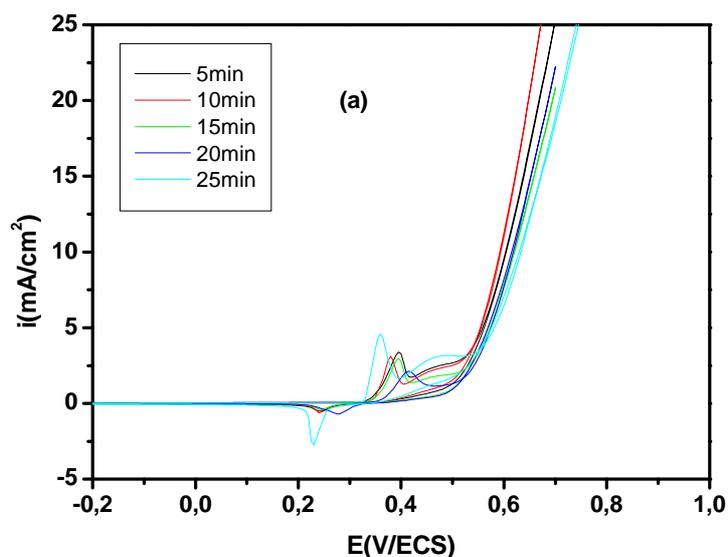


Figure III-4(a) : Voltamperogramme cyclique de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à $[E = -0.75\text{V}, T = 65^\circ\text{C}]$ et à différents temps d'électrodéposition, $V_b = 500\text{mV/min}$.

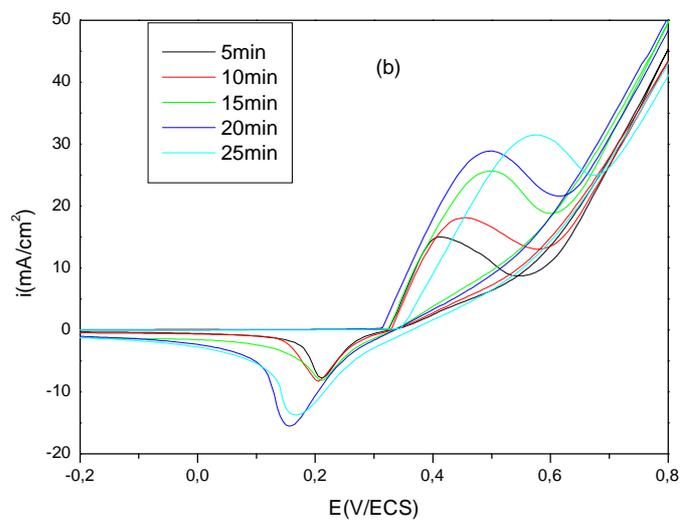


Figure III-4(b) : Voltamperogramme cyclique de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à $[E = -0.8\text{V}, T = 65^\circ\text{C}]$ et à différents temps d'électrodéposition, $V_b = 500\text{mV/min}$.

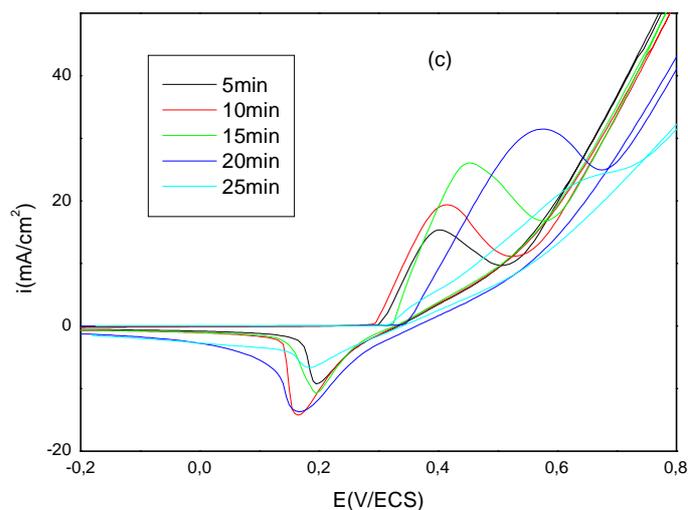


Figure III-4(c) : Voltamperogramme cyclique de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à $[E = -0.85V = 65^{\circ}C]$ et à différents temps d'électrodéposition, $V_b = 500mV/min$.

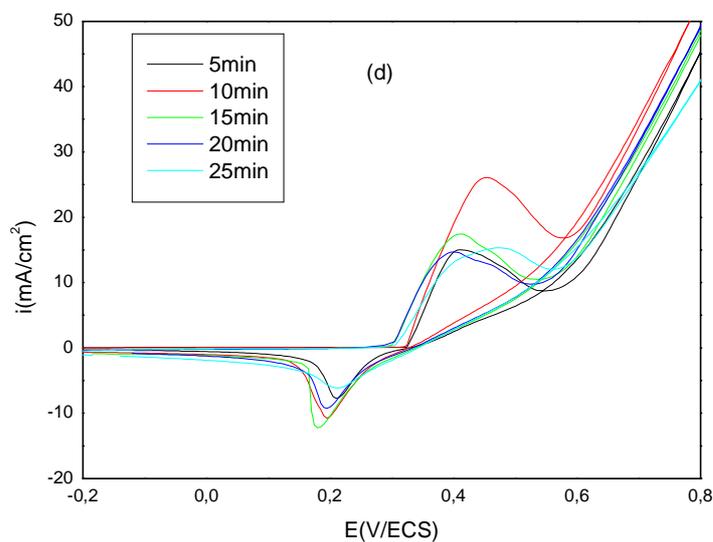


Figure III -4(d) : Voltamperogramme cyclique de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à $[E = -0.9V, T = 65^{\circ}C]$ et à différents temps d'électrodéposition, $V_b = 500mV/min$.

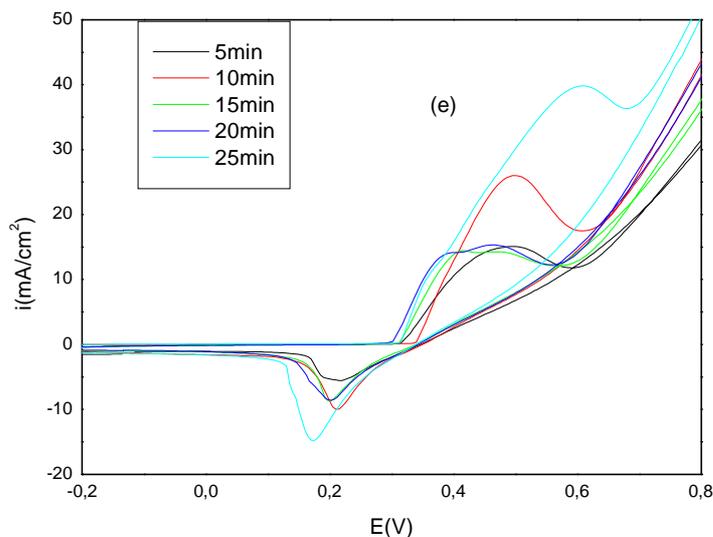


Figure III -4(e) : Voltamperogramme cyclique de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à $[E = -0.95$ V, $T = 65^\circ\text{C}]$ et à différents temps d'électrodéposition, $V_b = 500$ mV/min.

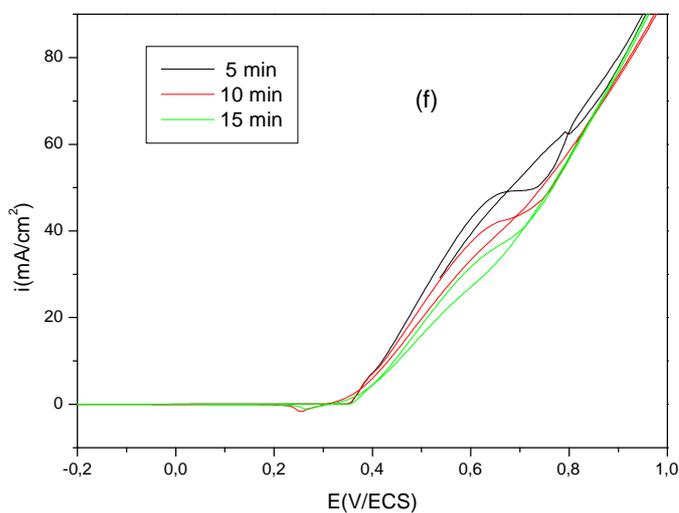


Figure III -4(f) : Voltamperogramme cyclique de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à $[E = -1$ V, $T = 65^\circ\text{C}]$ et à différents temps d'électrodéposition, $V_b = 500$ mV/min.

Les meilleures voltampérogrammes de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé par mode chronoampérométrique à différentes tensions sont regroupés dans la (**figure III-5**).

Pour un potentiel de -1V, l'intensité du courant est importante alors que le dépôt n'est pas stable et tend à tomber.

Nous remarquons que la meilleure densité de courant anodique de l'oxydation du méthanol a été obtenue avec le film NiO déposé à -0.8V et t=20min.

Pour les films déposés à des potentiels supérieurs à -0.8V, leur réactivité vis-à-vis de l'oxydation du méthanol est faible, quant aux valeurs inférieures à -0.8V, notamment à -0.75V, le dépôt ne recouvre pas toute la surface de l'électrode de titane.

Pour cela, cette valeur de potentiel de dépôt de -0.8V sera maintenue pour la suite de notre travail.

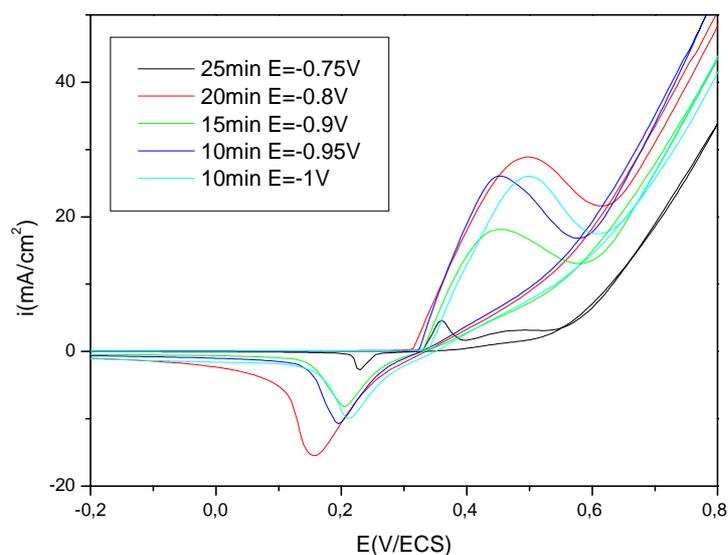


Figure III-5 : Voltampérogramme cyclique de l'oxydation du méthanol sur le film NiO/Ti déposé à différents temps et potentiels [(E=-0.8V à 20min), (E=-0.85V, 15min), (E=-0.9V, 10min), (E=-0.95V, 10min)].

III.4.2 Influence de la température

D'après la littérature [57], les meilleurs dépôts des couches minces d'oxydes de nickel sont obtenus à des températures allant de 50°C à 70°C.

Dans notre étude, nous avons élaboré des films de NiO à différentes températures telles que, 50°C, 55°C et 65°C.

Le suivi des tests d'oxydation du méthanol sur les films de NiO pour les températures citées ci-dessus sont illustrés sur la (**figure III.6**).

Nous constatons que dans les trois cas, les couches minces de NiO exhibent une activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du méthanol. La meilleure température est 65°C, ainsi cette valeur est prise comme température optimale pour le reste de notre travail.

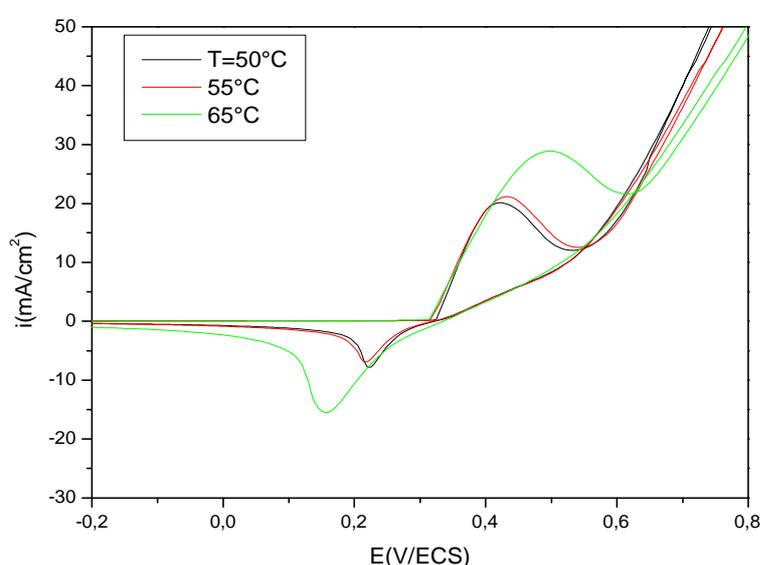


Figure.6. Voltamperogramme cyclique d'oxydation du méthanol à 0.03M sur NiO/Ti déposé à [t=20min, E=-0.8V] obtenu à différentes température élaboré dans [Ni(NO₃)₂]=5mM, [KNO₃]=0.1M, pH=6.40, V_b=500mV/min.

III.5. Etude du comportement électrocatalytique des couches minces NiO/Ti vis-à-vis de l'oxydation des alcools :

Les électrodes de NiO/Ti ainsi ont été systématiquement testées vis-à-vis de l'oxydation de deux alcools à savoir le méthanol et le propan-1-ol en milieu NaOH conformément aux travaux de la littérature [58]. Les résultats obtenus montrent une meilleure réponse électrocatalytique du film d'oxyde de nickel NiO/Ti déposé par chronoampérométrie dans les conditions fixées telles que E=-0.8V/ECS, t=20min et à T=65°C (**Figure III.7**)

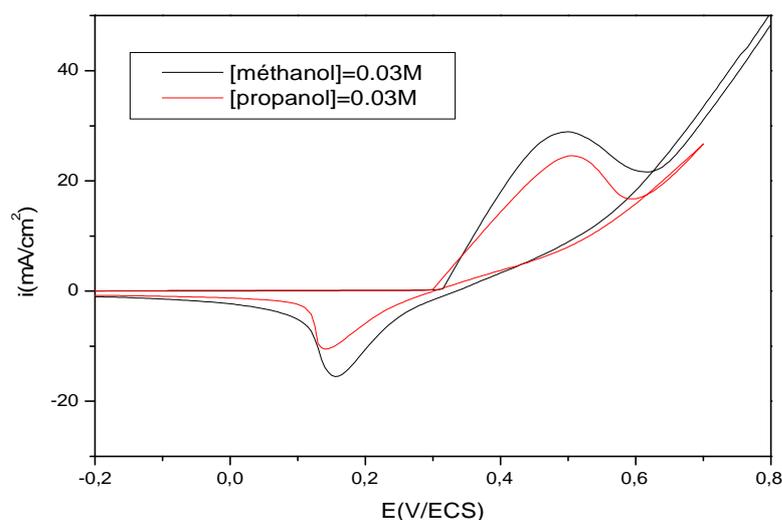


Figure III.7. Etude comparative de l'oxydation des deux alcools à une concentration de 0.03M, pH=6.4, T=65°C, t=20min à une vitesse de 500mV/min sur Ti.

III.5.1. Etude du comportement électrocatalytique de l'oxyde de nickel vis-à-vis de l'oxydation de méthanol :

III.5.1.1. Effet de la concentration de méthanol

L'effet de la concentration de méthanol sur les réponses voltampérométriques des films NiO/Ti a été étudié.

Les résultats obtenus à partir de la (**figure III.8(a)**) montrent que le courant des pics d'oxydation du méthanol augmente avec l'augmentation de sa concentration de 0.01M à 0.06M.

Nous avons tracé les variations des courants des pics d'oxydation du méthanol en fonction de la concentration ce qui nous donne une droite linéaire avec un coefficient de corrélation égale à 0.99147 et une pente de 253.15789, voir la (**figure III.8(b)**), indiquant ainsi que le courant d'oxydation est proportionnel à la concentration de méthanol.

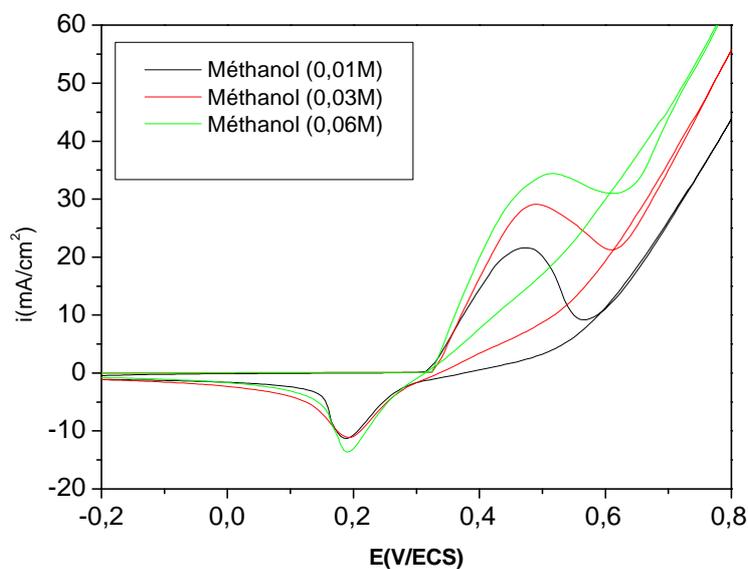


Figure III.8(a). Voltamperogramme cyclique d'oxydation du méthanol à différentes concentrations sur NiO/Ti élaboré dans $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]=5\text{mM}$, $[\text{KNO}_3]=0.1\text{M}$ à $E=-0.8\text{V/ECS}$, $t_{\text{dépôt}}=20\text{min}$ et $T=65^\circ\text{C}$ sur une électrode en titane.

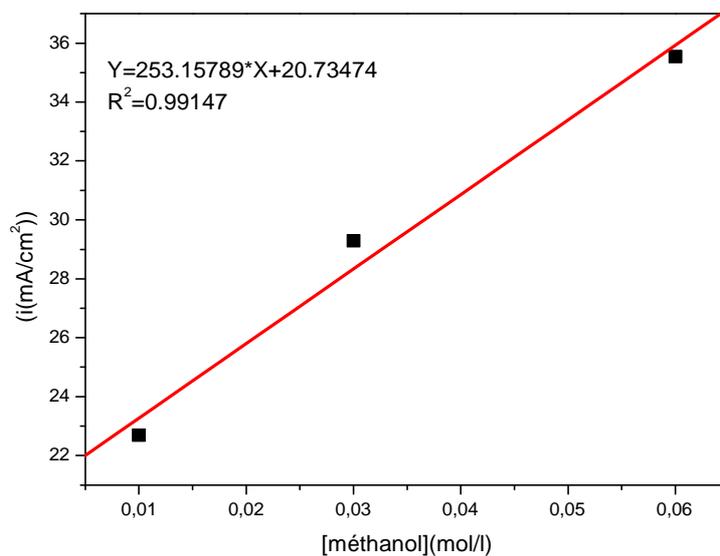


Figure III.8(b) Courbe des courants des pics d'oxydation du méthanol sur NiO/Ti élaboré dans $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]=5\text{mM}$, $[\text{KNO}_3]=0.1\text{M}$, $\text{pH}=6.40$, $t_{\text{dépôt}}=20\text{min}$ et $T=65^\circ\text{C}$ sur une électrode en titane, $E=-0.8\text{V/ECS}$ en fonction des concentrations.

III.5.1.2. Etude du comportement électrocatalytique des couches minces NiO/Ti vis-à-vis de méthanol :

Le comportement électrocatalytique des couches minces de NiO déposées sur le titane par chronoampérométrie dans les conditions fixées telles que $E_{\text{dépôt}} = -0.8\text{V/ECS}$, $t = 20\text{min}$ et $T = 65^\circ\text{C}$ a été étudié vis-à-vis de l'oxydation du méthanol dans une solution de NaOH (1M).

En milieu NaOH seul, la figure **(figure III.9(a))** on remarque l'existence de deux pics, l'un anodique aux environs de 0.4 V et l'autre cathodique aux environs 0.25 V, L'existence de ce couple d'oxydoréduction ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$) joue probablement le rôle de médiateur dans la réaction d'oxydation du méthanol.

En présence de méthanol, nous observons une importante augmentation du courant anodique sur les courbes de voltampérométrie cyclique, due à l'oxydation électrocatalytique du méthanol sur l'électrode de NiO/Ti, contrairement à l'électrode de titane seule. Le résultat est montré sur la **(figure III.9(b))**.

Où on remarque que l'électrode de titane avec le film de NiO affiche un pic d'oxydation de méthanol qui commence aux alentours de 0.3V/ECS contrairement au milieu exempt de méthanol qui présente un pic très faible.

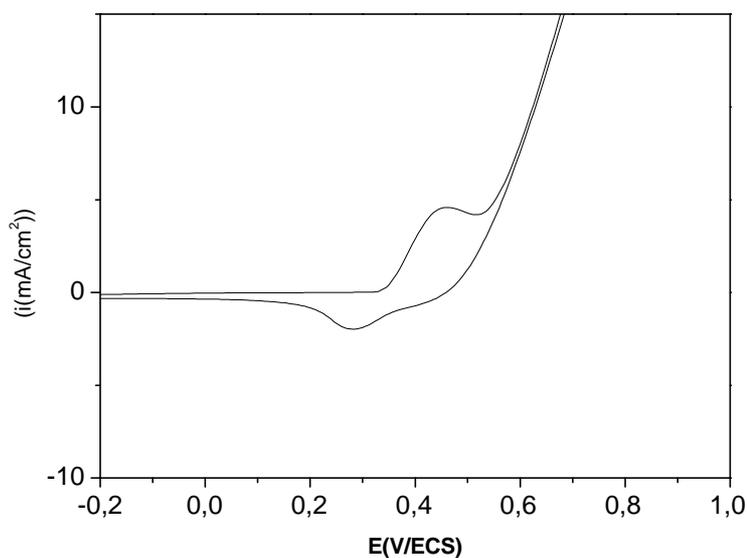


Figure III.9 (a) Voltamperogramme cyclique de l'oxydation de l'oxyde de nickel élaboré dans $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]=5\text{mM}$, $[\text{KNO}_3]=0.1\text{M}$ à $E= -0.8\text{V/ECS}$, $\text{pH}=6.40$ et $T=65^\circ\text{C}$ sur une électrode en titane dans le $[\text{NaOH}]=1\text{M}$

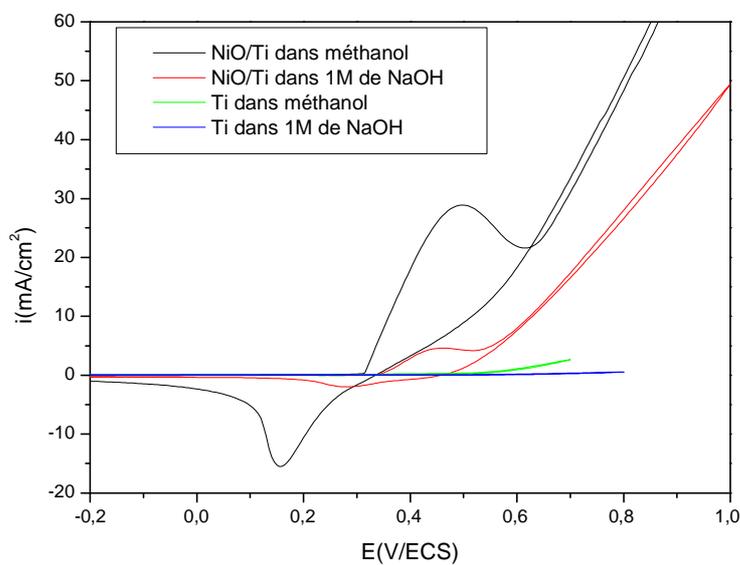


Figure III.9 (b) Voltamperogramme cyclique de l'oxydation de l'oxyde de nickel élaboré dans $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]=5\text{mM}$, $[\text{KNO}_3]=0.1\text{M}$ à $E= -0.8\text{V/ECS}$, $\text{pH}=6.40$ et $T=65^\circ\text{C}$ sur une électrode en titane dans le $[\text{NaOH}]=1\text{M}$ seul et dans le $[\text{NaOH}]=1\text{M} + [\text{Méth}]=0.03\text{mM}$.

III.5.1.3. Détection chronoampérométrique de méthanol

La chronoampérométrie comme les autres méthodes électrochimiques est employée pour avoir plus d'information sur le processus électrocatalytique. Nous observons sur la (**figure III.10**) l'évolution du courant en fonction du temps de l'électrode NiO/Ti, à différentes concentrations en méthanol, à des tensions imposés de 0.4 et 0.2 V correspondant respectivement à la réponse électrocatalytique de méthanol et au début d'oxydation du méthanol.

L'allure des courbes montre des paliers correspondants à l'oxydation de méthanol à la surface de l'électrode. Et une chute ou bout de 120s et ceux à toutes les concentrations. On remarque aussi une augmentation des paliers d'oxydation avec la concentration de méthanol.

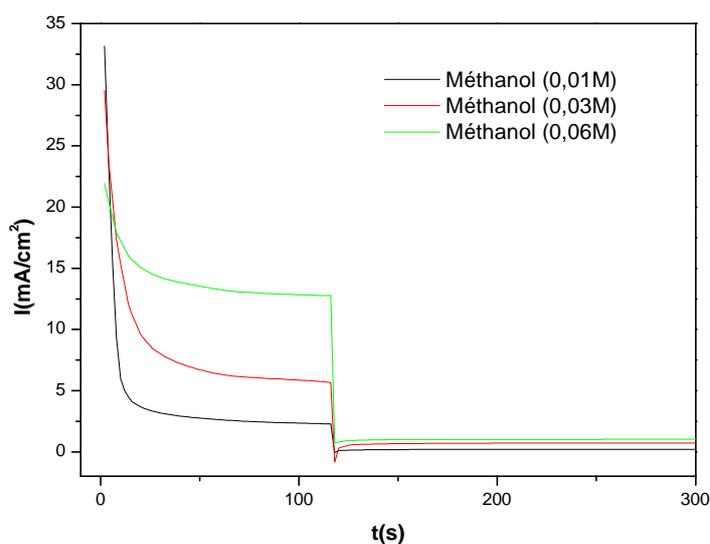


Figure III.10. Chronoampérométrie de l'oxydation du méthanol à différentes concentrations sur NiO/Ti élaboré dans $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 0,03\text{M}$, $[\text{KNO}_3] = 0,1\text{M}$, $\text{pH} = 6,4$, $t_{\text{dépôt}} = 20\text{min}$ et $T = 65^\circ\text{C}$ sur une électrode en titane, $E_{\text{dépôt}} = -0,8\text{V}$.

III.5.2. Etude du comportement électrocatalytique de l'oxyde de nickel vis-à-vis de l'oxydation du propan-1-ol :

III.5.2.1 Influence du temps sur la détection électrochimique du propan-1-ol :

Les films de NiO obtenus précédemment sur le titane au potentiel de -0.8V/ECS et à différents temps (5, 10, 15, 20, 25min) ont été testés vis-à-vis de l'oxydation du propan-1-ol.

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 du propan-1-ol augmente et leur potentiel se déplace vers des valeurs plus positives avec l'augmentation de temps d'électrodéposition.

A partir de la (**figure III.11**), nous pouvons conclure que pour un potentiel imposé de -0.8V/ECS , un temps de dépôt de 20min est suffisant pour avoir une meilleure détection du propan-1-ol.

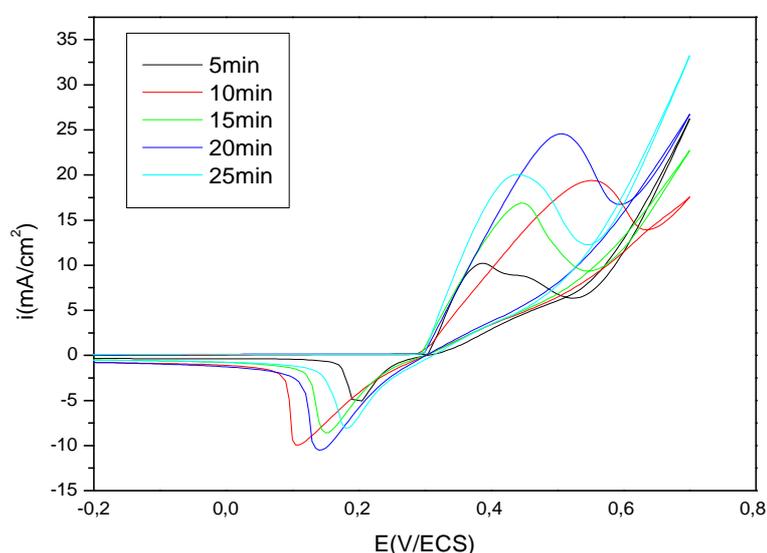


Figure III.11. Voltamperogramme cyclique de l'oxydation de propan-1-ol sur le film NiO/Ti déposé à $[E = -0.8\text{V}, T = 65^\circ\text{C}]$ et à différents temps d'électrodéposition, $V_b = 500\text{mV/min}$.

III.5.2.2 Comportement électrocatalytique de l'électrode NiO/Ti vis-à-vis du propan-1-ol :

Le comportement électrocatalytique du film NiO/Ti déposé par mode chronoampérométrie, dans les conditions fixées $E_{\text{dépôt}} = -0.8\text{V/ECS}$, $T=65^\circ\text{C}$, $t=20\text{min}$, a été étudié vis-à-vis de l'oxydation du propan-1-ol préparé dans une solution de $[\text{NaOH}] = 1\text{M}$. Les résultats montrent que l'électrode de titane est recouverte par le film NiO et exhibe un pic d'oxydation du propan-1-ol aux alentours de 0.5V/ECS (**figure III.12**), comparativement à l'électrode NiO/Ti dans NaOH et celle de Ti dans la solution du propan-1-ol qui ne présente aucune activité électrocatalytique.

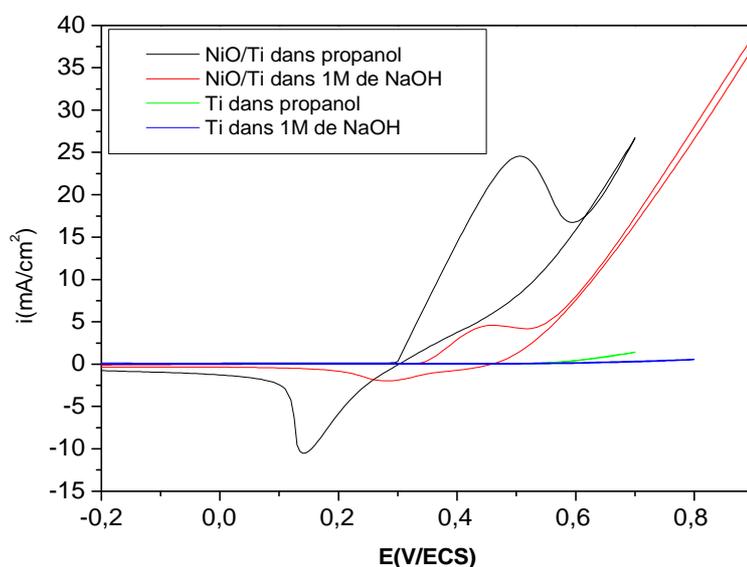


Figure III.12 Voltampérométrie cyclique de l'oxydation de l'oxyde de nickel élaboré 0.8V/ECS dans le $[\text{NaOH}] = 1\text{M}$ seul et dans le $[\text{NaOH}] = 1\text{M} + [\text{prop}] = 0.03\text{M}$.

III.5.2.3. Effet de la concentration du propan-1-ol :

L'effet de la concentration du propan-1-ol sur les réponses voltampérométriques des films NiO/Ti a été étudié. Les résultats obtenus montrent que le courant des pics d'oxydation croît avec la concentration du propan-1-ol (**figure III.13(a)**).

La (**figure III.13(b)**) montre que le courant catalytique varie linéairement avec la concentration de propan-1-ol avec un coefficient de corrélation de 0.99984 . Ces résultats sont similaires à ceux existant dans la littérature [57].

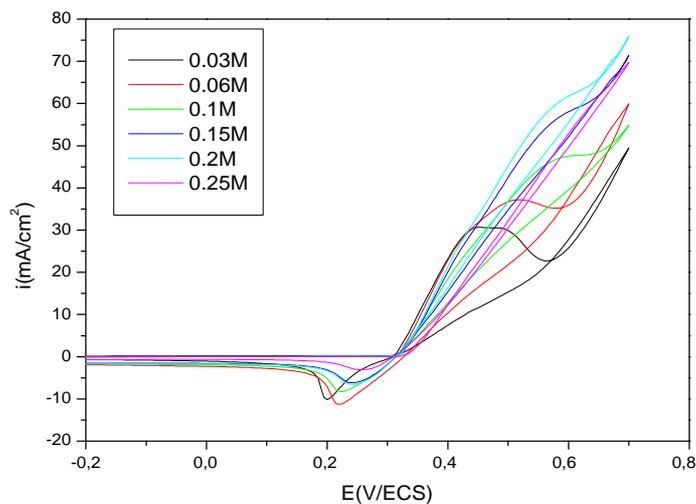


Figure III.13(a). Voltamperogramme cyclique d'oxydation du propan-1-ol à différentes concentrations sur NiO/Ti élaboré dans $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]=5\text{mM}$, $[\text{KNO}_3]=0.1\text{M}$, $\text{pH}=6.40$, $t_{\text{dépôt}}=20\text{min}$ et $T=65^\circ\text{C}$, $E= -0.8\text{mV/ECS}$.

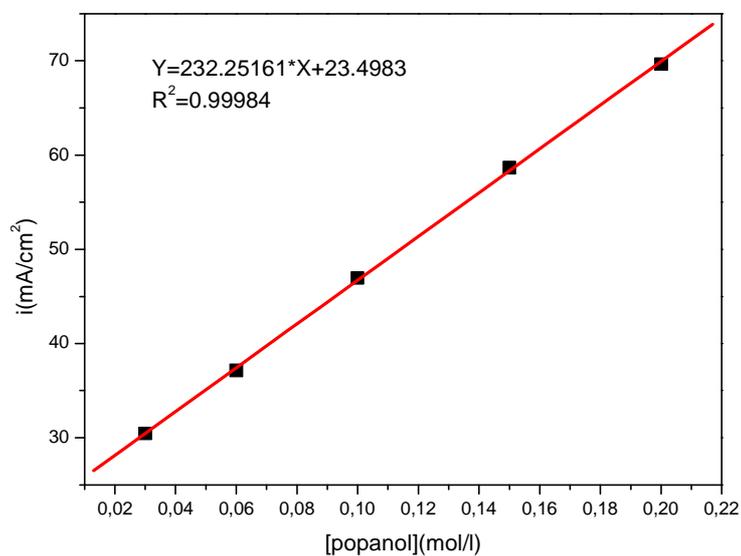


Figure III.13(b) Courbe des courants des pics d'oxydation du méthanol sur NiO/Ti élaboré dans $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]=5\text{mM}$, $[\text{KNO}_3]=0.1\text{M}$, $\text{pH}=6.40$, $t_{\text{dépôt}}=20\text{min}$ et $T=65^\circ\text{C}$, $E= -0.8\text{V/ECS}$ en fonction des concentrations.

III.5.2.4. Influence de la vitesse de balayage du propan-1-ol :

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique du film NiO/Ti vis-à-vis de l'oxydation du propan-1-ol a été étudié. Comme le montre la (**figure III.14**).

L'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement positif du potentiel d'oxydation du propan-1-ol. Ces résultats sont proches de ceux trouvés dans la littérature [59].

Le courant d'oxydation du propan-1-ol augmente linéairement avec la racine carré de la vitesse de balayage (**figure III.14(a)**). Cela suggère que la réaction est contrôlée par un transfert de masse.

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitant de cette réaction, la pente de Tafel «b» est déterminée en utilisant l'équation (**III.1**), valable pour les processus totalement irréversibles contrôlés par la diffusion.

$$E_P = b/2 \ln v + \text{constante} \quad (\text{III.1})$$

Ou

$$b : \text{la pente de Tafel ; } b = (2.303.R.T)/\alpha.n.F \quad (\text{III.2})$$

v : vitesse de balayage (mV/s).

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

T : température (K).

α : coefficient de charge.

F : constante de faraday 96500C.

$$i_p = 3.01.10^{-5}.n.[(1-\alpha).n\alpha]^{1/2}.D^{1/2}.V^{1/2}.C \quad (\text{III.3})$$

i_p : densité de courant du pic (A/cm²).

n : nombre d'électrons global transféré durant la réaction.

α : coefficient du transfert d'électrons.

n_α : nombre d'électrons relatif à l'étape déterminante

V_b = vitesse de balayage ($V.s^{-1}$).

C : concentration de propanol.

Le tracé $E_p = f(\log v)$ (**figure III.14(b)**) est une droite de la forme $Y=0.12915.X+0.33619$

Ou $b=0.06724$.

En supposant que $n=1$, la valeur de coefficient de charge α est égale à 0.26.

Cette valeur de α peut être acceptée car il a été reconnu dans la littérature que pour la plupart des processus d'électrode, la valeur de α est comprise entre 0.25 et 0.75 [60].

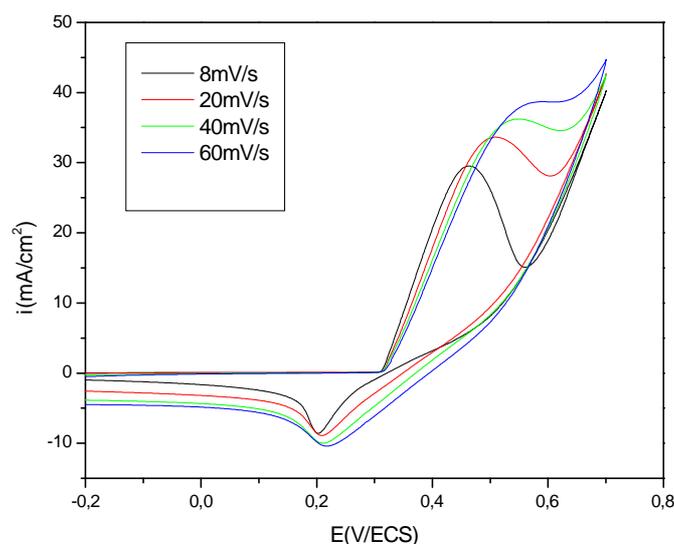


Figure III.14. Voltamperogramme cyclique de l'oxydation du propan-1-ol à 0.03M sur NiO/Ti élaboré dans $[Ni(NO_3)_2]=5mM$, $[KNO_3]=0.1M$, $pH=6.40$, $T=65^\circ C$, $E_{dépôt}=-0.8V/ECS$ à différentes vitesses de balayage.

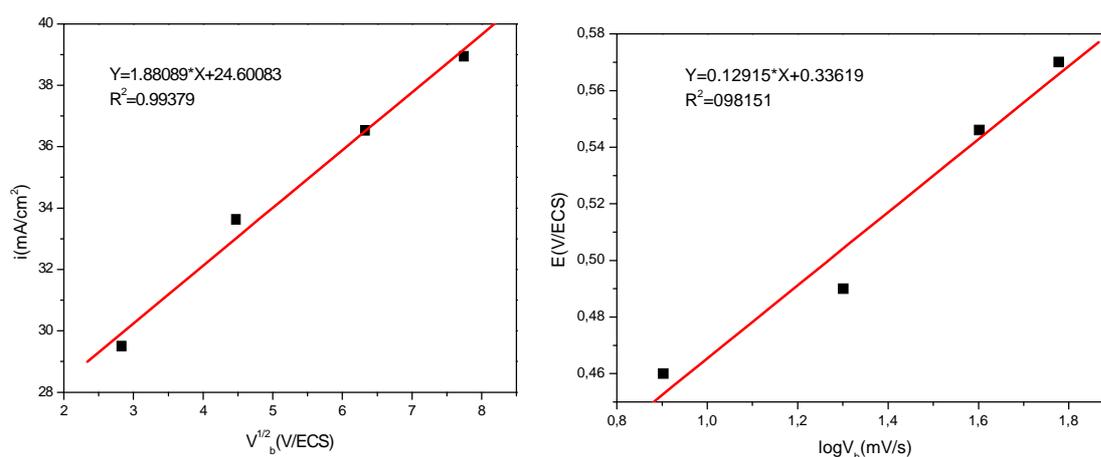


Figure III.14. (a) : Courbe des courants des pics d'oxydation du propan-1-ol à 0.03M sur un film de NiO/Ti en fonction de la racine carrée des différentes vitesses de balayage. **(b)** : Courbe des potentiels des pics d'oxydation du propan-1-ol à 0.03M sur un film de NiO/Ti en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

III.6. Reproductibilité et stabilité de la réponse électrocatalytique de méthanol et propan-1-ol

La reproductibilité et la stabilité du courant de réponse de méthanol et propan-1-ol sur l'électrode NiO/Ti ont été testés.

La stabilité de l'électrode NiO/Ti a été examinée en mesurant la réponse électrocatalytique durant plusieurs cycles.

Les courbes (III-15) montrent la réponse électrocatalytique de l'électrode de NiO/Ti dans une solution de méthanol et propan-1-ol de concentration 0.03M, avec une vitesse de balayage 500mV/min, pendant 10 cycles, dans la gamme de potentiels de - 0.2 à 0.8 V/ECS. On remarque qu'en premier cycle les courants sont élevés, et à partir du deuxième cycle on remarque que le courant est stable pour les deux cas.

Nous voulons montrer aussi que l'électrode de NiO/Ti a une bonne stabilité à long terme, même après un mois d'utilisation. Ceci peut être attribué à la stabilité de l'oxyde de nickel NiO/Ti sur la surface de l'électrode de titane.

On peut conclure, que l'électrode NiO/Ti peut être utilisée pour des mesures répétées dans l'électrocatalyse.

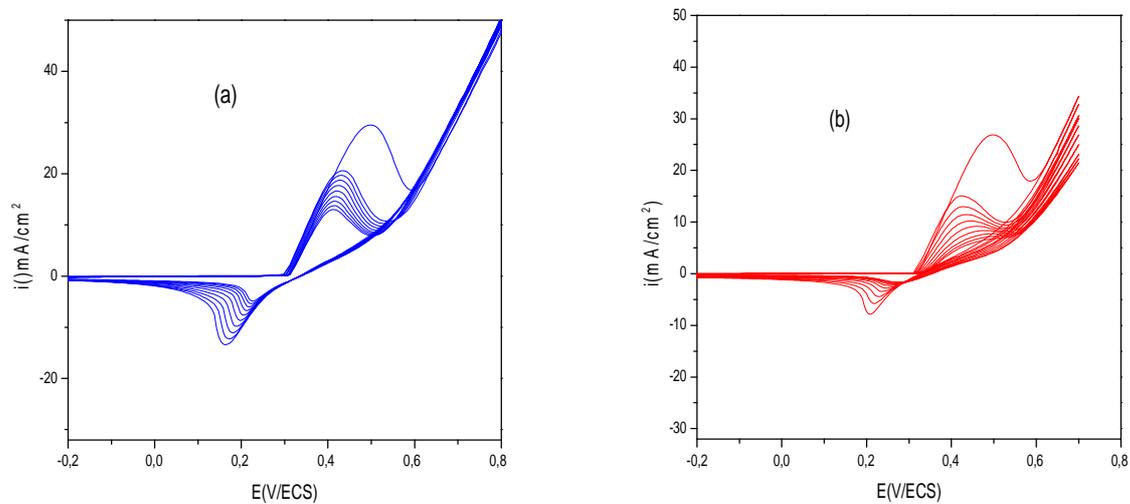


Figure III.15. Voltamperogramme cyclique d'oxydation : **a)** du méthanol à 0.03M, **b)** du propan-1-ol à 0.03M, sur NiO/Ti élaboré dans $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]=5\text{mM}$, $[\text{KNO}_3]=0.1\text{M}$, $E_{\text{dépôt}}=-0.8\text{V}$, $T=65^\circ\text{C}$, à 10cycle.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objet de cette étude était dans un premier temps l'élaboration des couches minces de l'oxyde de Nickel par voie électrochimique sur le titane en milieu nitrate.

L'influence de différents paramètres d'élaboration tels que le temps d'électrodéposition, le potentiel et la température a été étudié en détail. Les paramètres ont été optimisés dans le but d'améliorer les différentes propriétés du dépôt. Les résultats obtenus ont montré que :

- Le potentiel de $-0.8V/ECS$ et un temps de 20 min, le dépôt de NiO est adhérent sur la surface du substrat.
- La caractérisation par MEB a montré que la morphologie de NiO obtenu le dépôt est sous forme de grains, compacte et dense.
- L'analyse EDS permettent d'estimer la composition chimique de NiO. Le spectre obtenu met en évidence des pics attribués au nickel et à l'oxygène.

Le second objectif était d'étudier l'activité électrocatalytique de ces couches minces vis-à-vis de l'oxydation du méthanol et du propan-1-ol.

Les résultats ont montré que les dépôts de NiO obtenus ont une activité électrocatalytique importante vis-à-vis de l'oxydation de méthanol et propan-1-ol.

Dans le cas de propanol, l'étude de la cinétique d'oxydation a montré que la tension catalytique se déplace vers des valeurs plus positives avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

La variation linéaire E_{pic} avec $\log v$ confirme que la réaction d'oxydation est régie par un transport de matière sous contrôle diffusionnel avec un coefficient de transfert de 0.26.

Références

bibliographiques

Références Bibliographique

- [1] S.R. Krishnakumara, M. Liberati, C. Grazioli, M. Veronese, S. Turchini, PLuches, S. Valeri, C. Carbone, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 8–12
- [2] Jana S, Samai S, Mitra BC, Bera P, Mondal A. *Dalton Trans* 43 (2014)13096–104.
- [3]Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z. Y. Xue, X. J. Zhang, 26 (2004) 23.
- [4]M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, 403(2002)
- [5] C.Badr, thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curis, Paris, (2007).
- [6] A.GODON, Thèse de doctorat, Université de Rochelle, (2010).
- [7]Su-Juan Li et all, *Sensors and Actuators B*, 190 (2014) 809– 817.
- [8]E. Azaceta et all, *Electrochimica Acta*, 96 (2013) 261– 267.
- [9] M.V. Nikolić, V. Blagojević, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zorba, D. Vasiljević-Radović, P.M. Nikolić, M.M. Ristić, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 469–474.
- [10] J.D. Desai, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, 253 (2006) 1781–1786.
- [11] S. PERUSIN, thèse de doctorat, Université TOULOUSE, (2004).
- [12] S. Le PEVEDIC, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI, (2007).
- [13] S. STANESCU, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2002).
- [14] H.BENZAROUK, mémoire de magister Université badji mokhtar annaba,(2008).
- [15] S. Chakrabarty, K. Chatterjee, *J. Physics science*, 13(2009)245-250.
- [16] B.A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc, J.C. Bernède, *pyrolysis*, 90 (2006) 1381–1392.
- [17] j. Gangwar, K. Kumar, S. k. Tripathi, *Nanotechnology*, 24(2013)415705.
- [18] Randy. L. Huffman, thèse de master de science, université Oregon state, (2002).
- [19] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, 236 (1993) 27–31.
- [20] J. François LE MARÉCHAL, Thèse de Doctorat, Université Lyon 2 (2004).
- [21] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, 403 (2002) 485.

[22] Christian.charissoux@cea.fr, CEA Fontenay-aux-Roses, Direction de la Recherche Technologique Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux, www.cea.fr.

[23] P. Puspharajah, S. Radhakrishna, and A. K. Arof, 32 (1997) 3001–3006

[24] S. Alem- Boudjemline, thèse de Doctorat, Université D'angers (2004).

[25] A. Hafdallah, Mémoire de magister, université de Constantine, 2007.

[26] J. R. Arthur, New York, (1998).

[27] L. Mechin, habilitation à diriger des recherches, université de Caen, (2005).

[28] J.Lachnitt, paris, (1964).

[29] Y. Natsume, H. Sakata, 78(2002) 170.

[30] B. J. Lokhande, P .S. Patil, M.D. Uplane, 57(2002) 573.

[31] B. j. Jin, S. Im, S. Y. Lee, 366 (2000) 107.

[32] R.Foudil, Thèse de magister, Université de M'sila, (2009).

[33] B.Khaniche, mémoire de fin d'études, Université de M'sila, (2009).

[34] J.D. Desai, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, 253 (2006) 1781–1786.

[35] M.B.J.G. Freitas , R.K. Silva Silva , D.M. Anjos , A. Roz'ario , P.G. Manoel, Journal of Power Sources xxx xxx–xxx (2007).

[36] P. Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, Dupont L, Tarascon JM. 407 (2000) 496–499.

[37] Wang X, Song J, Gao L, Jin J, Zheng H, Zhang Z, 16 (2005) 37–39.

[38] Karlsson J, Roos A, 68 (2000) 493–497.

[39] Miller EL, Rocheleau RE, 144 (1997) 3072–3077.

[40] L.Chaabane-Dammak, Thèse de doctorat, Université Paris XII-Val de Marne (2007).

[41] Propan-1-ol. Risk Assessment Report. European Commission. European Chemicals Bureau, 2008, vol. 82, 2nd priority list (ecb. jrc. It).

- [42] 1-propanol. In: Bingham E, Cohrssen B, Powell CH (Eds) - Patty's toxicology. Volume 6.5th edition. New York: John Wiley and Sons; 2001:1312 p.
- [43] n-Propanol. In: HSDB. NLM, 2006 (toxnet.nlm.nih.gov/).
- [44] 1-Propanol. Environmental Health Criteria. EHC 102. I PCS. WHO, 1990 (www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc102.htm)
- [45] The Merck Index. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals, 14th edition. Whitehouse Station: Merck and Co; 2006.
- [46] Fiche solvants « Les alcools ». Paris, INRS, ED 4225, 2004.
- [47] Pohanish RP, Greene SA - Wiley guide to chemical incompatibilities. 3^{eme} editions. Hoboken: John Wiley and sons; 2009: 1110 p.
- [48] D.Oukil, Thèse de doctorat, Université de Bejaia (2007).
- [49] P. Fabry, J. Foulter (2003).
- [50] N. Mimi, Mémoire de magister, Université de Bejaïa (2006).
- [51] M.Kaur, K.P. Muthe, S.K. Deshpande, S. Choudhury, J.B. Singh, N.Verma, S.K.Gupta, J.V. Yakhmi, Journal of Crystal Growth 289 (2006) 670-675.
- [52] R. ASSELI, mémoire de magister, Université Ferhat ABBAS- Setif1 (2014).
- [53] H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. *Electrochem.* 59(1955)494
- [54] H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. *Electrochem.* 59(1955)494
- [55] N.Labjar, Université Mohammed V-Agdal-Rabat, Maroc (2010).
- [56] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, Journal of Alloys and Compounds 489 (2010) 667.
- [57] R.P Wijesundera, M.Hidaka, K.Koga, M.Sakai, W.Siripala, 500 (2006) 241-246.
- [58] M.Mazloun Ardakaoui, Z.Akrami, M.Kazemian, H.R.Zare, J.Electroanal, 31 (2006) 586.
- [59] G.Karimi-Nezhad, S.Ppashazadeh, J.Catal, 33 (2012) 1809-1816.
- [60] S.Yan, L.Goa, S.Zhang, Y.Li, L.Goa, Electrochimica Acta, 94(2013) 159-164.