



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{lle} IKHLEF Soraya
- M^{lle} MEHDI Cylia

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

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Étude de l'activité électrocatalytique des couches minces de ZnO modifiées par des nanoparticules métalliques Ni et Au

Soutenu le : 28/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} AIT BRAHAM Laila	Chimie	Présidente
M ^{me} BRAHMI Daouia	Chimie	Examinatrice
M ^{me} AIT AHMED Nadia	Chimie	Encadreur
M ^{me} ALIOUANE Nabila	Génie des procédés	Co-Encadreur



Remerciements

Comme l'a dit un jour le roi Hassan du Maroc, les batailles de la vie ne sont pas gagnées par les plus forts, ni par les plus rapides, mais par ceux qui n'abandonnent jamais.

Avant tout remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé, la force, le courage et la patience pour dépasser toutes nos difficultés.

*Ce travail présenté à l'Université A. MIRA de Bejaia sous la direction de madame **AIT AHMED**, à laquelle nous exprimons notre plus grande gratitude et nos sincères remerciements pour avoir accepté de nous encadrer. Sa disponibilité, son apport de connaissances, ses conseils, ainsi que sa bonne humeur, ont aiguisé notre volonté pour persévérer et mener ce travail à son terme.*

*Nous tenons à exprimer notre reconnaissance aux membres de jury : Madame **AIT BRAHAM** et madame **BRAHMI** d'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail.*

On souhaite également remercier le chef de notre département de chimie pour son aide précieuse, et à tous les enseignants de ce département ainsi que tout le staff de la faculté.

Enfin, nous adressons chaleureusement nos vifs remerciements à nos familles, nos amis (es) et nos proches qui ont été toujours à nos côtés pendant cette période et aussi toutes les personnes qui ont participé, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce modeste mémoire, merci de nous avoir aidées à construire notre avenir.



Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma très chère mère, quoi que je dise ou je fasse,

Je ne peux pas te remercier comme il se doit, ton amour et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force et de réussite.

Mon très cher père, décédé trop tôt,

Puisse Dieu le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde merci pour tout mon père,

Je t'aime d'un amour éternel.

À vous mes sœurs et frères

Mes chères nièces Maria et Amanda

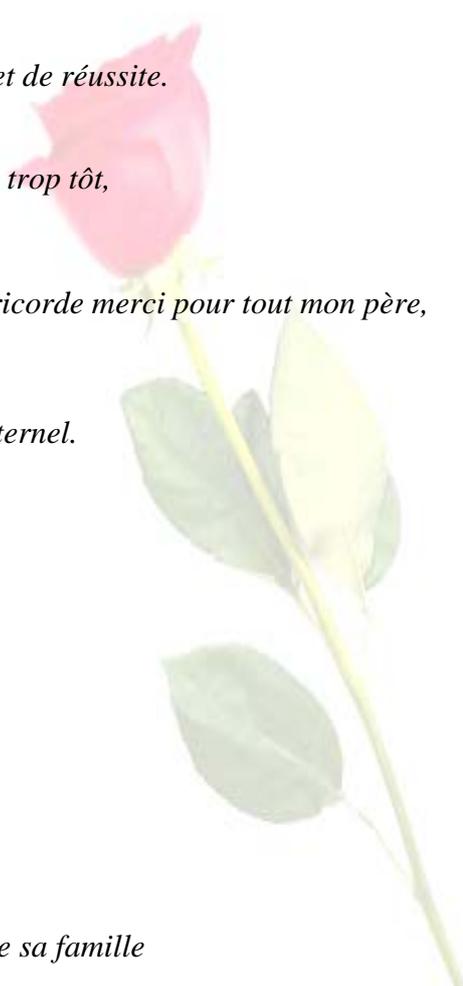
Mon cher neveu Aylane

Mes amies et mes collègues

À ma copine et binôme Cylia et à toute sa famille

Sans oublier nos chers professeurs que ce soit de primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

SORAYA



Dédicaces

Je dédie ce travail :

À mes parents,

*Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler.
Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

À mes deux chers frères Hakim et Cherif

À toute ma famille en particulier ma grand-mère, qui m'a accompagné avec ses prières tout au long de mon parcours

À mes cousines et amies

À ma copine et binôme Soraya et à toute sa famille

À tous ceux qui me sont chers



Cyria

Liste de figures

Liste de figures du chapitre I

Figure I.1 : Trois structures du ZnO	4
Figure I.2: Structure Wurtzite du ZnO.....	5
Figure I.3: Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.....	7
Figure I.4 : une collection de nanostructures de ZnO.....	12
Figure I.5: structure cyclique du glucose.....	14
Figure I.6: structure ouverte des 2 énantiomères.....	14
Figure I.7: Oxydation du glucose.....	16
Figure I.8: Exemple de capteur non-enzymatique à base de nanofils de ZnO (des nanoparticules de CuO ont été déposées sur ces nanofils pour améliorer l'effet électrocatalytique)	17
Figure I.9: Haut : préparation d'une électrode détectrice à base de ZnO et de nanotubes de carbone ; bas : images MEB des Nanotubes de carbones (A) et de ZnO/Nanotubes de carbone (B) [63].....	18

Liste de figures du chapitre II

Figure II.1: Simple système d'électrodéposition [19].....	26
Figure II.2: Schéma des principales étapes du procédé d'électrodéposition [20].	27
Figure II.3: Cellule électrochimique à trois électrodes.....	28
Figure II.4: électrode en cuivre.....	30
Figure II.5: Montage globale de l'illustration	32
Figure II.6: Voltammétrie cyclique avec et sans la présence de glucose [51].....	33
Figure II.7 : allure générale d'une courbe courant-temps.....	34
Figure II.8: vue en détail du porte échantillon et tête goniométrique avec le tube RX, fentes programmables et détecteur.	35
Figure II.9: principe de diffraction des rayons X	36
Figure II.10: analyse à la microscopie électronique à balayage	38
Figure II.11: appareillage de la spectrométrie UV-visible.	39

Liste de figures de chapitre III

Figure III.1: images MEB de l'électrode ZnO/CV à faible (A) et fort (B) grossissement ; (C) image MEB de l'électrode Ni-ZnO/CV (l'encadré montre un fort grossissement) ; (D) spectre EDX de l'électrode Ni-ZnO/CV.	46
Figure III.2 : voltampérogrammes cycliques obtenus aux électrodes nues CV (A), ZnO/CV (B), Ni/CV (C) et Ni-ZnO/CV (D) en KOH à 0.1M avec (lignes pointillées) et sans (lignes pleines) à 0.5mM de glucose.....	47

Figure III.3: voltammogrammes cycliques (A) obtenus aux électrodes nues de CV (a), du Ni/CV (b) et du Ni-ZnO/CV (c) dans mM du $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (1 :1) + solution aqueuse de KCl à 0.1 M. Vitesse de balayage 50mV/s.....	48
Figure III.4: voltammogrammes cycliques de l'électrode Ni-ZnO/CV en présence de différentes concentrations de glucose. Vitesse de balayage : 50mV/s.....	49
Figure III.5: (A) voltammogrammes cycliques de l'électrode Ni-ZnO/CV dans du KOH 0.1M en présence de glucose 0.5 mM à différentes vitesses de balayage (5, 10, 20, 50, 70, 100, 120, 150, 170, 200 mV/s) ; (B) tendance du pic du courant anodique et cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	50
Figure III.6 : stabilité de l'électrode Ni-ZnO/CV préparée à 0.5 mM de glucose testée tous les 5 jours par des mesures ampérométriques en 1 mois.....	51
Figure III.7 : les voltammogrammes cycliques des capteurs de glucose Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO et Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO de -0.8 à 0 V à une vitesse de balayage de 50mV/s dans une solution de glucose de 3 mM.....	54
Figure III.8 : (a) photoréaction des capteurs de glucose Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO et Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO. (d) le diagramme schématique de la réaction d'oxydoréduction et du transfert d'électrons sur l'électrode enzymatique.	55
Figure III.9 : (a)-(d) les voltammogrammes cycliques de ces capteurs de glucose à des vitesses de balayages de 30, 50, 70, 90, 120, 150, 200, 300, 400 et 500 mV/s dans une solution de glucose de 3 mM. (e) les tracés d'étalonnages des courants de crête anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage. (f) les courbes d'étalonnages des potentiels de crête en fonction du logarithme des vitesses de balayage.	56
Figure III.10 : (a) et (b) les morphologies des électrodes ZnO/OGR/ITO et Au ZnO/OGR/ITO. (c) et (d) les nanorods ZnO et Au-ZnO sans GOx immobilisé. (e) et (f) les nanorods de ZnO et Au-ZnO avec GOx immobilisé.....	57
Figure III.11 : (a) Les spectres EDX des nanorods de ZnO et Au-ZnO. (b) Les spectres DRX des nanorods de ZnO et Au-ZnO.	58
Figure III.12 : (b) la stabilité des capteurs de glucose (Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO et Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO) est déterminée dans une solution de glucose de 3mM chaque semaine en présence d'une irradiation UV.	59

Liste d'abréviations

BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
CE	Contre Electrode
CV	Carbone Vitreux
CVD	Dépôt Chimique en phase Vapeur
DRX	Diffraction des rayons X
ECS	Électrode en Calomel Saturé
EDX	Spectroscopie à rayon X à Dispersion d'énergie
ENH	Électrode Normale à Hydrogène
ER	Électrode de Référence
ET	Électrode de Travail
FAD/FADH ₂	Couple Rédox De La Flavine Adénine Dinucléotide
ITO	L'oxyde d'indium-étain
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MOCVD	Dépôt Chimique en phase Vapeur Organique Métallique
NAD	Nicotinamide Adénine Dinucléotide
NPsAu	Nanoparticules d'or
OGR	Oxyde de Graphène Réduit
PVD	Dépôt Physique en phase Vapeur
PQQ	Pyrrrol Quinoléine Quinone
VC	Voltammétrie Cyclique
ZnO	Oxyde de Zinc

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références de l'introduction.....	3
 CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHYQUE	
I.1 Introduction	4
I.2 Propriété de l'oxyde de zinc (ZnO).....	4
I.2.1 Les Propriétés structurales de ZnO	4
I.2.2 Les propriétés optiques.....	5
I.2.3 Les propriétés Électriques	6
I.2.4 Les propriétés Chimiques et Catalytiques	6
I.3 Méthodes d'élaboration du ZnO.....	6
I.3.1 Méthodes physiques	7
I.3.2 Méthodes chimiques.....	8
I.4 Capteurs électrochimiques	10
I.4.1 Définition	11
I.5 Applications du ZnO	11
I.5.1 Les capteurs de gaz	11
I.5.2 Protection UV.....	12
I.5.3 Diodes électroluminescentes	13
I.5.4 Cellules photovoltaïques	13
I.6 Généralités sur le glucose	14
I.6.1 Structure et nomenclature.....	14
I.6.2 Mécanisme d'oxydation du glucose.....	15
I.6.3 L'oxyde de zinc et la détection du glucose	16
I.7 Modification des couches minces de ZnO par des nanoparticules métalliques.....	18
Références du chapitre I.....	20
 CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
II.1 Introduction	25
II.2 Conditions expérimentales	25
II.3 L'électrodéposition.....	25
II.3.1 Généralité sur la méthode d'électrodéposition.....	25
II.3.2 Le principe de l'électrodéposition.....	26

II.3.3	Les avantages de l'électrodéposition.....	27
II.3.4	Les inconvénients de l'électrodéposition	28
II.4	Cellules électrochimique :.....	28
II.4.1	Les différents types d'électrodes.....	28
II.4.1.1	Électrode de travail (ET)	28
II.4.1.2	Électrode de référence (ER) :	31
II.4.1.3	Électrode auxiliaire (contre électrode « CE »).....	31
II.5	Solutions électrolytiques	31
II.6	Appareillage et montage électrochimique.....	32
II.7	Les méthodes électrochimiques d'élaboration des couches minces	32
II.7.1	La voltammétrie cyclique.....	33
II.7.2	La chronopotentiométrie	33
II.7.3	La chronoampérométrie	34
II.8	Techniques de caractérisation des couches minces de ZnO	35
II.8.1	Diffraction des rayons X (DRX)	35
II.8.1.1	Principe.....	36
II.8.2	La microscopie électrique à balayage (MEB)	37
II.8.3	La spectrométrie ultraviolet-visible	38
	Références du chapitre II.....	41

CHAPITRE III: SYNTHÈSE DES TRAVAUX RÉALISÉS DANS LA LITTÉRATURE

III.1	Partie 1 : Synthèse des travaux de Y. Yang et al.....	44
III.1.1	Introduction	44
III.1.2	Caractérisation morphologique de l'électrode modifiée	45
III.1.3	Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique :	46
III.1.4	Le comportement électrochimique de l'électrode modifiée :	48
III.1.5	. Effet de la concentration du glucose sur l'électrode modifiée Ni-ZnO/CV.....	49
III.1.6	. Effet de la vitesse de balayage :	49
III.1.7	Reproductibilité et stabilité du Ni-ZnO/CV vis-à-vis de l'oxydation du glucose :..	50
III.2	Partie 2 : Synthèse des travaux de F. Zhou et al	51
III.2.1	Introduction	51
III.2.2	Mode opératoire	52
III.2.3	Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique :	53
III.2.4	. La chronoampérométrie :	54
III.2.5	. Influence de la vitesse de balayage :	55
III.2.6	Caractérisation morphologique des nanorods ZnO et Au-ZnO :	56
III.2.7	. La stabilité et la réponse électro catalytique du glucose :	58
III.3	Conclusion.....	59

Références du chapitre III.....	61
Conclusion générale	63

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, le diabète présente un problème majeur qui menace la santé humaine, causé par la non-surveillance du taux de glycémie dans le sang, pour cela, il est nécessaire de développer un capteur électrochimique rapide, sélectif, fiable et stable pour la détection du glucose.

La science des matériaux étudie la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, etc). Le ZnO est parmi les semi-conducteurs qui ont été largement étudiés depuis plusieurs années.

Dans ce contexte, une vaste recherche a été développée pour l'utilisation des semi-conducteurs de taille nanométrique sous forme de couches minces.

Le ZnO possède d'excellentes propriétés structurales, optiques, électriques et catalytiques qui lui confèrent un potentiel d'exploitation dans de nombreux domaines d'application en photodétecteurs [1], Diodes électroluminescentes, protection UV, et comme contact électrique transparent pour les applications en photovoltaïque [2], en outre, les couches minces de ZnO sont largement utilisées comme capteurs de gaz en raison de leur bonne propriété de détection [3,4].

On retrouve ainsi le ZnO sous diverses formes, massive ou nanostructure tels que les nanofils, les nanorods, les nanotubes...etc, il existe plusieurs méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO, physiques et chimiques tels que le dépôt par précipitation, procédé par émulsion, méthode sol-gel, l'électrodéposition et spray pyrolyse [5]. Parmi ces méthodes chimiques la synthèse par voie électrochimique est la plus utilisée en raison de sa facilité de mise en œuvre, avec un équipement moins coûteux qui conduit à la formation des matériaux de haute qualité [6].

La modification des couches minces par des métaux de transitions permet l'amélioration de leurs propriétés, ainsi que les performances des capteurs.

Le but essentiel de notre travail de recherche est de contribuer à une meilleure compréhension du matériau ZnO, en se basant sur les travaux réalisés dans la littérature concernant l'élaboration de couches minces d'oxyde de Zinc par voie électrochimique et sa modification par des nanoparticules métalliques tels que le nickel et l'or sous différentes conditions expérimentales en vue de la réalisation des capteurs chimiques pour la détection du glucose.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à la description des propriétés de l'oxyde de zinc ainsi que les techniques utilisées pour le synthétiser en couches minces et ses différentes applications, le mécanisme d'oxydation du glucose ainsi que sa détection y sont également présentés.

Le deuxième chapitre présente les conditions expérimentales et décrit en détail le processus d'électrodéposition de ZnO. Par la suite nous procédons à la description des principales méthodes utilisées pour l'élaboration de couches minces de ZnO (voltampérométrie, chronampérométrie, chronopotentiométrie) et les différentes techniques de caractérisation à savoir la DRX, le MEB et l'UV-visible.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons à la synthèse des travaux réalisés dans la littérature, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations. Ce chapitre est subdivisé en deux parties :

La première partie est consacrée à l'étude des travaux réalisés par **Y. Yang et al** sur la modification de ZnO par le Ni pour la détection non-enzymatique du glucose.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de **F. Zhou et al** sur l'électrodéposition de nanoparticules d'or sur les nanorods de ZnO afin d'améliorer les performances des capteurs enzymatiques de glucose.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

Références de l'introduction générale

- [1] C. Klingshirn. *Chemphyschem.* 8 (2007) 782–803.
- [2] J. Huang, Z. Yinb, Q. Zheng, *Energy Environ. Sci.* 4(2011) 3861–3877.
- [3] M. Suchea, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis, *Thin Solid Films.* 515(2006) 551–554.
- [4] R. Waclawik, J.Chang, A.Ponzoni, I. Concina, D.Zappa, E.Comini, N.Motta, G. Faglia , G. Sberveglieri, *Beilstein J. Nanotechnol.* 3 (2012) 368–377.
- [5] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *This Solid Films.* 348 (1999) 165–172.
- [6] Z. Shao, Y. Wang, Y. Zhang, G. Zhu, X. Yang, M. Zhong, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry.* 364 (2018) 657–670.

Chapitre I

Étude bibliographique

I.1 Introduction

L'oxyde de zinc nanostructuré (ZnO) est un semi-conducteur transparent de type n possède des propriétés uniques telles qu'une large bande directe (3.37 eV), la non-toxicité, la haute stabilité chimique et la capacité de transfert d'électrons. Ces propriétés font de lui un candidat idéal pour plusieurs applications potentielles dans le domaine des capteurs de gaz, les capteurs biologiques, les diodes électroluminescentes ultraviolettes et les cellules solaires.

Ce chapitre est consacré à une étude théorique et bibliographique afin d'aider à la compréhension des chapitres suivants. Nous décrivons, tout d'abord les différentes propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO). En parlant de sa structure cristallographique, sa structure électronique des bandes, et ses propriétés optiques. Ses différentes méthodes d'élaboration ainsi que les principaux domaines de son application y seront également rapportés.

I.2 Propriété de l'oxyde de zinc (ZnO)

I.2.1 Les Propriétés structurales de ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur qui se cristallise sous trois structures : Wurtzite, Zinc blende et Rocksalt.

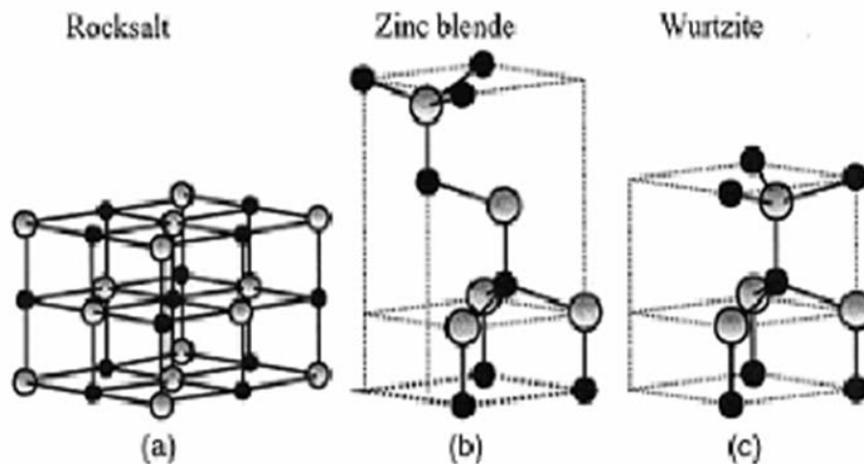


Figure I.1 : Trois structures du ZnO [1].

Cependant la structure la plus stable thermodynamiquement est l'hexagonale de type Wurtzite [2]. Elle possède une maille élémentaire avec des paramètres $a=b= 3,25 \text{ \AA}$ séparés par un angle de 120° et l'axe $c= 5,2 \text{ \AA}$ qui est perpendiculaire au plan formé par a et b .

Elle appartient au groupe d'espace $p6_3mc$, dans lequel les atomes de zinc sont dans une coordination tétraédrique avec quatre atomes d'oxygène [3].

Cette structure conduit à l'alternance de plan d'atome de zinc et de plan d'atome d'oxygène. Cette particularité confère au ZnO une polarité selon l'axe c qui est notamment responsable du caractère piézoélectrique de ZnO. De plus cette propriété va entraîner une croissance préférentielle du ZnO selon ce même axe c [4].

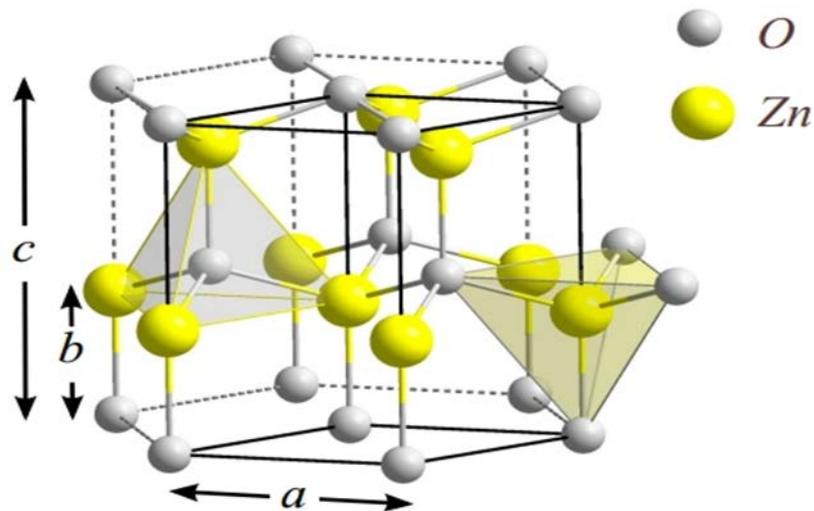


Figure I.2: Structure Wurtzite du ZnO

I.2.2 Les propriétés optiques

L'oxyde de Zinc est un matériau conducteur qui possède un large gap optique pouvant varier de 3,1 à 3,4 eV mais plus souvent proche de 3,37 eV [5]. Ce qui permet en principe des applications optoélectroniques dans les régions bleues et UV du spectre [6].

C. Morhain et al [7] ont remarqué que la transparence optique élevée de ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge (IR) du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.3$ eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [8]. En observant une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de $\lambda = 385$ nm et qui correspond au gap ($E_g = 3.37$ eV).

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [9]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 [10]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [11].

I.2.3 Les propriétés Électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [12,13]. 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 [14]. 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 [15,16]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du groupe VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes.

I.2.4 Les propriétés Chimiques et Catalytiques

Les capteurs à base d'oxyde de zinc sont utilisés comme capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz [17].

En suspension dans l'eau, l'oxyde de zinc peut jouer un rôle de catalyseur photochimique pour quelques réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, la réduction du bleu de méthylène, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, ou encore la synthèse du peroxyde [18].

I.3 Méthodes d'élaboration du ZnO

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO, parmi ces méthodes nous citons : des procédés physiques et chimiques, tels que : le dépôt physique en phase vapeur (PVD), la pulvérisation cathodique, l'épitaxie par faisceau moléculaire, l'ablation

laser, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt chimique en phase vapeur organique métallique (MOCVD) [19]. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel [20], le procédé de spray pyrolyse [21] et enfin la méthode électrochimique [22].

Dans la suite de ce travail nous allons détailler la méthode d'électrodéposition des couches minces de ZnO.

La **figure I.3** résume le paragraphe ci-dessus.

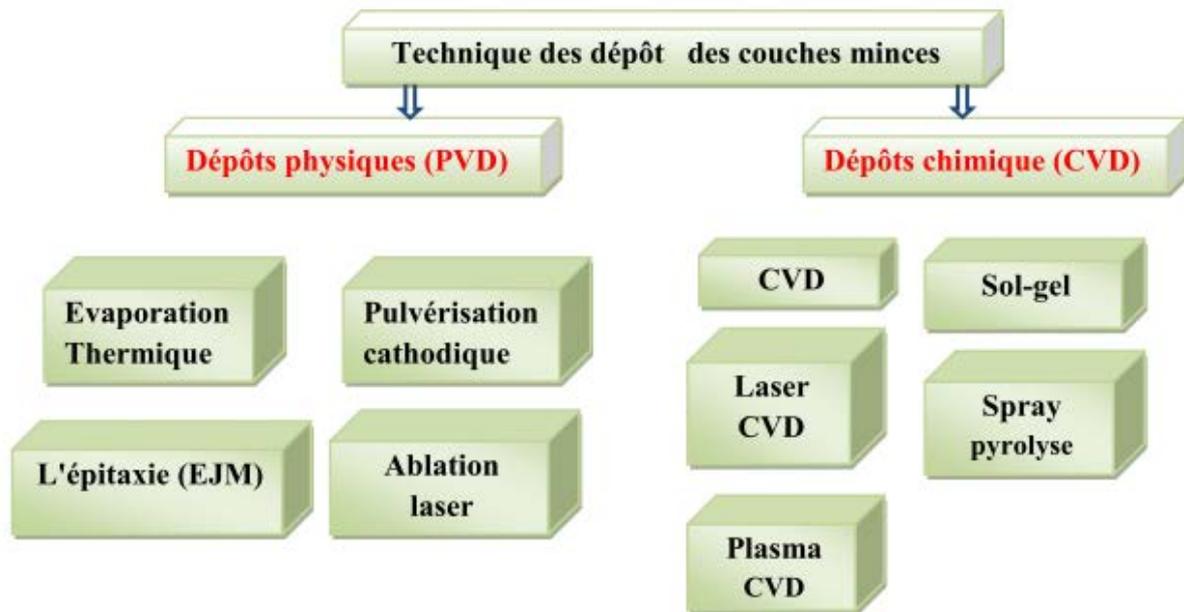


Figure I.3: Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.

Dans ce qui va suivre nous allons donner plus de détails

I.3.1 Méthodes physiques

a) L'épitaxie par jets moléculaires (EJM)

Elle consiste à évaporer un matériau qu'on veut déposer sur un substrat, qui est placé en face de jet d'atome évaporé. L'évaporation se fait par bombardement électronique, rayonnement, effet joule dans une enceinte en acier.

Elle nécessite des conditions de vide très poussées. Il s'agit de chauffer à la fois une source d'atomes dont la pression de vapeur restera très faible (vitesse de dépôt extrêmement

réduite) et le substrat quasiment à la même température. Les atomes qui s'y déposent ont alors une très grande mobilité et vont se positionner de manière préférentielle par rapport au réseau cristallin de surface du substrat, d'où le terme « épitaxie » [23].

b) L'ablation laser

Elle consiste à focaliser un faisceau laser pulsé sur une cible, l'énergie lumineuse est convertie en énergie thermique à la surface de la cible, une fine couche de la cible se liquéfie et se vaporise, Le matériau sous forme vapeur transitera dans certains cas par un plasma avant d'atteindre le substrat. Le flux de la matière est recueilli sur un substrat placé en face de la cible. Cette technique de dépôts est largement utilisée pour déposer des oxydes [24].

c) Dépôt par pulvérisation cathodique

Elle consiste à établir un plasma à partir d'un gaz inerte, par l'application d'une ddp entre une cathode, qui constitue le matériau à déposer, et l'anode représentée par le porte substrat. Les ions du plasma sont accélérés par la ddp. Ils viennent bombarder la cible. En arrivant sur la surface, ils transfèrent une partie de leurs énergies à un atome voisin. Il s'ensuit une cascade de collisions qui conduit à l'éjection d'un atome de la cible venant se condenser sur le substrat [25].

I.3.2 Méthodes chimiques

Vue la grande richesse des méthodes par voies chimiques, nous détaillerons celles qui nous semblent les plus pertinentes et les plus rencontrées dans la littérature [26].

a) Méthode sol-gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de dépôt constitué des nanoparticules d'oxydes métalliques, il s'effectue dans des conditions dites de chimie douce à des températures plus basses que celles des voies classiques. Elle consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel) [26].

b) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode CVD est largement utilisée pour la synthèse d'oxyde métallique nanostructuré. Elle est employée notamment pour les applications en électro-optique.

Elle permet en effet de synthétiser des objets nanostructurés de faible dimension. Cette technique mène à la fabrication des nano-bâtonnets de ZnO de très grande pureté [27]. Elle consiste à évaporer le matériau à déposer. Les atomes sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où il y a réaction entre le gaz et la surface. Cette technique utilise des précurseurs, tels que les organométalliques MOCVD (Métal Organique CVD), un plasma (PECVD pour « Plasma-Enhanced CVD »)

c) Dépôt par précipitation

Elle est basée sur le principe de saturation d'un solvant vis-à-vis d'une espèce chimique au-delà d'une certaine quantité appelée solubilité maximale, l'espèce en solution n'est plus soluble, se trouve précipité dans la solution. L'espèce précipité est ensuite filtrée et récoltée.

Dans le cas de ZnO, plusieurs précurseurs ont été utilisés. L'acétate de Zinc $Zn(CH_3COO)_{2,n} \cdot H_2O$ est parmi les précurseurs les plus utilisés. Cette méthode peut être modifiée en fonction de sel de départ [28,29]. Elle permet la synthèse des nanostructures de ZnO de 2 à 3 nm par précipitation [30].

d) Procédé par émulsion

L'émulsion est obtenue par dispersion d'une solution contenant des espèces à synthétiser dans un liquide gras (huile). En ajoutant des ajouts stabilisants ou émulsifiants, la solution aqueuse peut être dispersée en fine gouttelettes dans la phase grasse. Les nanophases sont obtenues, soit par évaporation directe et séchage d'émulsion en éliminant la phase grasse, soit en ajoutant un agent précipitant qui réagit avec les gouttelettes pour former un précipité suivi d'un traitement de calcination [31].

e) Spray pyrolyse

Cette technique consiste à projeter une solution contenant les éléments que l'on veut déposer sur un substrat chauffé, le tout sous une atmosphère contrôlée. Pour la synthèse de films d'oxyde. L'intérêt d'une telle méthode est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un

bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ...) [32].

f) Electrodeposition du ZnO

Ce procédé se base sur des réactions électrochimiques ayant lieu entre l'électrolyte et des électrodes. Le principe consiste à mettre un métal dans une solution ionique ; ce qui va provoquer un échange électronique entre eux. Afin d'obtenir le matériau de ZnO voulu par cette technique, la production d'ions OH⁻ par réduction cathodique de différents précurseurs est très importante. Ces ions vont réagir avec les ions Zn²⁺ présents dans la solution pour donner un précipité instable Zn(OH)₂ qui va se transformer en ZnO comme produit final suivant la réaction suivante :



Généralement les ions OH⁻ sont obtenus en utilisant des précurseurs tels que l'oxygène ou H₂O₂. Le nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂) peut être employé comme précurseur de l'ion Zn²⁺.

Des auteurs ont pu obtenir des nanofils de ZnO par procédé d'électrodeposition et cela en utilisant de l'oxygène comme précurseur pour saturer la solution de croissance. Le groupe de Lévy-Clément [33] a obtenu des réseaux de nanofils de ZnO par procédé électrochimique composé de trois électrodes : un substrat en verre recouvert d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) en guise d'électrode de travail (cathode) qui sera par la suite recouverte d'une couche tampon nanocristalline de ZnO déposée électrolytiquement, sur lequel seront déposés les nanofils de ZnO, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Ces électrodes sont plongées dans une solution de chlorure de zinc (ZnCl₂) et de chlorure de potassium (KCl) utilisées respectivement comme précurseur de zinc et électrolyte sous un barbotage en oxygène.

I.4 Capteurs électrochimiques

De nos jours, de nouveaux capteurs électrochimiques, plus sensibles et plus sélectifs, ont trouvé une place importante dans les domaines d'analyse chimique et biochimique et de contrôle de l'environnement grâce aux propriétés intéressantes et au grand développement des matériaux des électrodes modifiées.

I.4.1 Définition

Les capteurs électrochimiques sont des dispositifs d'analyse ayant montré une utilisation répandue, allant de la détection des molécules en phase gazeuse au suivi de signaux chimiques dans les cellules biologiques [34].

Ceux-ci sont des dispositifs souvent simples et compacts permettant de détecter quantitativement la présence d'une espèce chimique ou biologique en transformant un signal chimique ou biochimique en un signal électrique facilement exploitable, généralement une tension, un courant électrique. Ils sont généralement constitués d'une partie sélective (couche sensible) qui peut être une enzyme, une espèce chimique électroactive, un groupement fonctionnel, etc. fixée sur un système transducteur qui représente le mode de détection en transformant en signal électrique les modifications physicochimiques induites par la reconnaissance dans la couche sensible. Ils disposent aussi d'un environnement d'exploitation qui permet notamment l'amplification et le traitement des signaux électriques [35].

Les capteurs électrochimiques se distinguent au niveau de leurs modes de transduction : Ceux-ci peuvent être potentiométrique, ampérométrique, impédimétrique ou conductimétrique.

I.5 Applications du ZnO

Durant ces dernières années, les applications des nanostructures de ZnO ont reçu beaucoup d'attention en raison de ses multiples propriétés intéressantes (structurales, optiques, électriques, etc...); ce qui en fait un matériau très prometteur pour une large gamme de dispositifs dont nous en citons quelques-unes ci-après :

I.5.1 Les capteurs de gaz

Les nanostructures de ZnO ont été très employées dans la fabrication des capteurs de gaz, en raison de leur sensibilité élevée dans les environnements chimiques et thermiques. Les recherches sur les nanofils ZnO utilisés comme capteurs de gaz ont montré une sensibilité élevée, même à des températures très élevées.

Yang et al. [36] ont conçu un capteur à base des nanoparticules ZnO pour détecter les molécules gazeuses du Co et de l'O₂. Le principe était basé sur le fait que la molécule du cobalt (Co) augmente le nombre d'électrons sur la surface de ZnO et mène, par conséquent, à une augmentation de la photoconductivité, alors que celle de l'Oxygène (O₂) peut capturer des

électrons directement sur la surface et baisser la concentration des porteurs de charge dans la bande de conduction du ZnO et mène, par conséquent, à une réduction de la photoconductivité.

Un capteur de glucose à base de nanotiges ZnO a été également développé [37]. Le principe ici est basé sur le fait que le glucose oxydase (GOx) chargé négativement est immobilisé sur le ZnO chargé positivement par les forces électrostatiques. Pour un potentiel appliqué égal à +0.8 V sur une électrode de référence d'Ag/AgCl, le bio-détecteur en glucose montre une réponse linéaire entre 0.01 et 3.45 mM. La limite pratique de détection observée était égale à 0.01 mM, avec un temps de réponse inférieur à 5s.

Le ZnO peut faire apparaître différentes nanostructures (nanoparticules, nanotubes, nanofils) (**figure I.6**), il peut aussi offrir une morphologie adaptée au gaz à détecter en surface, ceci fait de l'oxyde de zinc un bon candidat pour les applications de détection.

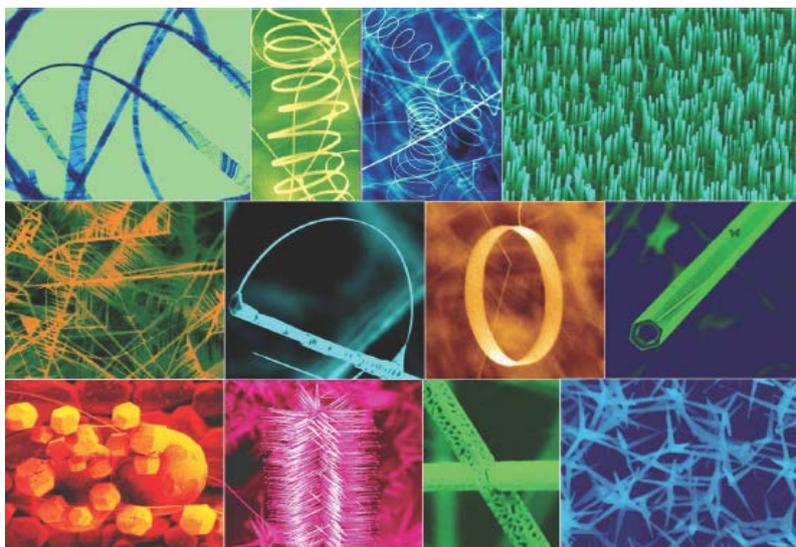


Figure I.4 : une collection de nanostructures de ZnO [38].

I.5.2 Protection UV

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultraviolet, tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti-UV. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) sont utilisés dans les crèmes solaires [39,40].

I.5.3 Diodes électroluminescentes

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse. Le procédé repose sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur.

L'oxyde de zinc a aussi été utilisé dans la fabrication des diodes électroluminescentes, et cela grâce à sa large bande interdite et sa grande énergie de liaison de l'exciton qui lui permettent d'avoir, à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse [41]. Cependant, l'obtention de la couche p pour le ZnO rencontre encore des difficultés [42]. Certains chercheurs ont alors développé une autre approche, pour obtenir des diodes électroluminescentes, via une hétérojonction de ZnO (type n) avec un autre semi-conducteur de type p (par exemple, CuGaS₂ [43] ou Cu₂O [44]). Pour les multiples similitudes entre l'oxyde de zinc et le nitrure de gallium, beaucoup de chercheurs ont tenté de réaliser une diode avec une hétérojonction n-ZnO / p-GaN [45-46].

I.5.4 Cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque est la capacité de certains matériaux à capter l'énergie de photon pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction, en laissant une lacune appelée trou. Afin de limiter la recombinaison de la paire « électron-trou », un dispositif constitué de deux semi-conducteurs, l'un de type n qui a la propriété d'être chargé en électrons, et l'autre de type p ayant un excès en trous positifs, est nécessaire. La jonction entre ces deux semi-conducteurs p-n va provoquer un champ électrique au niveau de la zone de déplétion. Ce champ électrique aura pour but d'entraîner les charges négatives d'un côté et les charges positives de l'autre côté du système ; ce qui limite la recombinaison des paires électron-trou [47]. L'oxyde de zinc a été largement étudié pour les cellules solaires nanostructurées [48,49].

I.6 Généralités sur le glucose

Le glucose est la principale source d'énergie pour les cellules vivantes. Les plantes le stockent sous forme d'amidon et les animaux sous forme de glycogène. Le glucose est véhiculé par le sang, plus il y est présent et plus la glycémie est élevée.

La consommation excessive et non-surveillée du glucose conduit à plusieurs complications tels que le diabète et l'obésité [50]. Le diabète non-diagnostiqué et le glucose à jeun non associé ont des conséquences néfastes sur la santé humaine, représentant des causes majeurs de morbidité et de mortalité [51]. Le diabète sucré est une maladie humaine grave pour laquelle il n'existe actuellement aucun remède. La méthode générale de contrôle de cette maladie consiste à injecter de l'insuline en surveillant la concentration du glucose dans le sang. La détection du glucose est donc importante pour le traitement des potentiels diabétiques, ce qui peut fournir une valeur de référence pour l'indication et le traitement du diabète [52].

I.6.1 Structure et nomenclature

Le glucose est un sucre monosaccharide (ose) de la famille des aldohexoses de formule brute $C_6H_{12}O_6$ avec un poids moléculaire de 180,1559 g/mol, dont des groupes hydroxyle -OH sont disposés selon une configuration déterminée le long d'une chaîne formée de six atomes de carbone. La molécule de cet hexose peut adopter une chaîne ouverte ou cyclique (figure I.5 et I.6). Le glucose possède des isomères seules leurs formules développées permettent de les différencier, l'isomère D est très répandu dans le milieu naturel, tandis que l'isomère L y est très rare.

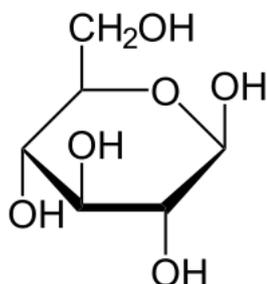
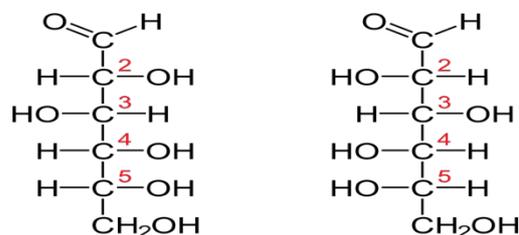


Figure I.5: structure cyclique du glucose (Projection de Haworth).



D-Glucose

L-Glucose

Figure I.6: structure ouverte des 2 énantiomères de glucose (Projection de Fisher).

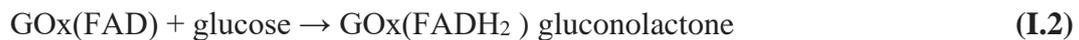
I.6.2 Mécanisme d'oxydation du glucose

Plusieurs enzymes peuvent être employées pour l'oxydation du glucose, c'est des oxydoréductases, comme leurs noms l'indiquent, elles catalysent des réactions mettant en jeu des transferts d'électrons.

✓ Glucose oxydase

A ce jour, la glucose oxydase (GOx) est l'enzyme qui a été la plus étudiée et utilisée pour des applications mettant en jeu l'oxydation biocatalytique du glucose. Parmi les nombreuses utilisations dont elle peut faire l'objet, son emploi dans des biocapteurs est probablement la plus cruciale [53,54].

La glucose oxydase se lie spécifiquement au β -D-glucopyranose (forme hémiacétal du glucose), En lui captant deux électrons, la GOx oxyde le glucose en gluconolactone (qui s'hydrolyse ensuite en acide gluconique) :



La GOx est ensuite oxydée par l'oxygène (O_2), son accepteur naturel d'électrons.



Le biocatalyseur est alors à nouveau disponible pour un nouveau cycle catalytique [55].

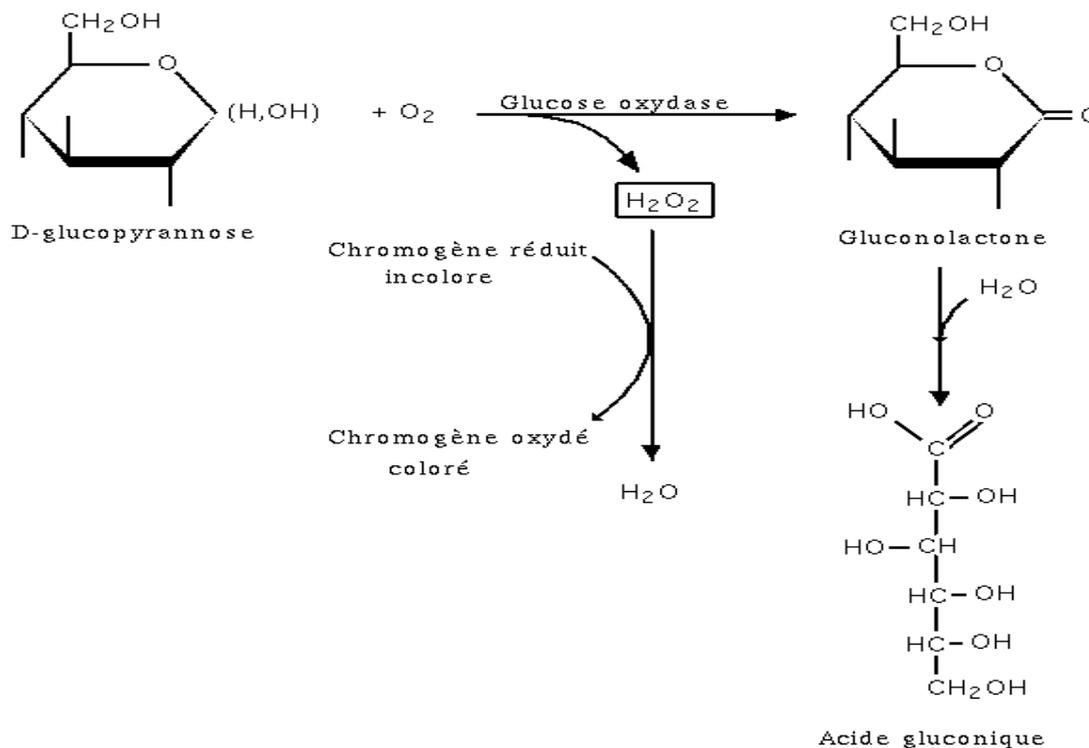


Figure I.7: Oxydation du glucose.

✓ Glucose déshydrogénase

La glucose déshydrogénase (GDH) est un nom générique désignant plusieurs types d'enzymes apparentées qui oxydent le glucose en gluconolactone mais ne réduisent pas l' O_2 . Les principales GDH utilisées sont la PQQ-glucose déshydrogénase [56], La NAD-glucose déshydrogénase [57], La FAD-glucose déshydrogénase [58].

I.6.3 L'oxyde de zinc et la détection du glucose

Les récents développements des biocapteurs s'orientent de plus en plus vers l'utilisation de certains matériaux inorganiques nanostructurés qui offrent un grand rapport surface/volume, une activité de surface accrue et un bon transfert d'électrons entre les sites actifs et l'électrode [59].

Les nanostructures de ZnO ont récemment attiré beaucoup d'attention pour la détection d'espèces chimiques et biologiques, investissant ainsi peu à peu le domaine de l'environnement et des bio-industries. Ceci est justifié par les propriétés de ce matériau (non-toxicité,

biocompatibilité, stabilité chimique, présence de surface polaire, activité catalytique, grande capacité d'adsorption, importante vitesse de transfert électronique).

Beaucoup de travaux de recherche ce sont orientés vers le développement de capteurs non-enzymatiques, assurant la détection d'espèces dans divers analytes [60].

Parmi ces nouveaux capteurs figurent les capteurs de glucose, dit dans ce cas non-enzymatiques ; certains sont à base d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques et permettent la détermination directe et à faible coût du taux de glucose sanguin sans utiliser de médiateur pour le transfert d'électrons et sans qu'il y ait perte de sensibilité due à la dénaturation des enzymes protéiques durant les procédures de détection [61] (**figure I. 8**).

Notons toutefois que le nombre de publications dans ce cas reste relativement faible.

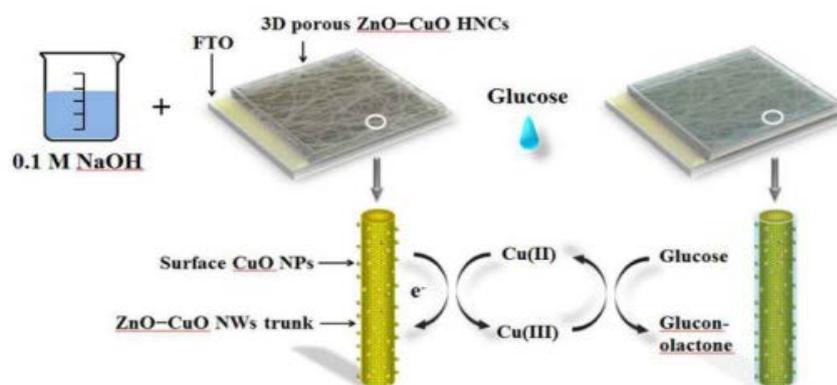


Figure I.8: Exemple de capteur non-enzymatique à base de nanofils de ZnO (des nanoparticules de CuO ont été déposées sur ces nanofils pour améliorer l'effet électrocatalytique) [62].

Toujours dans le but d'améliorer les performances de ces biocapteurs, des nanostructures de carbone (NTC-nanotubes de carbone, graphène, NFC-nanofibres de carbone) ont été introduites (**Figure I.9**) ; ceci a été encouragé par une plus grande maîtrise de leurs techniques de fabrication permettant un meilleur rapport performances/coût. La très bonne conductivité électrique de ces nanostructures de carbone, leur stabilité chimique, et leur biocompatibilité, élargit de plus en plus leur utilisation dans les capteurs de glucose, en les associant à des nanoparticules hautement catalytiques (Co-oxydes et hydroxydes, Ni-Oxydes et hydroxydes, ZnO - nanoparticules, etc.).

Parmi les nanocomposites à base de carbone nanostructuré et d'oxydes (ou hydroxydes) métalliques, présentant un grand potentiel d'action électrocatalytique vis-à-vis de la réduction

de l'O₂ et l'oxydation du glucose, nous citerons : le OGR/ZnO (OGR : Oxyde de Graphène Réduit, qui désigne le graphène obtenu par la réduction de l'oxyde de graphène)

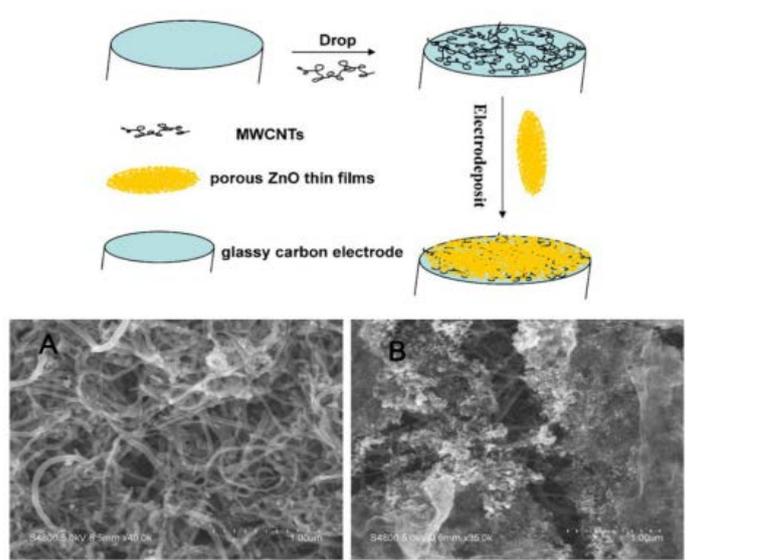


Figure I.9: Haut : préparation d'une électrode détectrice à base de ZnO et de nanotubes de carbone ; bas : images MEB des Nanotubes de carbones (A) et de ZnO/Nanotubes de carbone (B) [63].

I.7 Modification des couches minces de ZnO par des nanoparticules métalliques

Les semi-conducteurs ZnO nanostructurés ont une grande surface spécifique, une capacité de transfert d'électrons rapide, une forte adsorption sur les protéines, une bonne stabilité chimique et une biocompatibilité favorable [64,65]. Par conséquent, ils sont fréquemment utilisés pour la construction de biocapteurs enzymatiques destinés à déterminer la concentration du glucose dans le diagnostic clinique, l'analyse biologique, la transformation des aliments et la surveillance de l'environnement [66,67].

La modification de ZnO par des nanoparticules métalliques pour former des hétérostructures metal-semiconducteurs est une stratégie prometteuse pour générer de nouveaux photocatalyseurs à partir des nanoparticules tels que l'or, le cuivre, l'argent, le nickel... car ils peuvent élargir la gamme d'absorption lumineuse du semi-conducteur [68,69].

De même ces nanostructures améliorent l'activité photocatalytique des semi-conducteurs ordinaires étant donné que leurs propriétés facilitent le transfert d'électrons [70-72].

Les électrodes Au-ZnO avec différentes formes et configurations ont été systématiquement appliquées pour la dégradation catalytique de polluants organiques ou de colorants dans un liquide [73,74]. Les composites Au-ZnO ont été également testés avec succès dans des réactions photo-assistées en phase gazeuse pour détection [75], la production d'hydrogène [76] ou l'hydrogénation du CO₂ [77].

Références du chapitre I

- [1] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics*. 98(4) (2005) 041301-1.
- [2] S. Feltane, M. Roumili, 2016. « Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique ». Mémoire de Master 2, Université de Bejaïa.
- [3] O. Benhamouche, F. Djermoun, 2015. « Oxydation électrochimique du glucose et de l'acide ascorbique sur des couches minces d'oxyde cuivreux Cu_2O ». Mémoire de Master 2. Université de Bejaïa.
- [4] M. Lakhdari, Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'applications photoélectrocatalytique, Thèse de doctorat, Université de Setif 1, 2019.
- [5] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B*. 58 (1998) 14102.
- [6] A. Janotti, C. G. van de Walle, *Fundamentals. Représentant Prog. Phys.* 72 (2009) 29.
- [7] S. Fay, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, France, N°. 2899, 2003.
- [8] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [9] S. Zouhair, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail, 2007.
- [10] Pascal, Marotel, Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [11] Y. S. Park, *Journal of Applied Physics*. 39(7) (1968) 3049.
- [12] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylén, I. Lindau, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [13] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, 68(2003) 125417.
- [14] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics*. 25 (1986) 776-779.
- [15] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *Applied Physics Letters*. 80 (2002) 3518.
- [16] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu, T.Z. Fahidy, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 31 (1998) 19.

- [17] T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Tankin, W. Mac-Nevin, *J. Am. Chemistry*, 57 (1953) 2850.
- [18] A. Moustaghfir, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004.
- [19] P. Muthukumar, C. Rangasami, S. Ganesan, *Chalcogenide letters*. 10(2013) 113-119.
- [20] M. Sahall, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Afrique Science*. 2(3) (2006) 245-254.
- [21] A. Hafdallah, K. Derrar, M. S. Aida, N. Attaf, *Afrique Science*. 12(3) (2016) 26-33.
- [22] M. Fahoume, O. Maghfoul, M. Aggour, B. Hartiti, F. Chralbi, A. Ennaoui, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 90 (2006) 1437.
- [23] Y.W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, P. D, F. Ren Norton, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3046–3048
- [24] Z. Zheng, Y.F. Lu, Z.Z. Ye, H.P. He, B.H. Zhao, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 647-651.
- [25] W.-H. Kim, W.J. Maeng, M.-K. Kim, H. Kim, *J. Electrochem. Soc.* 158 (8) (2011) 495-499
- [26] R. Bhardwaj, A. Bharti, J.P. Singh, K.H. Chae, N. Goyal, S. Gautam, *Heliyon*. 4 (2018).
- [27] Q.J. Feng, S. Liu, Y. Liu, H.F. Zhao, J.Y. Lu, K. Tang, R. Li, K. Xu, H.Y. Guo, *Mater. Sci. Semicond. Process* 29 (2015) 188-192.
- [28] N. V. Giang, Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/ polymères : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 2011.
- [29] C. Badre, Etude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact : influence de fonctionnalisation et de la structure application aux films d'oxyde de zinc électrodéposés, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [30] M. Phil, S. F. R. C. Women, T. Nadu, Synthesis, structural, vibrational, thermal studies of Mg doped ZnO nano particles using chemical precipitation method. 1 (2016) 39–42.
- [31] D. Ammour, K. Larani, Elaboration d'oxyde de zinc par la méthode Sol-Gel et caractérisation par diffraction de rayon X, Thèse d'ingénieur, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2003.
- [32] C.Y. Zhang, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 10 (2007) 215-221.
- [33] C. Lévy-Clément, J. Elias, R. Tena-Zaera, I. Mora-Sero, Y. Luo and J. Bisquert, *ECS Transactions*. 6 (2007) 405-414.

- [34] C. Dehchar, Développement d'électrode modifiées à base de films minces électroactifs, application à la détection électrocatalytique, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2017.
- [35] A. T. Mai, Développement de biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection de polluants organiques en phase aqueuse, Thèse de doctorat en Chimie, Université Claude Bernard-Lyon 1, 2004.
- [36] M. Yang, D. Wang, L. Peng, Q. Zhao, Y. Lin, X. Wei, *Sensors and Actuators B*. 117 (2006) 80–85.
- [37] A. Wei, X. Sun, J. Wang, Y. Lei, X. Cai, C. Li, Z. Dong, W. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 123902.
- [38] Z. L. Wang, *Materials today*. 7(6) (2004) 26-33.
- [39] M.L. Zhang, F. Jin, M.L. Zheng, J. Liu, Z.S. Zhao, X.M. Duan, *RSC Adv.* 4 (2014) 10462–10466.
- [40] K.L. Foo, U. Hashim, K. Muhammad, C.H. Voon, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 429.
- [41] L. Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par pulvérisation cathodique en continu, Thèse de doctorat, Université Du Littoral Cot D'opale, 2012.
- [42] J. Y. Lee, J. H. Lee, H. S. Kim, C. H. Lee, H. S. Ahn, H. K. Cho, Y. Y. Kim, B. H. Kong, H. S. Lee, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 5157–5160.
- [43] S. F. Chichibu, T. Ohmori, N. Shibata, T. Koyama, T. Onuma, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4403-4405.
- [44] M. Izaki, T. Shinagawa, K.T. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba and A. Tasaka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 3326–3329.
- [45] K. C. Hsu, W. H. Hsiao, C. T. Lee, Y. T. Chen, D. S. Liu, *Materials*. 8 (2015) 7745–7756.
- [46] F. Schuster, B. Laumer, R. R. Zamani, C. Magén, J. R. Morante, J. Arbiol, and M. Stutzmann, *ACS Nano*. 8(2014) 4376-4384.
- [47] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, John Wiley and son, (2011), Second edition.
- [48] K. Doyoung, K. Hyungjun, Self-textured transparent conductive oxide film improves Efficiency of solar cells, *SPIE*, 10 (2010)1117-1120.
- [49] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, and G. Hodes, *Adv. Mater.* 17 (2005)1512-1515.

- [50] G. Valerio, M. R. Licenziati, A. Lannuzzi, A. Franzese, P. Siani, G. Riccardi, P. Rubba, *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*. 16 (2006) 279-284.
- [51] M. I. Harris, *Diabetes Care*. 21(3) (1998) 11-14.
- [52] S. L. Yu, D. C. Li, H. Chong, C.Y. Sun, K. X. Xu, *Opt. Lasers Eng.* 55 (2014) 78–83.
- [53] S. Kerzenmacher, J. Ducrée, R. Zengerle, F. von Stetten, *Journal of Power Sources*. 182 :1 (2008).
- [54] R. Wilson, A. P. F. Turner, *Biosensors and Bioelectronics*. 7 (1992)165.
- [55] A. PrévotEAU, *Electrodes enzymatiques à base d'hydrogène rédox en vue de l'oxydation du glucose*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux, 2010.
- [56] K. Kano, *Review of Polarography* 48 (2002)29-46.
- [57] K. Matsushita, H. Toyama, M. Yamada, O. Adachi, *Appl Microbiol Biotechnol*. 58 (2002)13-22.
- [58] S. Tsujimura, S. Kojima, T. Ikeda, K. Kano, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 386 (2006)645.
- [59] Z. W. Zhao, X.J. Chen, B. K. Tay, J. S. Chen, Z. J. Han, K. A. Khor, *Biosensors and Bioelectronics*. 23 (2007) 135.
- [60] Naif H. Al-Hardan, Muhammad Azmi Abdul Hamid, Roslinda Shamsudin, Norinsan Kamil Othman, Lim Kar Keng, *Sensors*. 16 (2016) 1004.
- [61] Mohammed. M. Rahman, Aslam Jamal, Sher Bahadar Khan, Mohd Faisal, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3 (2011) 1346.
- [62] C. Zhou, L. Xu, J. Song, R. Xing, S. Xu, D. Liu, H. Song, *Sci. Rep.* 4 (2014) 7382.
- [63] C. Zhang, G. Wang, M. Liu, Y. Feng, Z. Zhang, B. Fang, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 2835.
- [64] A. Wei, L. Pan, W. Huang, *Materials Science and Engineering B*. 176 (2011) 1409–1421.
- [65] A. Rodrigues, M. V. Castegnaro, J. Arguello, M. C. M. Alves, J. Morais, *Applied Surface Science*. 402 (2017) 136–141.
- [66] X. Liu, Q. Hu, Q. Wu, W. Zhang, Z. Fang, Q. Xie, *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*. 74 (2009) 154–158.

- [67] Y. H. Wang, K. J. Huang, X. Wu, *Biosensors and Bioelectronics*. 97 (2017) 305–316.
- [68] S. Sarina, E. R. Waclawik, H. Y. Zhu, *Green Chem.* 15 (2013) 1814–1833.
- [69] M. Zieba, J. L. Hueso, M. Arruebo, G. Martinez, J. Santamaria, *New J. Chem.* 38 (2014) 2037–2042.
- [70] S. Linic, P. Christopher, D. B. Ingram, *Nat. Mater.* 10 (2011) 911–921.
- [71] S. Linic, P. Christopher, H. L. Xin, A. Marimuthu, *Accounts Chem. Res.* 46 (2013) 1890–1899.
- [72] F. Dieleman, M. S. Tame, Y. Sonnefraud, M. S. Kim, S. A. Mater, *Nano Lett.* 17 (2017) 7455–7461.
- [73] L. Ma, S. J. Ding, *Mater. Lett.* 217 (2018) 255–258.
- [74] R. Kavitha, S. G. Kumar, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 93 (2019) 59–91.
- [75] N. Gogurla, A. K. Sinha, S. Santra, S. Manna, S. K. Ray, *Scientific Reports*. 4 (2014) 6483.
- [76] M. J. Sampaio, J. W. L. Oliveira, C. I. L. Sombrio, D. L. Baptista, S.R. Teixeira, S.A.C. Carabineiro, C. G. Silva, J. L. Faria, *Appl. Catal. A-Gen.* 518 (2016) 198–205.
- [77] C. J. Wang, O. Ranasingha, S. Natesakhawat, P. R. Ohodnicki, M. Andio, J.P. Lewis, C. Matranga, *Nanoscale*. 5 (2013) 6968–6974.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques expérimentales d'élaboration (électrochimiques) et de caractérisation (structurales, morphologiques et optiques) citées dans la littérature pour le dépôt de couche mince de ZnO par électrodéposition.

Une description des conditions d'élaboration, de l'électrolyte, et le montage utilisé qui permet de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

Les techniques électrochimiques sont à leurs tours présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur performance dans l'étude de l'électrodéposition de couche mince de ZnO. Les méthodes d'analyse de la morphologie (MEB) et de la structure (DRX) permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus par les techniques électrochimiques.

II.2 Conditions expérimentales

D'après les littératures [1-3] l'électrodéposition est facile à mettre en œuvre, avec un équipement moins coûteux et des résultats similaires à ceux obtenus par d'autres techniques.

Cette technique est parfaitement adaptée à la synthèse de matériaux nanostructuré et des couches minces de ZnO pures d'excellente qualité, de formes et d'états de surface bien contrôlés.

L'électrodéposition de couche mince de ZnO a été découverte en 1996 par S. Peulon et D. Lincot [4], et depuis un très grand nombre de papiers sont parus en adoptant cette méthode de synthèse pour préparer les couches minces d'oxyde de zinc [5-14].

II.3 L'électrodéposition

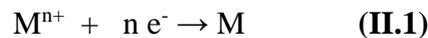
II.3.1 Généralité sur la méthode d'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique électrochimique, bien connue pour le dépôt de métaux et d'alliages métalliques au niveau industriel, avec un large éventail d'applications allant des traitements de surface sur de grandes surfaces (par exemple la galvanoplastie du zinc) aux industries électriques les plus avancées [15]. Elle est devenue une nano technique efficace pour la synthèse de couches minces de semi-conducteurs et de nanostructures, en particulier de chalcogénures et d'oxyde. Le semi-conducteur par l'électrodéposition qui a été introduit en

1996, a suscité plus d'intérêt en raison de la simplicité et du faible coût de cette technique. Les méthodes d'électrodéposition de couches minces de ZnO cristallines sont généralement remplies à partir de solution aqueuses utilisant respectivement des ions nitrate, de l'oxygène dissous ou de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) comme précurseur [16].

II.3.2 Le principe de l'électrodéposition

Le principe de l'électrodéposition est très simple, il s'agit d'une réaction redox (oxydo-réduction), le processus d'électrodéposition implique le transfert d'électrons vers une électrode, en mesurant le courant dans la cellule électrochimique. La réaction à l'électrode de travail dans l'électrolyte aqueux est juste une simple réduction d'un métal (M) [17].



De plus l'électrodéposition est une technologie de matériaux utilisant un potentiel ou un courant appliqué suivi par le biais d'une solution électrolytique qui contient des ions métalliques. La croissance électrochimique du film métallique se produit dans un réservoir, avec deux électrodes immergées dans l'électrolyte, chacun étant en contact avec la même source d'énergie électrique externe. Cette technique se produit en appliquant un courant à travers la solution entre les deux électrodes, ce qui entraîne la croissance du film à l'électrode polarisée négativement (la cathode) où le processus de réduction des ions métalliques se produit, afin de fermer le circuit, un processus d'oxydation doit se produire à l'électrode opposée chargée positivement (l'anode) [18].

Les schémas ci-dessous résument le principe et les principales étapes de la méthode.

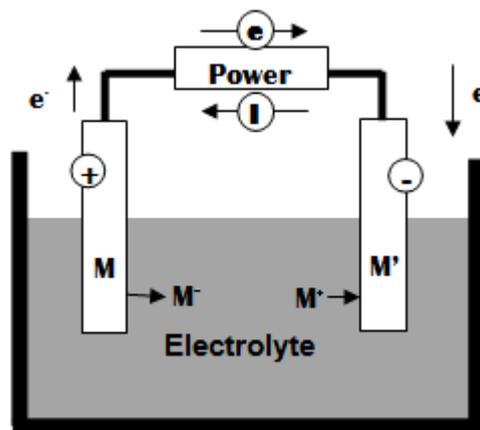


Figure II.1: Simple système d'électrodéposition [19]

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la **Figure II.2**. Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par la suite, les adatoms diffusés sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations,).

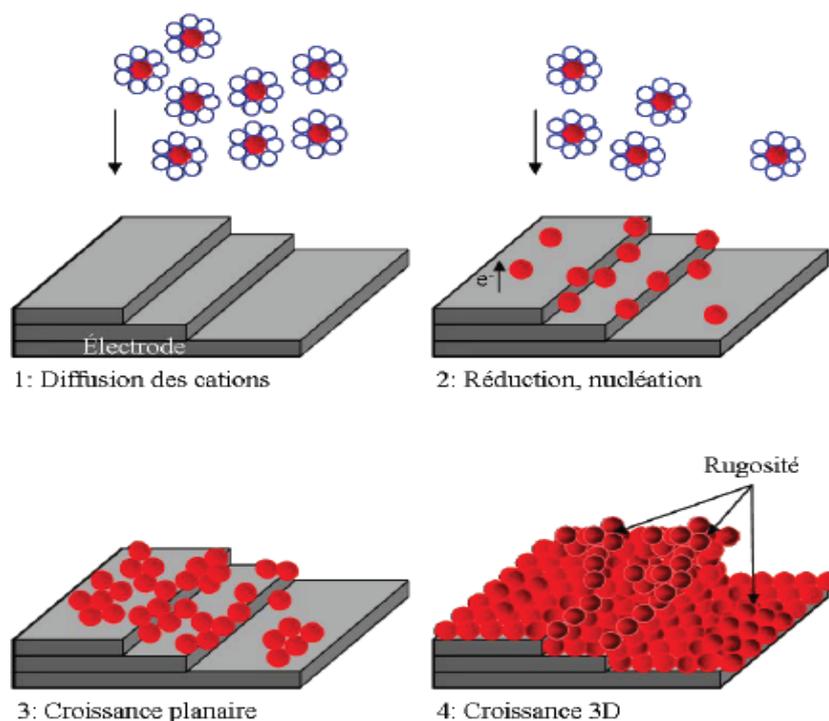


Figure II.2: Schéma des principales étapes du procédé d'électrodéposition [20].

II.3.3 Les avantages de l'électrodéposition

La méthode d'électrodéposition offre plusieurs avantages par comparaison à d'autres techniques de dépôt [21, 22], nous citons :

- La texture du matériau déposé dépend de la composition de l'électrolyte [22].
- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode [21], la simplicité, le coût, un état doux de croissance du film [21-24] et de sa capacité intrinsèque à contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge, ou le potentiel de dépôt [25].

-Le rendement élevé et la bonne reproductibilité des résultats [26].

II.3.4 Les inconvénients de l'électrodéposition

- Difficile dans le cas de la codéposition de deux ou de plusieurs éléments.
- Le dépôt est effectué uniquement sur les substrats conducteurs, autrement dit, impossible de déposer des couches sur des substrats isolants.

II.4 Cellules électrochimique :

D'après la littérature, l'électrodéposition de l'oxyde de zinc (ZnO) est réalisée dans une cellule en verre à double parois pour la circulation d'eau, ce qui permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté [27].

La cellule contient une solution dite électrolyte et trois électrodes ; l'électrode de travail (ET) qui représente le substrat, l'électrode de référence (ER) au calomel saturé, électrode auxiliaire ou la contre électrode (CE) en platine [28].

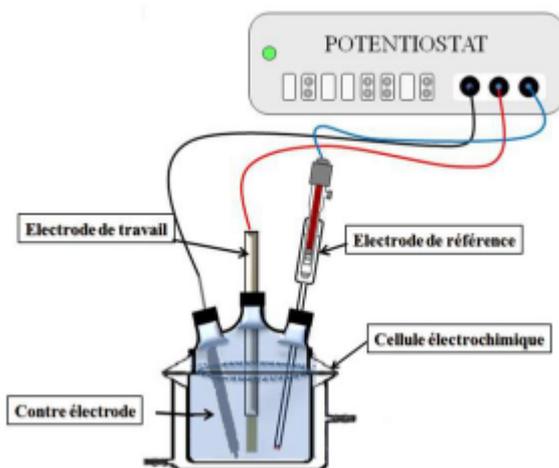


Figure II.3: Cellule électrochimique à trois électrodes

II.4.1 Les différents types d'électrodes

II.4.1.1 Électrode de travail (ET)

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel. En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande

période, doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner. De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible [29].

Plusieurs substrats ont été cités dans la littérature pour le dépôt des couches minces de ZnO, tels que :

- **Substrat verre-ITO**

L'oxyde d'indium-étain (ou oxyde d'indium dopé à l'étain ou ITO pour l'appellation anglaise : (indium tin oxyde) est un mélange d'oxyde d'indium (III) (In_2O_3) et d'oxyde d'étain(IV) (SnO_2), dans la proportion massique typique de 90% du premier et 10% du second [30].

C'est un oxyde transparent communément utilisé sur substrat de verre dans divers dispositifs de l'optoélectronique [31]. C'est un semi-conducteur de type n qui a une faible résistivité et une surface égale à 1cm^2 . Quant à ses propriétés optiques, il a un large gap (3.5-4.3 eV) [32], et présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infrarouge [33]. La valeur de l'indice de réfraction de l'ITO se situe entre 1,66 et 2,48 [34].

En générale les propriétés physiques de l'ITO ne dépendent pas de sa composition chimique mais de la méthode et les conditions d'élaboration, en plus de la nature, la température du substrat pendant le dépôt et sa structure et les traitements thermiques [35]. Les propriétés optiques et électriques sont aussi liées à la structure et la morphologie des couches minces d'ITO [36].

- **Substrat en carbone vitreux**

Le carbone vitreux est un matériau amorphe dont les premières voies d'élaboration ont été brevetées dans les années 1960 [37]. Ce matériau est élaboré à partir de précurseurs de type résine phénolique [36], polycarbodiimide [38], ... carbonisés à plus de 1600°C . Il possède de bonnes propriétés électriques mais aussi mécaniques, une large fenêtre de potentiel, une certaine inertie chimique et une bonne reproductibilité nécessaire pour les analyses électrochimiques [39].

Le carbone vitreux, très fréquemment rencontré dans la littérature ne présente pas de porosité, et sa surface spécifique, connue et contrôlée, est proche de sa surface géométrique. Les surfaces de CV présentent de surcroit l'avantage de pouvoir être régénérées après utilisation par polissage mécanique [39].

Les électrodes massives de carbone vitreux sont utilisées depuis 1972 pour des applications électro-analytiques, mais pour atteindre des sensibilités permettant de détecter des composés à l'état de traces, il est nécessaire de les modifier en surface par des films métalliques : or, platine ou bismuth [39], des nanoparticules [40], des films polymères [41] ou encore des films organiques greffés à partir de sels de diazonium ou d'amines [42].

On peut citer en exemple les travaux de Ji et coll [41], qui réalisent des électrodes en carbone vitreux recouvertes d'un film mince de phénantroline afin de favoriser l'adsorption du plomb. Il est ainsi possible d'analyser des concentrations en Pb(II) allant jusqu'à 0,003 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

- **Substrat en Cuivre**

La caractéristique essentielle du cuivre est sa qualité de bon conducteur de l'électricité. La conductibilité électrique du cuivre a été prise comme référence par la Commission Électrotechnique Internationale en 1913 et la résistivité du cuivre, d'une valeur de 1,724 microhm.Cm à l'état recuit, est l'étalon de cette mesure. La conductibilité du cuivre est par définition, égale à 100 % IACS (International Annealed Copper Standard). Seul l'argent a des performances légèrement meilleures sur ce point (environ 106 IACS) [43].

La solidité du fil cuivre et la fiabilité des contacts qu'il permet d'obtenir sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé du cuivre dans toute l'industrie de la construction électrique, dans la distribution de l'énergie électrique, dans la fabrication du matériel électrique et des composants électroniques. A titre d'exemple, 95% des fils conducteurs d'un airbus sont en cuivre [44].

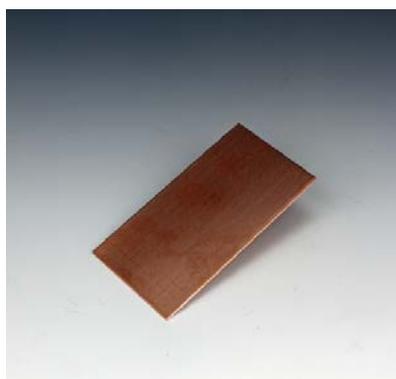


Figure II.4: électrode en cuivre

- **Substrat en acier**

L'acier est un alliage métallique ferreux, qui est d'ailleurs principalement composé de fer, l'élément additionnel étant le carbone, qui n'est présent qu'à l'état de traces infimes. Selon les aciers, la teneur en carbone est comprise entre environ 0.005% et 1,5% en masse, elle monte très rarement jusqu'à 2%. Et contenant également d'autres éléments d'alliage soit de type interstitiel soit de type métallique : O, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Cu, Fe [45].

II.4.1.2 Électrode de référence (ER) :

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exacte entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail. D'après les expériences réalisées dans les littératures [1-3], l'électrode au calomel saturé est la plus souvent utilisée. Les valeurs de potentiel de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) sont respectivement égales à 0,244V pour l'électrode au calomel (KCl sat.) et à 0,197V pour celle au chlorure d'argent (KCl sat.) à 25 °C. Il existe entre l'électrode de référence au calomel et l'électrode au chlorure d'argent la relation suivante : $(E_{1/2})_{Ag} = (E_{1/2})_{ESC} + (-0,042)$, les potentiels étant exprimés en volt.

II.4.1.3 Électrode auxiliaire (contre électrode « CE »)

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite. Cette dernière est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

II.5 Solutions électrolytiques

A travers l'étude réalisée dans la littérature [46]. L'oxyde de zinc est déposé par électro-réduction à partir de deux solutions obtenues par la dissolution d'une quantité de $ZnCl_2$ ou de $Zn(NO_3)_2$, dans l'eau distillée en présence des électrolytes support KCl et KNO_3 . Pour la modification de ZnO, ils utilisent les sulfates (exemples : $Ni(SO_4^{2-})$, $Cu(SO_4^{2-})$etc en présence de K_2SO_4).

Pour les tests électro catalytiques, ils utilisent une solution à analyser (exemple : le glucose) dans la solution tampon phosphate 0.1 M, pH=7.

II.6 Appareillage et montage électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Volta Master, qui permet de choisir la méthode, les paramètres expérimentaux et le traitement des données. Ce potentiostat permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa.



Figure II.5: Montage globale de l'illustration

Ce logiciel donne accès à la programmation et à l'exécution d'une expérience avec sauvegarde des paramètres et des résultats expérimentaux et donne aussi accès au traitement des résultats et des courbes stockées. Il permet également d'utiliser différentes méthodes de déposition [47].

II.7 Les méthodes électrochimiques d'élaboration des couches minces

Les méthodes électrochimiques jouent un double rôle, premièrement, en tant que méthodes de dépôt de métal, deuxièmement, en tant que méthodes de détermination du mécanisme de réaction [48]. Les principales techniques utilisées pour l'élaboration des couches minces sont la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie.

II.7.1 La voltammétrie cyclique

Le principe général de la voltammétrie est l'obtention d'une réponse (courant i) du système étudié en lui imposant une variation progressive du potentiel d'électrode E (balayage de potentiel). Si cette variation est effectuée dans un seul sens, la voltammétrie est appelée linéaire ; si elle est effectuée successivement dans un sens puis dans le sens inverse, elle est appelée voltammétrie cyclique. Cette technique est très utilisée en électrochimie.

C'est une méthode de choix pour acquérir, simplement et rapidement des informations sur le système redox, elle permet d'approfondir les mécanismes des réactions en présence d'une espèce adsorbée ou en étudiant l'effet d'une réaction chimique [49,50].

La **figure II.3** montre l'exemple d'une courbe de voltammétrie cyclique permettant de voir la sensibilité de l'électrode modifiée au glucose.

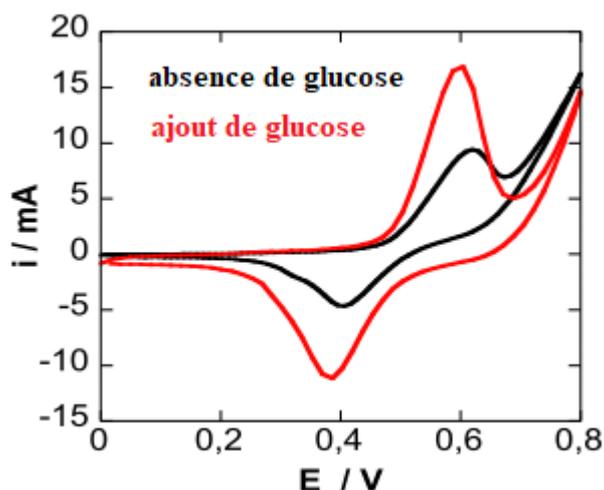


Figure II.6: Voltammétrie cyclique avec et sans la présence de glucose [51].

II.7.2 La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie (CP) ou la méthode galvanostatique est une méthode fondamentale en analyse électrochimique largement employée dans la caractérisation des systèmes électrochimiques. Le principe de la CP est simple, c'est la mesure de la tension aux bornes de la cellule électrochimique en lui imposant une densité de courant constante. Expérimentalement il est nécessaire d'utiliser un potentiostat/galvanostat-booster afin d'établir le suivi de la tension de la cellule électrochimique au cours du temps [52].

II.7.3 La chronoamperométrie

La chronoamperométrie (CA) est une méthode en tout point similaire à la chronopotentiométrie, à l'exception que le vecteur d'entrée (courant) devient la réponse du système, dans ce cas on mesure l'évolution du courant au cours du temps en appliquant une différence de potentiel aux bornes de la cellule électrochimique [53,54]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de "Cottrel" comme suite :

$$I = n.F.C (D/t)^{1/2} \quad (II.2)$$

Où :

I densité du courant ;

n nombre d'électrons échangés ;

F constante de Fraday ;

D coefficient de diffusion ;

C concentration et **t** le temps.

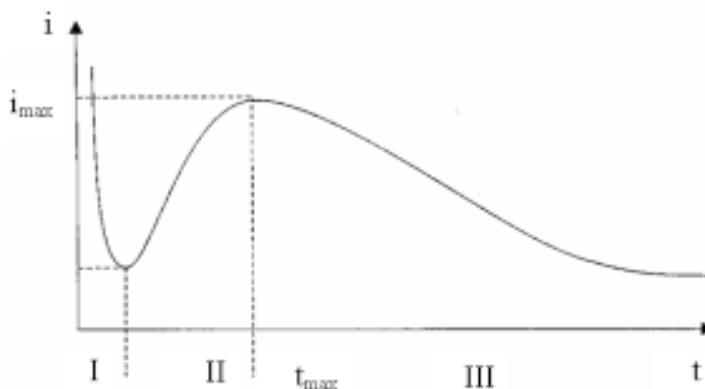


Figure II.7 : allure générale d'une courbe courant-temps

- 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.8 Techniques de caractérisation des couches minces de ZnO

La caractérisation structurale, morphologique et optique des couches minces de ZnO est effectuée par différentes techniques, à savoir, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, et la spectrométrie UV-visible, dans ce paragraphe, nous rappelons brièvement les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

II.8.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale indispensable dans le domaine des matériaux, elle ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés. C'est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, très utilisée pour identifier la nature et la structure cristalline des dépôts. Elle permet de mesurer avec précision les distances $d(hkl)$ d'un cristal, à partir de la mesure des angles de déviation 2θ d'un faisceau de rayon X incident [55]

L'appareillage comprend un générateur de haute tension (60kV maximum), courant (60 mA maximum), un tube à RX (anticathode cuivre, molybdène, cobalt...), un refroidissement à eau, un détecteur CCD (auparavant des compteurs Geiger ou proportionnels étaient utilisés), et un ensemble électronique chargé de piloter le goniomètre et d'enregistrer les diffractogrammes ou spectres $I = f(\theta)$, comme le montre **la figure II.8** ci-dessous.

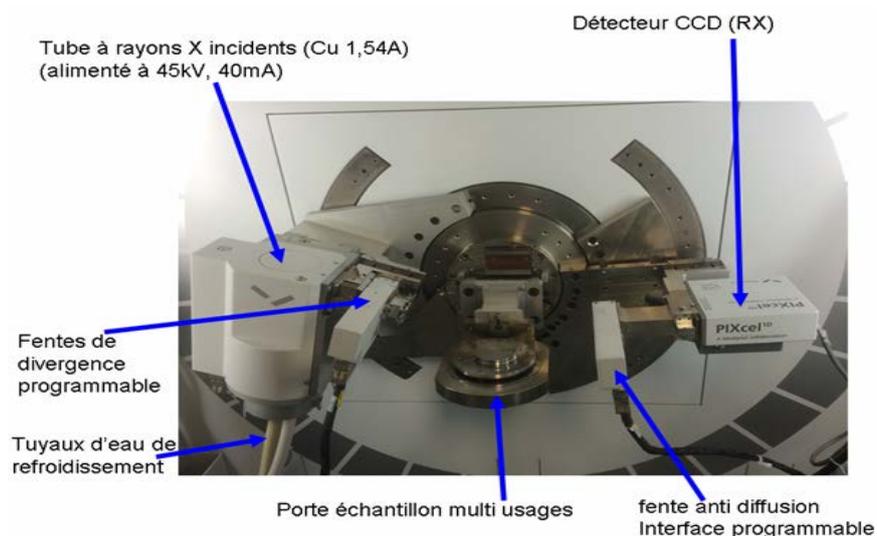


Figure II.8: vue en détail du porte échantillon et tête goniométrique avec le tube RX, fentes programmables et détecteur.

II.8.1.1 Principe

Le principe de la technique est basé sur l'utilisation d'un rayonnement X monochromatique produit par un générateur à anticathode en cuivre d'une longueur d'onde $\lambda=1,5405980 \text{ \AA}$.

On considère un matériau cristallin dont les plans réticulaires sont séparés par une distance d_{hkl} . Ce matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ en faisant un angle de diffraction (θ) avec les plans qui sont présentés sur la figure ci-dessous.

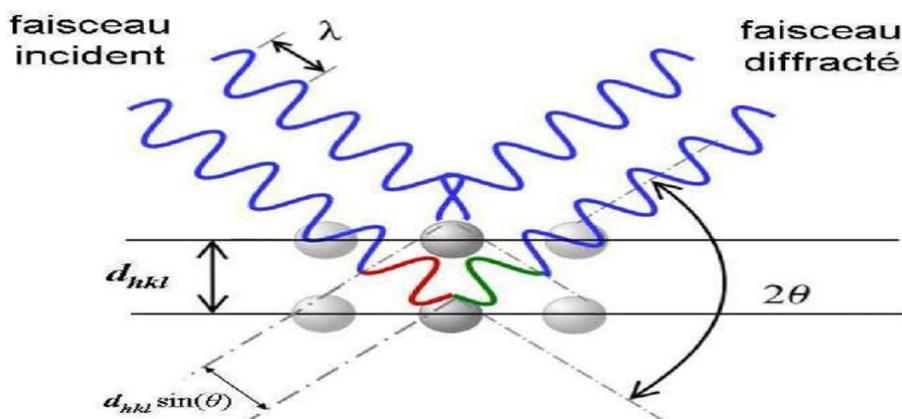


Figure II.9: principe de diffraction des rayons X

Les pics de diffraction sont déterminés par la loi de **Bragg** selon l'équation suivante :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Avec :

n est l'ordre de réflexion ;

λ est la longueur d'onde des rayons X (cm^{-1}) ;

d est la distance inter-réticulaire (cm) ;

θ est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

II.8.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique (ME) est une microscopie qui utilise un faisceau pour créer une image très agrandie d'un objet.

La microscopie électronique à balayage, MEB où SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais, est une technique applicable pour l'étude de la microstructure des matériaux. Constituée d'une source d'électrons de lentilles électromagnétiques et de détecteurs d'électrons, Le principe du MEB consiste à balayer la surface point par point par un faisceau d'électrons très fin. En effet, l'interaction électrons-matière est capable de produire des images en haute résolution de la surface. L'interaction électrons-matière donne naissance à divers rayonnements qui transportent des informations sur la nature chimique de l'objet dont ils sont issus : électrons secondaires et rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X [56].

Les électrons secondaires résultant de l'ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau d'électrons. Ces électrons sont de faible énergie, quelques eV. L'image formée par ce signal donnera donc des informations sur la topographie de l'échantillon sur une profondeur de 10nm d'épaisseur, ils sont utilisés pour identifier la structure des films (taille de grain, organisation, etc...).

La deuxième grande source de contraste de l'imagerie électronique est constituée par les électrons rétrodiffusés à la suite d'un choc élastique entre le faisceau incident et les atomes de la cible. Ces électrons proviennent de la zone relativement profonde autour du point d'impact à cause de leur énergie élevée. Le contraste de l'image obtenue par la détection de ces électrons est topographique dans une faible mesure. Ils permettent d'obtenir des informations sur la composition chimique des films.

Enfin l'émission des rayons X résultant de l'injection d'un électron de la couche interne pour le remplacer par un électron d'une couche supérieure, l'étude de ces photons X permet une analyse quantitative de la composition d'échantillons.

Le MEB a un champ d'application très vaste et il a plusieurs avantages :

- La facilité d'observation et d'interprétation des images
- Étude d'objets divers sans aucune préparation préalable
- Possibilité d'association avec la microanalyse

L'image sur la **figure II.10** résume le principe de l'appareillage de cette technique.



Figure II.10: analyse à la microscopie électronique à balayage

II.8.3 La spectrométrie ultraviolet-visible

La spectrométrie UV-visible est une méthode non destructive qui repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 180-800nm. Elle est employée pour mesurer le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, ainsi que les transitions d'excitation possible de l'état fondamental à l'état excité seront observées sur le spectre qui est le plus souvent présenté comme une solution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Cette technique permet de sonder les transitions d'excitations [57]. Son appareillage est présenté sur la **figure II.11**.

Ce spectre d'absorption permet de caractériser une molécule, il est l'un des critères d'identification de la molécule.

Lorsque le spectre d'une molécule ou d'un ion est connu, la spectrométrie UV-Visible est très utile pour faire l'analyse quantitative, en appliquant la loi de **Beer Lambert** [58] :

$$A = \epsilon CL \quad (\text{II.3})$$

- **A** est l'absorbance ;
- **ϵ** est le coefficient d'absorption molaire (constante) ;
- **L** est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré ;
- **C** est la concentration de l'entité chimique.



Figure II.11: appareillage de la spectrométrie UV-visible.

Références du chapitre II

- [1] M. Touati, M. Smaoun, « Élaboration et Caractérisation de ZnO sur le silicium et le silicium poreux pour application comme capteur de gaz », Mémoire de Master, Université de Béjaïa
- [2] S. Derbal, « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », Diplôme de Magister, Université Ferhat ABBAS- Setif1, 2014.
- [3] E. Roy, Elaboration électrochimique et caractérisation de nanofils d'antimoine et d'or, Thèse de doctorat, Université de Marne-La-vallée, 2002.
- [4] S. Peulon, D. Lincot, *Advanced Materials*, 8 (1996) 166.
- [5] Y. Tang, L. Luo, Z. Chen, Y. Jiang, B. Li, Z. Jia, L. Xu, *Electrochemistry Communications*. 9 (2007) 289.
- [6] J. Elias, R. Tena-Zaera, C. Lévy-Clément, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 621 (2008) 171.
- [7] Th. Pauporté, I. Jirka, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 7558.
- [8] M. Berruet, M. Vazquez, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 13 (2010)239.
- [9] B. Xue, Y. Liang, L. Donglai, N. Eryong, S. Congli, F. Huanhuan, X. jingjing, J.Yong, J. Zhifeng, S. Xiaosong, *Applied Surface Science*. 257 (2011) 10317.
- [10] H. Cui, M. Mollar, B. Marí, *Optical Materials*. 33 (2011) 327.
- [11] P. K. Samanta, S. Basak, *Materials Letters*. 83 (2012) 97.
- [12] F. Hu, Y. Xia, Z. Guan, X. Yin, T. He, *Electrochimica Acta*, 69 (2012) 97.
- [13] E. Matei, M. Enculescu, N. Preda, I. Enculescu, *Materials Chemistry and Physics*. 134 (2012) 988.
- [14] M. R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, A. Azizi, *Materials Letters*. 67 (2012) 331.
- [15] D. Lincot, *Thin solide film*. 487 (2005) 40-48.
- [16] Gu. Changdong, Li. Jun, Li. Jianshe, Z. Guoqu, *Applied Surface Science*. 253 (2007) 7011-7015.
- [17] M. L. Munford, A. A. Pasa, 120037171_E-ECHP_00_00_R2_081905. (1805) 821-832.
- [18] G. Zangari, *Fundamentals of Electrodeposition*, Elsevier Inc. (2018) 141-160.
- [19] N. U. Saidin, K. K. Ying, N. I. Khuan, *Industrial Technology Division*. 1-5.
- [20] M. Allemand, 2011, « Synthèse et caractérisation de films minces électrodéposés de cuivre palladium ». Mémoire, Université de Québec.
- [21] L.C.Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Taoc, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 3090-3095.
- [22] S. Chauhan, P. Rajaram, *Solar Energy Materails & Solar Cells*. 92 (2008) 550-557.

- [23] R.P.Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W.Siripala, *Thin Solid Films* 500 (2006) 241-246.
- [24] X. Han, R. Liu, W. Chen, Zhude Xu, *Thin Solid Films*. 516 (2006) 4025-4029.
- [25] C.V. Pecequiloa, Z. Panossian, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 3870-3875.
- [26] W.H. HO, H.C. Chen, S.K. Yen, *Surface & Coatings Technology*. 201 (2007) 7100-7106.
- [27] R. Khalil, *Electrodépot de ZnO en milieux liquide ioniques : études physico-chimiques des différentes étapes*, Thèse de doctorat, Sorbonne Université, Université libanaise, 2018.
- [28] I. Mazerie, *Développement de capteurs électrochimiques par échantillonnage de courant sur réseau d'électrons*, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, 2016.
- [29] P.T. Kissinger, W.R. Heinemann. *Laboratoire techniques inelectroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker (1984), New York.
- [30] G. Legeay, *Couches minces amorphes d'ITO : caractérisation, structure, évolution et fonctionnalisation sous rayonnements UV*, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, (2011).
- [31] Erie H. Morales, Ulrike Diebold, *Applied physics letters*. 95 (2009) 253105.
- [32] A. Khodorov, M. Piechowiak, M. J. M. Gomes, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 7829-7833.
- [33] X. Zhang, W. Wu, T. Tian, Y. Man, J. Wang, *Materials Research Bulletin*. 43 (2008) 1016–1022.
- [34] J. C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, N. I. Perctin, R. Stuck, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 163-175.
- [35] N. Manavizadeh, F. A. Boroumand, E. Asl-Soleimani, F. Raissi, S. Bagherzadeh, A. Khodayari, M. A. Rasouli. *Thin Solid Films* 517 (2009) 2324–2327.
- [36] V. Malathy, S. Sivaranjani, V.S. Vidhya, J. Joseph Prince, T.Balasubramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 1508–1516.
- [37] B. Redfern, *Bodies and shapes of carbonaceous materials and processes for their production*, US3109712A, 1963.
- [38] K.C.N.I.I. Saito, A.C.N.I.I. Hagiwara, *Vitreous carbon-active carbon composite material, process for producing said composite material, and polarizable electrode using said composite material for use in electric double layer capacitor*, EP0626357 A2, (1994).
- [39] W. Van Der Linden, J. Dieker, *Galaxy Carbonas Electrode Material in Electro-Analytical Chemistry*. (1980).
- [40] R. Sivasubramanian, M. V. Sangaranarayanan, *Talanta*. 85 (2011) 2142–2147.
- [41] C. Y. Ji, P. Li, H. W. Ma, G. C. Yang, M. Zhang, *RSC Adv*. 5 (2015) 797–802.
- [42] L. Fan, J. Chen, S. Zhu, M. Wang, G. Xu, *Electrochem. Commun*. 11 (2009) 1823–1825.

- [43] S. Jakani. Effet des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé. Physique. Université Paris Sud - Paris XI, 2004.
- [44] J. D. Verhoeven, John Wiley and Sons. (1975) 48-52.
- [45] K. Abdoune., S. Abdoune. « Étude de la réaction d'oxydation du phénol sur l'acier et le cuivre modifiés et non modifiés ». Mémoire de Master. Université de Béjaïa. 2018.
- [46] A. Fourar, S. Zouggar, « Elaboration des couches minces de ZnO modifiées par Mn, Ni, Cu et l'étude à l'activité électrocatalytique Atlantique », Mémoire de Master, Université de Béjaïa, 2017.
- [47] Z. Ouahia, H. Barache, « 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 », Mémoire de Master, Université de Béjaïa, 2014.
- [48] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, J. Electroanal Chem, 138 (1982) 225.
- [49] M.V. Reddy, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, Electrochemistry Communications. 9 (2007) 409-415.
- [50] G. Feng, Y. Xiong, H. Wang, Electro Chimica Acta. 53 (2008) 8253-8257.
- [51] H. Belkhalifa, F. Teodorescu, G. Quéniat, Y. Coffinier, N. Dokhan, S. Sam, A. Abderrahmani, R. Boukherroub, S. Szunerits, Sensors and Actuators B. 237 (2016) 693.
- [52] D. A. Stevens, J. R. Dhan, Journal of the Electrochemical Society. 150 (2003) 770-775.
- [53] S. C. Zignani, E. Antolini, E. R. Gonzalez, Journal of Power Sources. 191 (2009) 344-350.
- [54] S. C. Zignani, E. Antolini, E. R. Gonzalez, Journal of Power Sources. 182 (2008) 83-90.
- [55] C. Aronica, E. Jeanneau, Techniques et études des structures cristallines, (2009).
- [56] J. L. Martin, A. George, traité des matériaux, vol 3, 1^{ère} édition, presses polytechniques et universitaires romandes lausane (1998).
- [57] T. Brouri, Elaboration et étude des propriétés électriques des couches minces de ZnO, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [58] A. Camut, Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, multispec à l'unité de pharmacie clinique et cancérologique de l'hôpital bon secours de Metz : aspects analytiques et organisations, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2009.

Chapitre III

Synthèse des travaux réalisés dans la littérature

Ce chapitre est consacré à l'étude des travaux réalisés dans la littérature sur la modification de ZnO par des nanoparticules métalliques et son activité électrocatalytique vis à vis de l'oxydation du glucose, la première partie de ce chapitre est une description des travaux réalisés par **Y. Yang et al** sur l'élaboration d'un capteur non enzymatique du glucose par une électrode de carbone vitreux modifiée par Ni-ZnO et la deuxième partie traite des travaux réalisés par **F. Zhou et al** sur l'élaboration d'un capteur enzymatique du glucose par une électrode d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) modifiée par Au-ZnO.

III.1 Partie 1 : Synthèse des travaux de Y. Yang et al

III.1.1 Introduction

Le diabète est un problème de santé majeur qui cause 4 millions de décès chaque année et 171 millions de personnes en souffrent dans le monde entier. Bien qu'il n'existe pas de remède contre le diabète, le taux de glucose sanguin des patients diabétiques doit être étroitement surveillé pour éviter de nouvelles complications. Ainsi, la surveillance du glucose dans le sang est devenue un besoin inévitable conduisant à la fabrication d'appareils de détection du sucre sanguin précis et sensibles pour le diagnostic clinique et les soins personnels [1].

Depuis quelques années, l'électro-oxydation du glucose est devenue un sujet de recherche dans lequel plusieurs méthodes de détection ont été utilisées pour la modification de ZnO par différents métaux de transition tels que le Co [2,3], Ni [4-6], Mn [7], et Cu [8,9]. Cette partie est consacrée à la présentation du travail de Yang et al [10], dans lequel un capteur électrochimique du glucose non enzymatique a été élaboré à base d'une électrode de carbone vitreux modifiée par Ni-ZnO.

Pour préparer l'électrode modifiée au Ni-ZnO /CV, les films de ZnO ont été préparés par électrodéposition avec 10 ml de solution de Zn (NO₃)₂ et (CH₂)₆N₄ (4 :1 v/v) en utilisant un potentiel constant de -0,9V pendant 4000s à 70 C°, l'électrode obtenue a été immergée dans 10mM de NiSO₄ à travers la réduction électrocatalytique à un potentiel constant de -0,9V pendant 60s à une température ambiante. Ils ont étudié ensuite leurs réponses électrocatalytiques vis-à-vis de l'oxydation du glucose.

Cette expérience a été évaluée par la voltampérométrie cyclique et la chronampérométrie, et caractérisée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'EDX.

III.1.2 Caractérisation morphologique de l'électrode modifiée

L'observation de la surface des films en microscopie électronique à balayage permet de vérifier l'homogénéité des films ainsi que la forme des grains.

La morphologie de surface des électrodes modifiées ZnO et Ni-ZnO ont été caractérisées par MEB. Comme le montre la **figure III. 1**, le ZnO déposé sur le CV est très uniforme et réparti sur toute la surface avec un diamètre moyen de $\sim 1 \mu\text{m}$, montrant une microstructure tridimensionnelle (3D). Cette structure 3D de ZnO peut fournir une grande surface, conduisant à une grande surface électroactive sur l'électrode modifiée.

Après la réduction électrochimique dans la solution de précurseur d'ions nickel (1 mM NiSO₄), des nanoparticules métalliques ont été formées et déposées sur le film composite. Comme le montre la **figure III.1 (C)**, nous pouvons constater que le ZnO a été modifié avec succès avec du Ni qui mesure environ 100 nm de diamètre.

En outre, la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) a été utilisée pour étudier les composants du composite Ni-ZnO (**figure III. 1 (D)**). Il a été constaté que l'échantillon de Ni-ZnO contenait principalement des éléments Zn, O et Ni, ce qui prouve que Ni-ZnO a été électrodéposé avec succès.

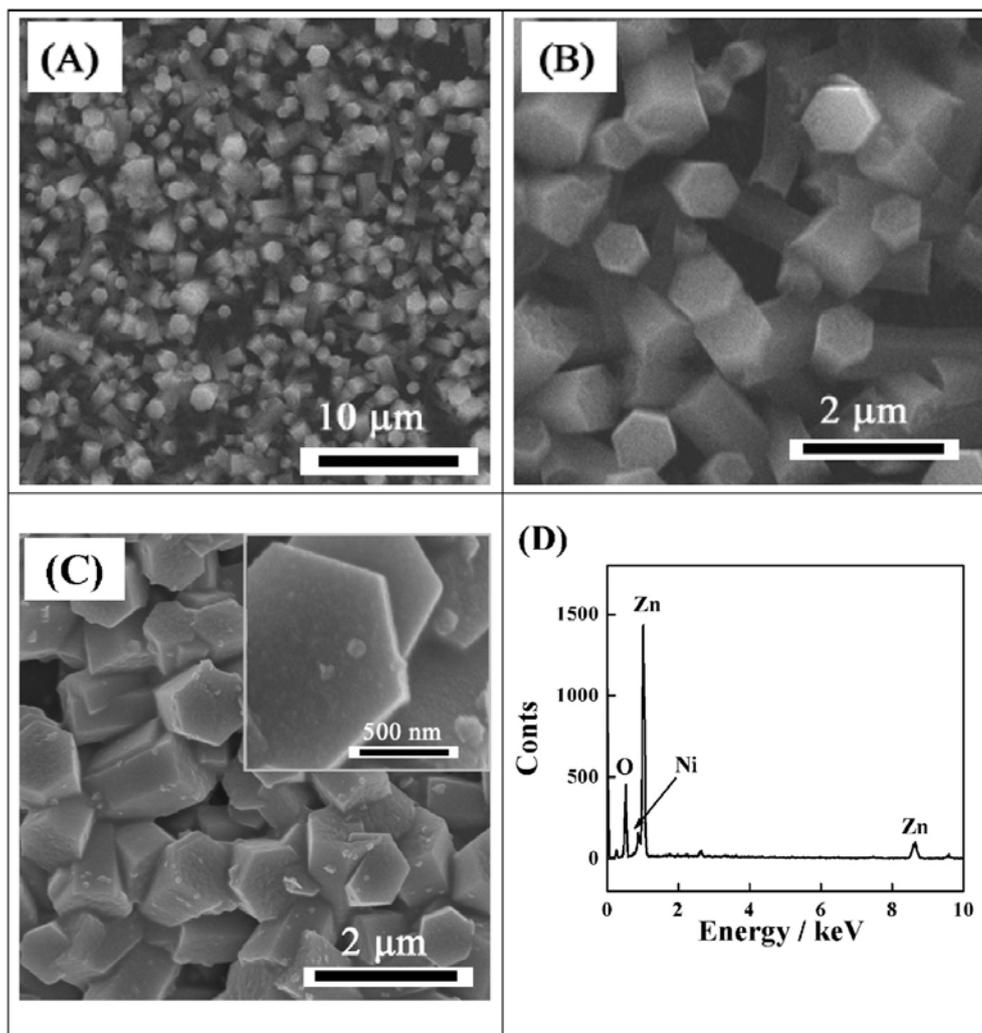


Figure III.1: images MEB de l'électrode ZnO/CV à faible (A) et fort (B) grossissement ; (C) image MEB de l'électrode Ni-ZnO/CV (l'encadré montre un fort grossissement) ; (D) spectre EDX de l'électrode Ni-ZnO/CV.

III.1.3 Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique :

L'oxydation électrochimique du glucose sur différentes électrodes a été étudiée et comparée, comme le montre la **figure III.2**.

On remarque, qu'il n'y a pas eu de réponse significative du glucose sur l'électrode nue de carbone vitreux (CV) et ZnO / CV, indiquant que l'oxydation électrochimique du glucose à la surface nue des électrodes CV et ZnO / CV était difficile. Pendant ce temps, les électrodes Ni / CV ont montré une paire de pics redox avec un pic d'oxydation à environ 0,58 V et un pic de réduction à environ 0,46 V (ligne pleine). Après l'ajout de glucose, le potentiel de pic d'oxydation s'est déplacé positivement à 0,62 V et le courant de pic a augmenté, et le potentiel

de pic de réduction et le courant ont légèrement changé (ligne en pointillés). Par conséquent, l'oxydation du glucose sur l'électrode Ni / CV a généré une réponse, mais non significative.

En revanche, une paire de pics redox est apparue sur l'électrode Ni-ZnO / CV en absence de glucose, avec un pic d'oxydation à environ 0,59 V et un pic de réduction à environ 0,42 V (Fig. III.2 (D)), respectivement, qui est similaire au couple redox Ni (III) / Ni (II) comme décrit [11,12].

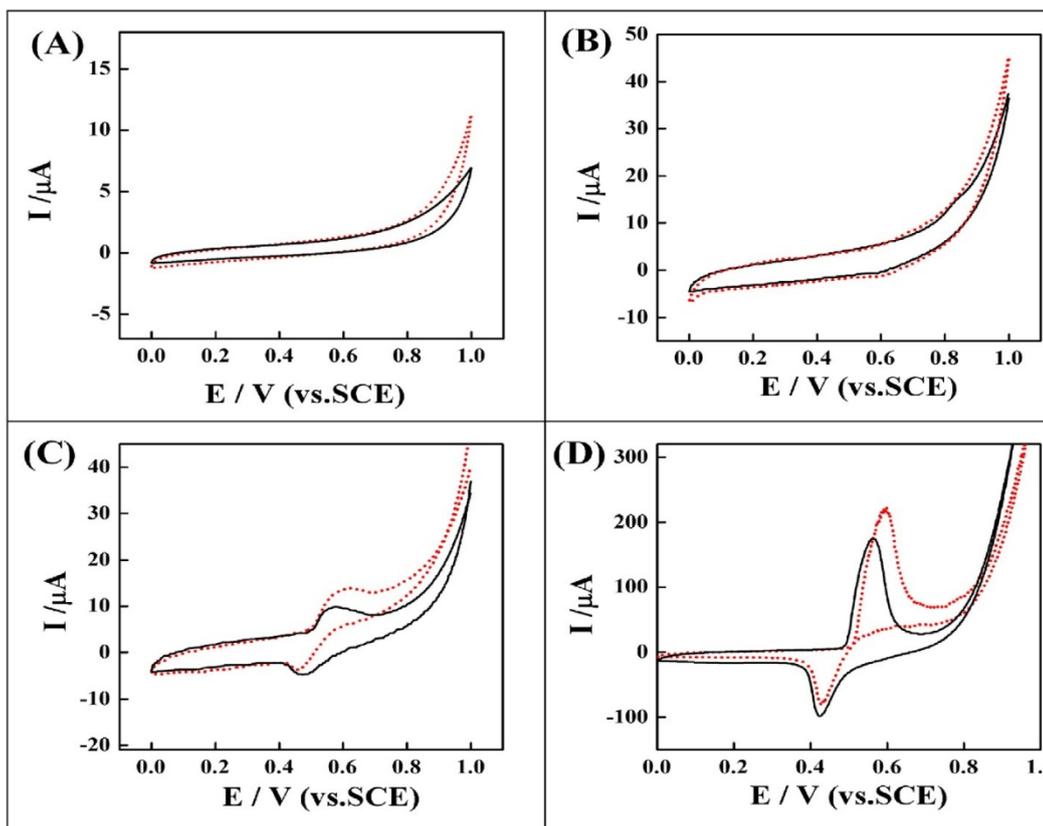
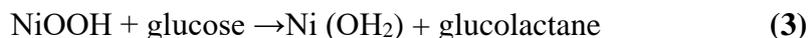
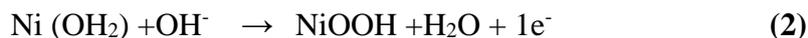


Figure III.2 : voltammégrammes cycliques obtenus aux électrodes nues CV (A), ZnO/CV (B), Ni/CV (C) et Ni-ZnO/CV (D) en KOH à 0.1M avec (lignes pointillées) et sans (lignes pleines) à 0.5mM de glucose.

Avec l'ajout de glucose, le courant du pic d'oxydation sur le Ni-ZnO / CV a augmenté de manière significative, indiquant que le nanocomposite Ni-ZnO est capable de mieux catalyser l'oxydation du glucose. D'après les littératures [13,14–16], il est largement admis que Ni (0) est d'abord oxydé en Ni (II) dans une solution 0,1 M de KOH (Éq. (1)) et les espèces Ni (II) sont davantage oxydées en Ni (III) (Eq. (2)).

L'oxydation du glucose en glucolactone est attribuée au couple redox Ni (III) / Ni (II) (Eq. (3)). Le processus pourrait être simplement résumé comme suit :



D'après les résultats ci-dessus, il est clair que le Ni a joué un rôle important dans l'oxydation du glucose et le ZnO possède une grande surface qui a été bénéfique à la déposition de Ni. Par conséquent, le nanocomposite Ni-ZnO a montré une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation électrochimique du glucose, en raison de l'effet synergique de la combinaison de Ni et ZnO.

III.1.4 Le comportement électrochimique de l'électrode modifiée :

La **figure III. 3** présente les voltampérogrammes cycliques de différentes électrodes dans une solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ et d'après l'allure des voltammogrammes on peut constater que l'électrode modifiée Ni-ZnO possède une bonne conductivité ceci se traduit par l'intensité des pics d'oxydation et de réduction la plus élevée. Donc on peut conclure que l'électrode Ni-ZnO peut être utilisée comme un capteur électrochimique.

Ces résultats ont été déjà observés par d'autres groupes de recherche qui ont utilisé d'autres types d'électrodes modifiées. On peut citer le travail de X. Ke et al [17], qui ont étudié la fabrication des nanotubes de ZnO modifiées par des nanoparticules de Pt pour la détection de H_2O_2 .

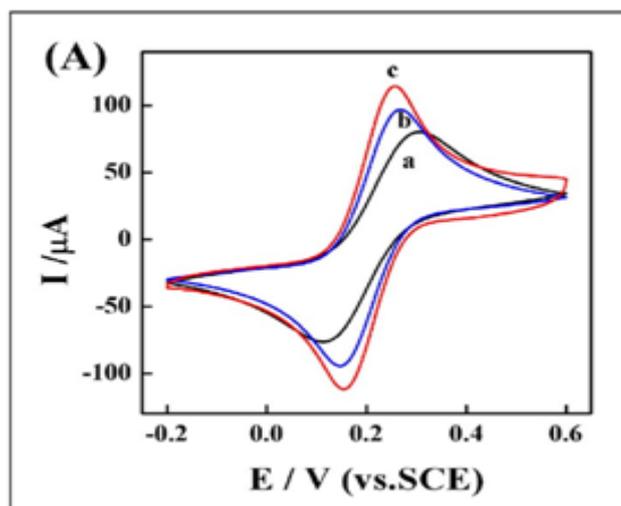


Figure III.3: voltammogrammes cycliques (A) obtenus aux électrodes nues de CV (a), du Ni/CV (b) et du Ni-ZnO/CV (c) dans mM du $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (1 :1) + solution aqueuse de KCl à 0.1 M. Vitesse de balayage 50mV/s.

III.1.5 Effet de la concentration du glucose sur l'électrode modifiée Ni-ZnO/CV

L'oxydation électrochimique du glucose à différentes concentrations a été étudiée dans 0,1 M KOH sur une électrode modifiée Ni-ZnO / CV en utilisant la voltammétrie cyclique. Comme le montre la **figure III.4**, les améliorations apparentes des courants de pic d'oxydation et les diminutions des courants de pics cathodiques dépendaient de l'augmentation des concentrations de glucose. Le résultat montre que l'électrode Ni-ZnO / CV peut être appliquée à la détection du glucose.

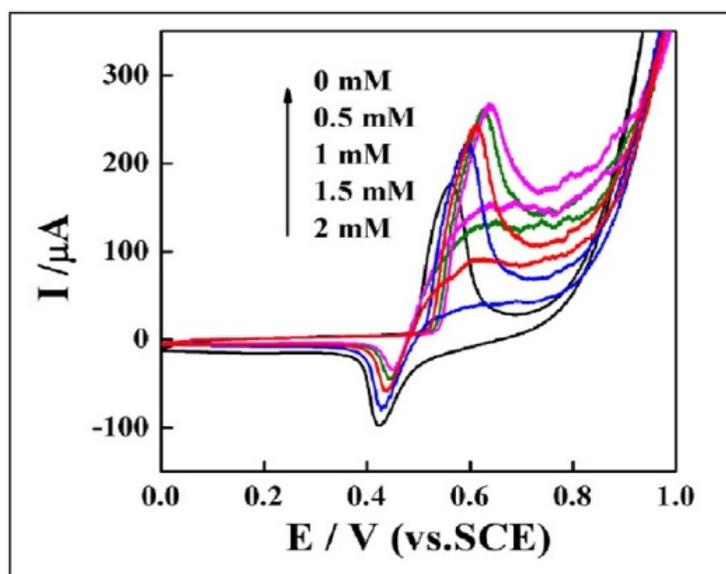


Figure III.4: voltammogrammes cycliques de l'électrode Ni-ZnO/CV en présence de différentes concentrations de glucose. Vitesse de balayage : 50mV/s.

III.1.6 Effet de la vitesse de balayage :

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique de l'électrode modifiée Ni-ZnO/CV vis-à-vis de l'oxydation du glucose a été étudié. La **figure III.5 (A)** montre les voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée Ni-ZnO/ CV dans 0.1 M de KOH en présence de 0.5 mM de glucose à différentes vitesses de balayage comprises entre 5 et 200 mV/s. on peut voir que le pic anodique présente un décalage significativement positif et que le pic cathodique se décale négativement avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

Ces phénomènes indiquent que la réaction redox de l'électrode Ni-ZnO/CV est rapide et réversible. En outre, le pic de potentiel anodique se déplace positivement, ce qui suggère qu'il y a une limitation cinétique dans la réaction d'oxydation du glucose.

L'évolution des courants anodiques et cathodiques est représentée sur la **figure 5 (B)**. On remarque que le courant est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage. Ce résultat indique que la vitesse de la réaction d'oxydation de glucose est contrôlée par diffusion.

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, les pentes de Tafel **figure 5 (B)** sont évaluées en utilisant l'équation ci-dessous qui est valable pour des processus contrôlés par diffusion [18].

$$E_p = (b/2) \log v + cste \quad (III.1)$$

b : la pente de Tafel ;

v: vitesse de balayage.

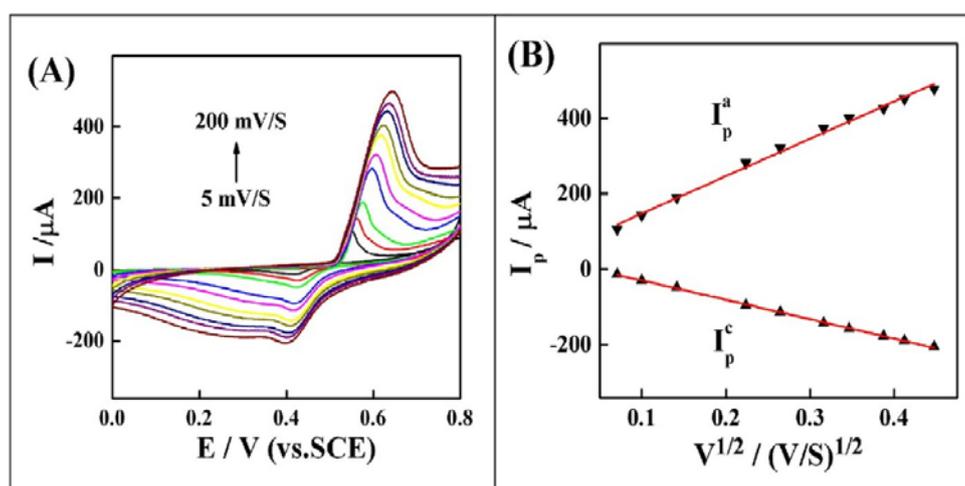


Figure III.5: (A) voltammogrammes cycliques de l'électrode Ni-ZnO/CV dans du KOH 0.1M en présence de glucose 0.5 mM à différentes vitesses de balayage (5, 10, 20, 50, 70, 100, 120, 150, 170, 200 mV/s) ; (B) tendance du pic du courant anodique et cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

III.1.7 Reproductibilité et stabilité du Ni-ZnO/CV vis-à-vis de l'oxydation du glucose :

La reproductibilité et la stabilité du capteur de glucose proposé ont été évaluées. Par conséquent, la reproductibilité a été testée en effectuant dix mesures ampérométriques successives de 0,5 mM de glucose avec une seule électrode.

L'écart type relatif était de 1,32%. En outre, cinq électrodes différentes préparées de manière similaire ont été utilisées pour détecter le glucose à 0,5 mM, respectivement, et l'écart type relatif des différentes électrodes était d'environ 3,45%.

Ces résultats indiquent une excellente reproductibilité du capteur. De plus, comme le montre la **figure 6 (B)**, la réponse s'est stabilisée à 90,2% de son origine pendant un mois de stockage de l'électrode Ni-ZnO / CV à 4 ° C en mesurant sa réponse dans 0,5 mM de glucose tous les 5 jours, ce qui traduit la bonne stabilité du capteur de glucose non enzymatique. Ceci peut être attribué à la stabilité de l'électrode modifiée Ni-ZnO/CV sur la surface de l'électrode de carbone vitreux.

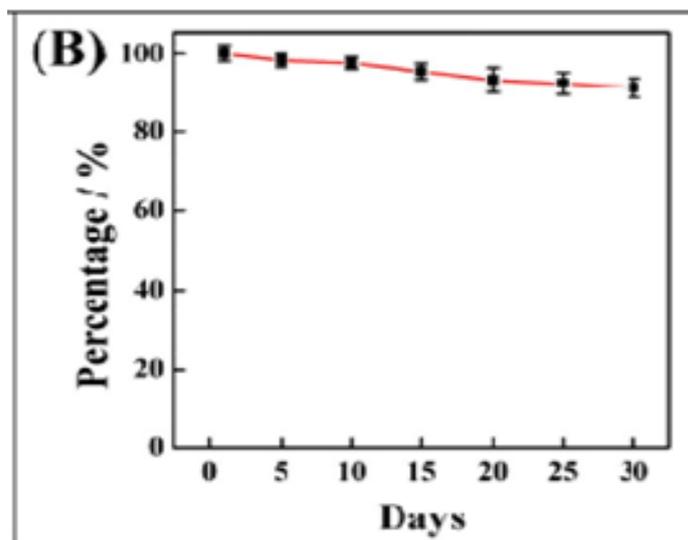


Figure III.6 : stabilité de l'électrode Ni-ZnO/CV préparée à 0.5 mM de glucose testée tous les 5 jours par des mesures ampérométriques en 1 mois.

III.2 Partie 2 : Synthèse des travaux de F. Zhou et al

III.2.1 Introduction

Les capteurs enzymatiques de glucose ont reçu beaucoup plus d'attention dans les domaines de l'analyse clinique et du diagnostic pour détecter la concentration du glucose en raison de leur haute sensibilité, d'une réponse rapide au glucose et d'une excellente robustesse [19]. L'électrode enzymatique principale de ce type de capteurs de glucose se compose généralement d'une électrode substrat, du matériau de la matrice, d'une membrane échangeuse d'ions au Nafion et de la glucose oxydase (GOx) [20,21]. L'activité enzymatique élevée de la GOx et sa simplicité d'utilisation permet d'effectuer plusieurs essais et de faciliter ainsi l'optimisation du protocole.

À l'heure actuelle, plusieurs travaux sur ces capteurs de glucose ont été réalisés afin d'améliorer leur réponse au glucose, parmi ces études on s'intéresse à celle du groupe F. Zhou

et al [22], dans laquelle un capteur électrochimique du glucose enzymatique a été élaboré à base d'une électrode d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) modifiée par Au-ZnO.

Les nanostructures de ZnO absorbent l'énergie photonique, ce qui déclenche la conversion photoélectrique [23], par conséquent, des paires électron-trou sont produites dans les nanostructures de ZnO, et les trous photo-induits fonctionnent comme oxydants pour convertir $\text{GOx}(\text{FADH}_2)$ en $\text{GOx}(\text{FAD})$ [24]. Certains trous ne peuvent pas fonctionner comme oxydants mais se recombinaient avec les électrons pour former des électrons-trous. Ce qui limite l'amélioration des performances de ces capteurs de glucose. Pour empêcher cette recombinaison les nanoparticules d'or (NpsAu) pourraient fonctionner comme de minuscules centres de conduction des électrons, en raison de leurs caractéristiques quantiques, de leur grand rapport surface/volume ainsi que de leur capacité de transfert d'électrons favorable [25,26]. Récemment, la lumière UV ou la lumière visible (comme la lumière verte et la lumière du soleil) a été introduite dans le test électrochimique et prouve de manière significative le rendement des électrons des capteurs de glucose électrochimiques [27-29], de sorte que les performances électrochimiques et photo électrochimiques des capteurs de glucose pourraient être améliorées plus efficacement.

Cette expérience a été évaluée par la voltammétrie cyclique et la chronampérométrie, et caractérisée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la DRX.

III.2.2 Mode opératoire

- **Synthèse hydrothermale de nanorods de ZnO**

Tout d'abord, l'électrode OGR / ITO a été formée avec 20 μL de OGR en dispersion (soumis à ultrasons pendant 12 h à une puissance de 100 W, 5 mg mL^{-1}) appliquée sur une électrode ITO propre (zone de travail $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) et séchée naturellement à l'air [30].

Par la suite, une couche de ZnO a été obtenue avec l'électrode OGR / ITO immergée dans la solution colloïdale (50 mM) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et NaOH, puis recuite à 150°C dans l'air pendant 10 min. Ensuite, les nanorods de ZnO ont été cultivés sur l'électrode OGR / ITO dans la solution de croissance de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et d'hexaméthylènetétramine à 90°C pendant 2,5 h.

Enfin, l'électrode OGR / ITO modifiée par les nanorods de ZnO et rincée plusieurs fois dans l'eau désionisée, puis séchée naturellement à l'air.

- **Electrodéposition des NPsAu sur les nanorods ZnO**

Pour déposer des nanoparticules d'or (NPsAu) sur les nanorods de ZnO, une électrode typique à trois système a été utilisée, qui contient l'électrode de travail ZnO / OGR / ITO, Électrode de référence Ag / AgCl et contre-électrode en fil Pt. Le système à trois électrodes a été immergé dans 50 ml de solution de H₂AuCl₄ avec une concentration de 0,6 mM.

Ensuite, les NPsAu ont été électrodéposées sur les nanorods de ZnO en utilisant la voltammétrie cyclique sur un analyseur électrochimique. (CHI 660D, Chenhua). Le potentiel a été augmenté de -1,4 V à +0,2 V pendant 20 cycles et la vitesse de balayage était de 50 mV.s⁻¹. Enfin, L'électrode NPsAu décorée ZnO /OGR / ITO (Au-ZnO / OGR / ITO) était rincée à l'eau désionisée et séchée naturellement à l'air.

- **Construction des électrodes enzymatiques**

Une solution de 10 µL de GOx fraîche a été versée sur la zone de travail de l'électrode Au-ZnO / OGR / ITO, puis l'électrode a été placée dans un réfrigérateur à 4 ° C pour le séchage. Par la suite, un 3 µL de Nafion ont été enveloppé sur l'électrode pour éviter la fuite de GOx et l'interférence d'autres espèces électroactives. Par conséquent, une électrode enzymatique Nafion / GOx / Au-ZnO / OGR / ITO a été obtenue. D'une manière similaire, une électrode enzymatique Nafion / GOx / ZnO / OGR / ITO a été construite pour être utilisée pour les tests de comparaison ci-après.

III.2.3 Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique :

Les électrodes Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO et Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO ont été évaluées avec une voltampérométrie cyclique sur un analyseur électrochimique (CHI 660D, Chenhua). Les courbes voltammogrammes montrées sur **la figure III.7** sont obtenues dans une plage de potentiel de -0.8 à 0 V et une vitesse de balayage de 50mV.s⁻¹, avec une solution de 3mM de glucose.

Après la modification des nanoparticules d'or, l'aire (Q) et le courant d'oxydation des capteurs Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO sont beaucoup plus élevés que celles du capteur de glucose Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO. Ceci est principalement dû au fait que les nanoparticules d' Au améliorent largement le taux de transfert des électrons des centres redox des GOx vers les nanorods de ZnO. En outre, les courants d'oxydation des deux capteurs de glucose sont augmentés en présence d'un rayonnement UV. Cela indique que l'irradiation UV améliore la capacité catalytique de ces capteurs de glucose. De plus, l'augmentation de l'aire et du courant

d'oxydation du capteur de glucose Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO est supérieure à celle du capteur Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO. Cela signifie que la capacité catalytique du capteur de glucose Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO est meilleure que celle du capteur Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO. Cela s'explique par le fait que les nanoparticules d'or inhibent efficacement la recombinaison rapide des paires électron-trou photo induites.

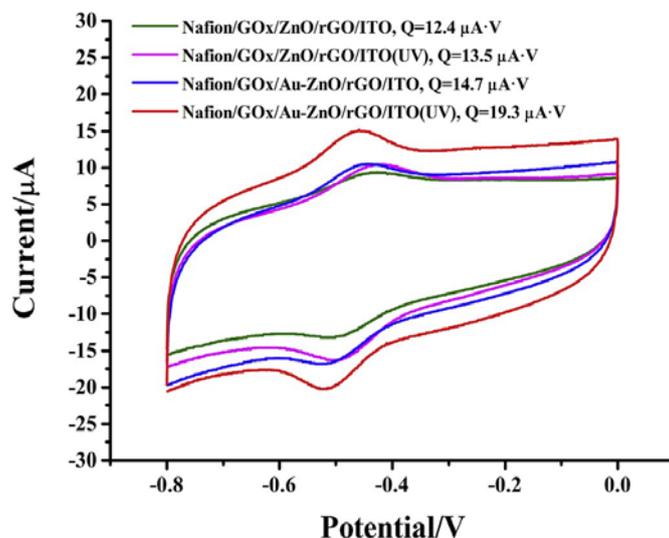


Figure III.7 : les voltammogrammes cycliques des capteurs de glucose Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO et Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO de -0.8 à 0 V à une vitesse de balayage de 50mV/s dans une solution de glucose de 3 mM

III.2.4. La chronoampérométrie :

Afin d'obtenir plus d'informations sur le processus électrocatalytique, la méthode chronoampérométrie est employée. Les courbes chronoampérométriques présentées sur la **figure III.8(a)** montre la réponse photométrique des capteurs de glucose Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO et Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO en fonction du temps. En présence d'un rayonnement UV, le capteur de glucose Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO affiche un courant plus important en PBS que le capteur Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO. Lorsque le glucose est ajouté au PBS, le capteur de glucose Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO présente une réponse beaucoup plus élevée que le capteur Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO. De plus, avec l'irradiation UV, les courants des capteurs de glucose Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO et Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO vers le glucose sont encore augmentés, et ce dernier capteur présente une augmentation de courant beaucoup plus importante. La raison principale est que les nanoparticules d'or non seulement augmentent le taux de transfert des électrons mais aussi inhibent la recombinaison des paires électron-trou photoinduites, en outre, les électrons photo-

induits sont enrichis sur les NPs Au, et les trous photo-induits migrent vers la surface des nanorods de ZnO, et participent ensuite à l'oxydation des GOx (FADH₂) en GOx (FAD) comme le montre la **figure III.8 (d)**, ce qui fait augmenter au même temps le rendement et le taux de transfert des électrons ainsi les performances électrochimiques et photoélectrochimiques du capteur enzymatique de glucose.

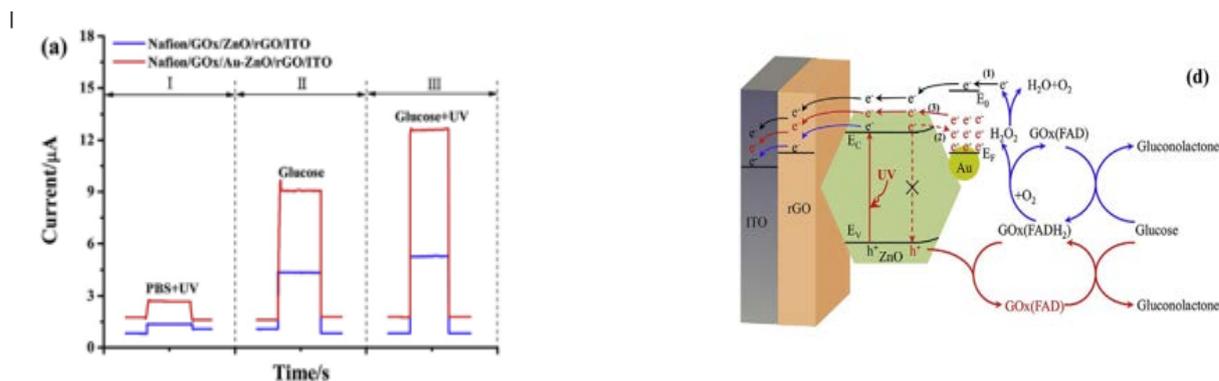


Figure III.8 : (a) photoréaction des capteurs de glucose Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO et Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO. (d) le diagramme schématique de la réaction d'oxydoréduction et du transfert d'électrons sur l'électrode enzymatique.

III.2.5. Influence de la vitesse de balayage :

L'effet de la vitesse de balayage sur la réponse électrochimique des électrodes Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO et Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO a été étudié. Comme le montre la **figure III.9**.

L'augmentation de la vitesse de balayage (de 30 à 500 mV) provoque une augmentation de l'intensité de courant des pics anodiques et cathodiques. On peut remarquer aussi que le courant des pics anodiques et cathodiques varie linéairement avec la vitesse de balayage (**figure III.9(e)**). Cela suggère qu'un processus électrochimique contrôlé en surface se produit sur les électrodes enzymatiques de ces capteurs de glucose. Selon l'équation de Laviron [31], les courbes d'étalonnage des pics de potentiel en fonction du logarithme des vitesses de balayage ont été acquises, comme indiqué sur la **figure III.9(f)**.

Les nouveaux résultats démontrent à nouveau que les nanoparticules et l'irradiation UV pourraient faciliter le transfert des électrons des centres redox des GOx vers les nanorods de ZnO. En se référant à la **figure III.9(d)**, l'irradiation UV améliore la capacité catalytique des

capteurs de glucose, c'est-à-dire que le nombre de GOx participant à la réaction d'oxydoréduction en unité de temps est augmenté.

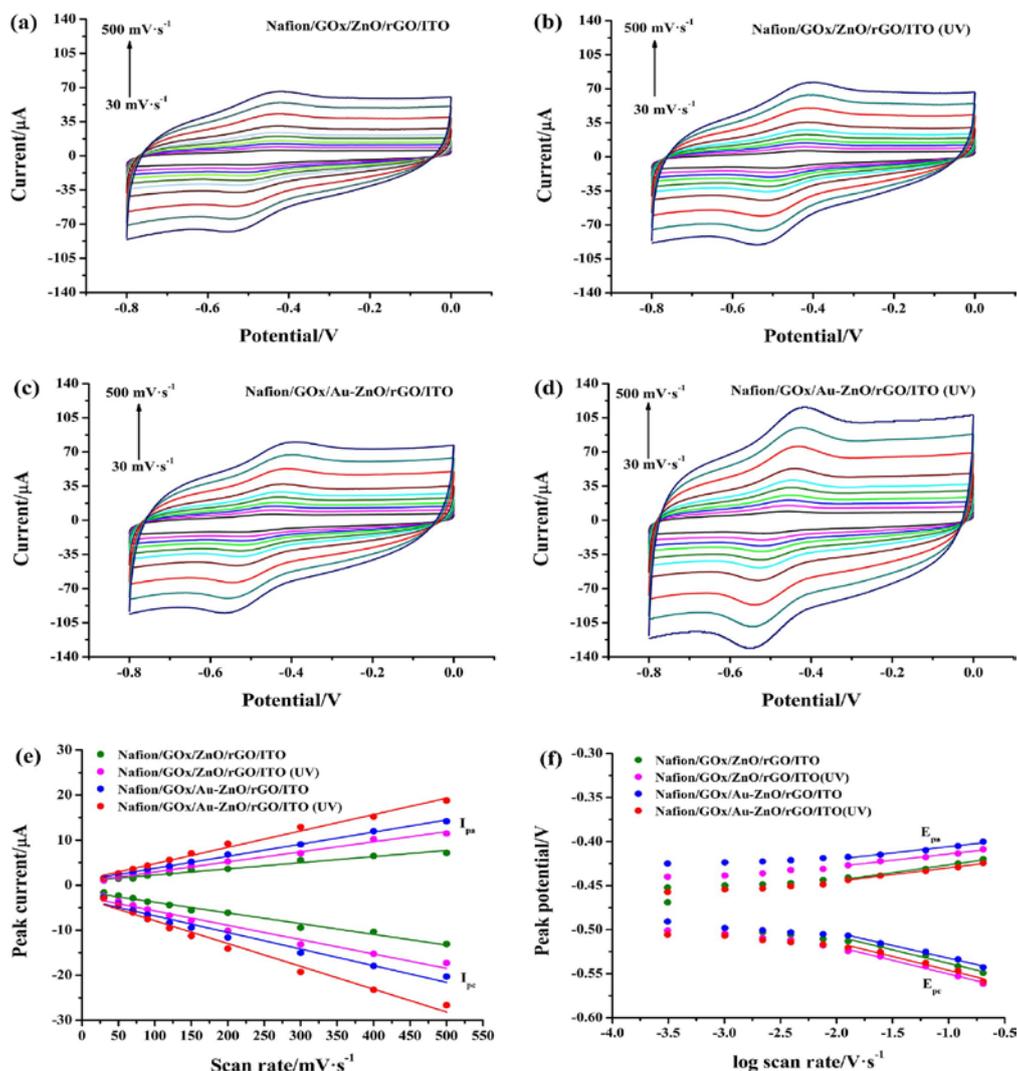


Figure III.9 : (a)-(d) les voltammogrammes cycliques de ces capteurs de glucose à des vitesses de balayages de 30, 50, 70, 90, 120, 150, 200, 300, 400 et 500 mV/s dans une solution de glucose de 3 mM. (e) les tracés d'étalonnages des courants de crête anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage. (f) les courbes d'étalonnages des potentiels de crête en fonction du logarithme des vitesses de balayage.

III.2.6 Caractérisation morphologique des nanorods ZnO et Au-ZnO :

Les figures III.10 (a) et (b) indiquent que les nanorods de ZnO sont denses sur les électrodes OGR / ITO et les surfaces des deux électrodes semblent pliées en raison de la structure plissée du film OGR.

La figure **III.10 (c)** montre que des nanorods de ZnO sont de taille uniforme et de structure hexagonale perpendiculaire à la surface de l'électrode RGO / ITO.

En outre, la figure **III.10 (d)** montre que la plupart des nanoparticules d'or sont principalement déposées sur les surfaces supérieures des nanorods de ZnO, tandis que quelques-unes sont chargées sur les parois latérales. En outre, la surface d'un seul nanorod de ZnO devient grossière après le dépôt des nanoparticules d'or.

Ceci est principalement dû au fait que la surface supérieure d'un nanorod de ZnO est plus active que les parois latérales, et le dépôt des nanoparticules d'or peut diminuer son énergie de surface et lui permettre d'être plus stable [32, 33]. Les figures **III.10 (e)** et **(f)** montrent que GOx est non seulement uniformément adsorbé sur les surfaces supérieures des nanorods de ZnO et Au-ZnO mais remplit également l'espace entre les nanorods voisins sans accumulation.

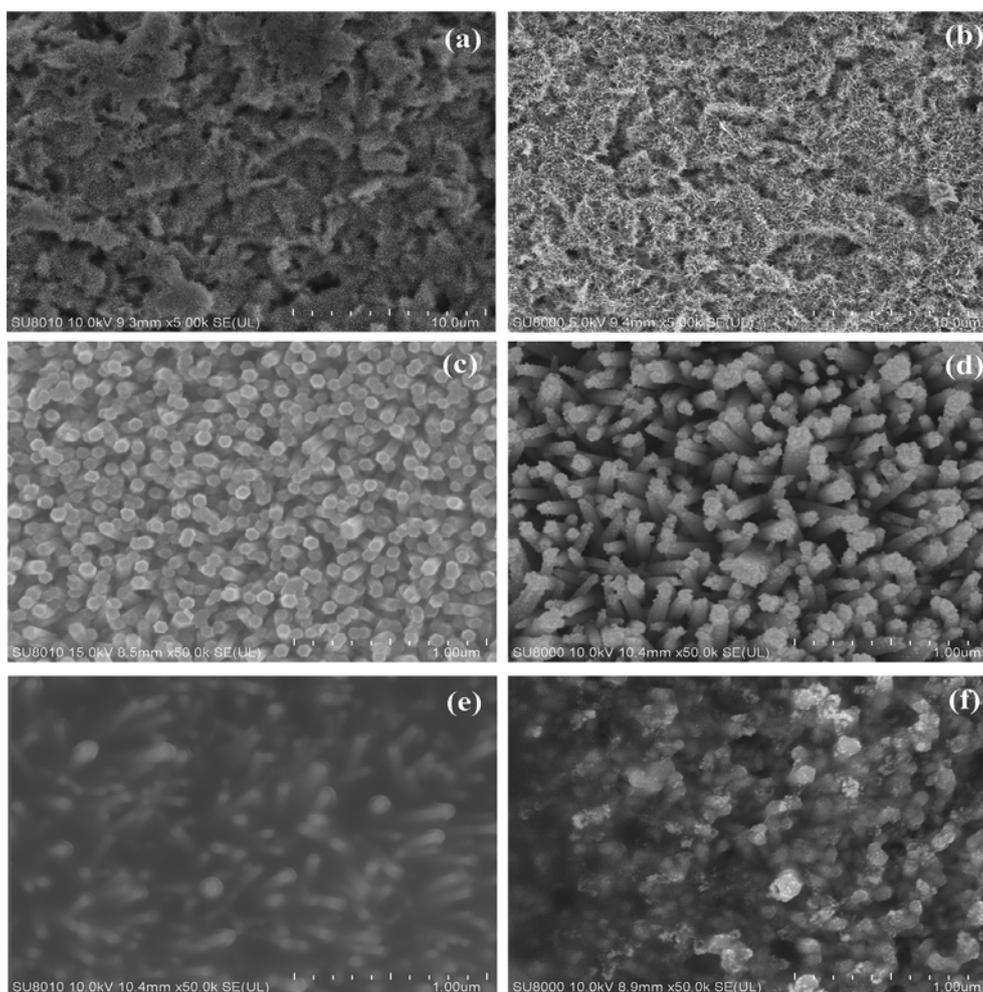


Figure III.10 : (a) et (b) les morphologies des électrodes ZnO/OGR/ITO et Au ZnO/OGR/ITO. (c) et (d) les nanorods ZnO et Au-ZnO sans GOx immobilisé. (e) et (f) les nanorods de ZnO et Au-ZnO avec GOx immobilisé.

La **figure III.11(a)** présente les spectres EDX des nanorods de ZnO et Au-ZnO. Les rapports de O et Zn dans les nanorods de ZnO et Au-ZnO sont d'environ 0,92, ce qui est légèrement inférieur à 1. Cela indique que certains lacunes d'oxygène sont présentes dans les nanorods de ZnO et Au-ZnO. Évidemment, un pic d'Au apparaît également dans le spectre EDX des nanorods Au-ZnO. Ceci confirme que les nanoparticules déposées sur les nanorods de ZnO sont bien les nanoparticules d'or.

L'analyse par la DRX montre les spectres des nanorods ZnO et Au-ZnO (**figure III.11(b)**), le pic de diffraction (002) de ZnO est le plus intense, cela indique que les nanorods de ZnO sont synthétisés de manière fiable sur l'électrode OGR/ITO. De plus, Deux pics de diffraction supplémentaires sont présentés dans le spectre des nanorods Au- ZnO, qui sont attribués à l'or cubique à face centrée. L'intensité de tous les pics de diffraction des nanorods de ZnO est évidemment réduite puisque les nanoparticules d'or couvrent les surfaces supérieures et les parois latérales des nanorods de ZnO. Ces résultats démontrent que les nanoparticules d'or ont été déposées sur les nanorods de ZnO.

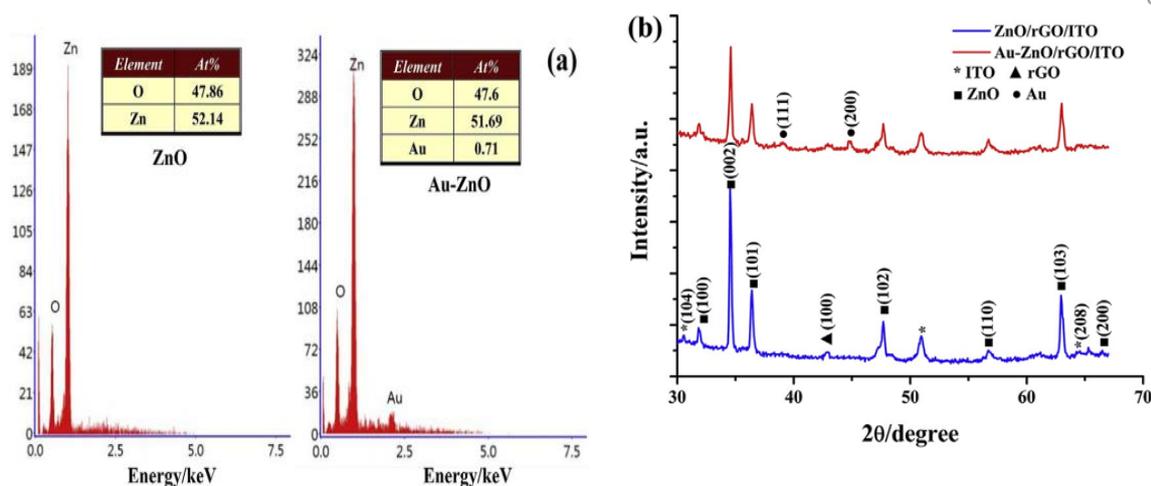


Figure III.11 : (a) Les spectres EDX des nanorods de ZnO et Au-ZnO. (b) Les spectres DRX des nanorods de ZnO et Au-ZnO.

III.2.7. La stabilité et la réponse électro catalytique du glucose :

La stabilité des capteurs de glucose a été testée pour s'assurer de leur bon fonctionnement, dans une solution de 3mM de glucose, en présence d'un rayonnement UV.

Pour tester la stabilité, La réponse des capteurs de glucose a été mesurée chaque semaine en présence d'irradiation UV, et en fonction de la variation du courant de réponse, la stabilité des capteurs de glucose Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO et Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO a été

évaluée. La **figure III.12(b)** indique que les deux capteurs présentent une stabilité favorable au cours des premières semaines du fait que les nanoparticules de ZnO et de Au-ZnO ont une biocompatibilité et offrent un bon environnement aux GOx. Au fil des semaines, les courants de réponse des deux capteurs ont remarquablement diminué, puis ont commencé à se dégrader lentement jusqu'à la cinquième semaine. Cependant, à la sixième semaine le courant de réponse du capteur de glucose Nafion/GOx/Au-ZnO/ORG/ITO a diminué plus lentement que celui du capteur Nafion/GOx/ZnO/ORG/ITO. Les résultats montrent que les NPsAu améliorent la stabilité de ce capteur. Ceci est dû au fait que les Nanoparticules d'or incitent la conversion rapide de GOx (FADH₂) en GOx (FAD), donc le nombre de GOx participant à la réaction d'oxydoréduction est augmenté, ce qui fait que le courant d'oxydation diminue lentement.

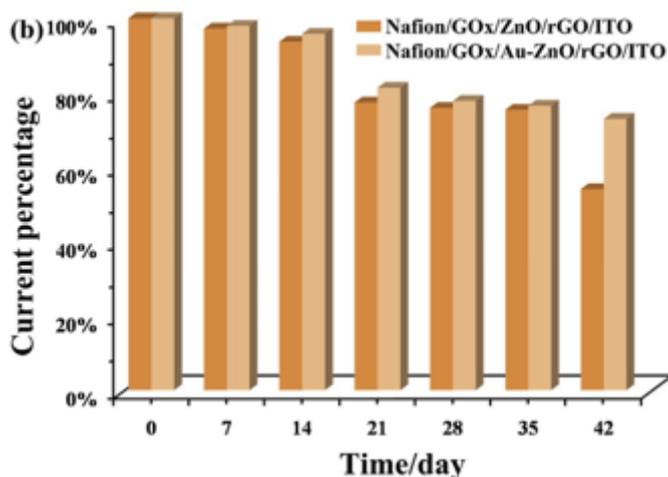


Figure III.12 : (b) la stabilité des capteurs de glucose (Nafion/GOx/ZnO/OGR/ITO et Nafion/GOx/Au-ZnO/OGR/ITO) est déterminée dans une solution de glucose de 3mM chaque semaine en présence d'une irradiation UV.

III.3 Conclusion

En résumé, le ZnO présente de nombreuses caractéristiques remarquables grâce à sa bonne qualité optique, sa stabilité, ses excellentes propriétés piézoélectriques...etc.

Dans cette partie, notre but était d'établir une compréhension claire sur l'étude des semi-conducteurs de ZnO modifiés par des nanoparticules d'or et du nickel afin d'améliorer les performances d'un capteur enzymatique et non-enzymatique du glucose.

D'après la littérature [10], le capteur a montré d'excellentes caractéristiques analytiques pour la détection du glucose. L'électrode Ni-ZnO/CV proposée présentait une excellente

sélectivité ($824,34 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$), une large gamme linéaire ($1 \mu\text{M}$ à $8,1 \text{mM}$), une faible détection ($0,28 \mu\text{M}$), une bonne reproductibilité de la sélectivité et une bonne stabilité. De plus, l'électrode modifiée a été appliquée avec succès au dosage du glucose sanguin humain. La procédure de préparation simple, le faible coût et les performances électrocatalytiques améliorées ouvrent potentiellement une nouvelle voie, efficace et prometteuse, pour les capteurs de glucose hautement sensibles.

D'après la deuxième étude de F. Zhou et al, après le dépôt des nanoparticules d'or, la sensibilité du capteur de glucose passe de $2,29$ à $10,93 \mu\text{A.mM}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, et sa limite de détection inférieure (rapport signal/bruit) de 3 , est réduite de $1,0\mu\text{M}$ à $0,2\mu\text{M}$. De plus, la sélectivité du capteur de glucose pour l'urée, l'acide ascorbique et l'acide urique est améliorée, et la portée de détection, la stabilité et la précision de détection de la concentration de glucose dans le sang sont également améliorées. En conséquence, le dépôt des nanoparticules d'or sur des nanorods de ZnO est une méthode facile et efficace pour augmenter simultanément le rendement et le taux de transfert des électrons dans les capteurs de glucose, et pourrait également être utilisé pour améliorer les performances des biocapteurs enzymatiques.

Références du chapitre III

- [1] S.A. Zaidi, J.H. Shin, *sensors*, *Talanta*. 149 (2016) 30–42.
- [2] S.S. Mahshid, S. Mahshid, A. Dolati, M. Ghorbani, L. Yang, S. Luo, *Journal of Alloys and Compounds*. 554 (2013) 169–176.
- [3] J. Vilana, M. Lorenzo, E. Gómez, E. Vallés, *Materials Letters*. 159 (2015) 154–158.
- [4] J. Wang, W. Bao, L. Zhang, *Anal. Methods*. 4 (2012) 4009–4013.
- [5] N. Q. Dung, D. Patil, H. Jung, J. Kim, D. Kim, *Sensors Actuators B Chem*. 183 (2013) 381–387.
- [6] T. R. Ling, C. S. Li, J. J. Jowb, J. F. Lee, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 1043–1050.
- [7] J. Chen, W. D. Zhang, J. S. Ye, *Electrochemistry Communications*. 10 (2008) 1268–1271.
- [8] X. Lu, Y. Ye, Y. Xie, Y. Song, S. Chen, P. Li, L. Chen, L. Wang, *Anal. Methods*. 6 (2014) 4643–4651.
- [9] H. Li, C.Y. Guo, C. L. Xu, *Biosensors and Bioelectronics*. 63 (2015) 339–346.
- [10] Y. Yang, Y. Wang, X. Bao, H. Li, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 775 (2016) 163–170.
- [11] J. J. Gooding, V.G. Praig, E.A. Hall, *Anal. Chem*. 70 (1998) 2396–2402.
- [12] L. Li, T. Zhou, G. Sun, Z. Li, W. Yang, J. Jia, G. Yang, *Electrochim. Acta*. 152 (2015) 31–37.
- [13] H. Nie, Z. Yao, X. Zhou, Z. Yang, S. Huang, *Biosens. Bioelectron*. 30 (2011) 28–34.
- [14] Y. M. Wang, D.D. Zhao, Y.Q. Zhao, C.L. Xu, H.L. Li, *RSC Adv*. 2 (2012) 1074–1082.
- [15] N. Hui, S. Wang, H. Xie, S. Xua, S. Niu, X. Luo, *Sensors Actuators B Chem*. 221 (2015) 606–613.
- [16] J. Wang, W. Bao, L. Zhang, *Anal. Methods* 4 (2012) 4009–4013.
- [17] X. Ke, G. Zhu, Y. Dai, Y. Shen, J. Yang, J. Liu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 817 (2018) 176–183.
- [18] M. Mazloun Ardakani, Z. Akrami, H. Kazemian, H. R. Zare, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 586 (2006) 31–38.
- [19] I. Lee, N. Loew, W. Tsugawa, K. Ikebukuro, K. Sode, *Biosens. Bioelectron*. 124–125 (2019) 216–223.
- [20] R. Ahmad, N. Tripathy, J.H. Kim, Y.B. Hahn, *Sensors and Actuators B*. 174 (2012) 195–201.
- [21] D.M. Kim, S.J. Cho, C.H. Cho, K.B. Kim, M.Y. Kim, Y.B. Shim, *Biosens. Bioelectron*. 79 (2016) 165–172.

- [22] F.Zhou, W.Jing, S.Liu, Q. Mao, Y. Xu, F. Han, Z. Wei, Z. Jiang, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 105(2020) 104708.
- [23] L. Li, C.Y. Wang, F. Han, S.M. Yang, W.X. Jing, Z.D. Jiang, *Applied Surface Science*. 433 (2018) 1154–1157.
- [24] F. Zhou, W. Jing, Y. Xu, Z. Chen, Z. Jiang, Z.Wei, *Sensors and Actuators : B.Chemical*. 284 (2019) 377–385.
- [25] X. Yang, F. Xiao, H. Lin, F. Wu, D. Chen, Z. Wu, *Electrochimica Acta*. 109 (2013) 750–755.
- [26] Q. Zhang, X. Chen, Y. Tang, L. Ge, B. Guo, C. Yao, *Analytica Chimica Acta*. 815 (2014) 42–50.
- [27] C.T. Lee, Y.S. Chiu, S.C. Ho, Y.J. Lee, biosensor, *Sensors*. 11 (2011) 4648–4655.
- [28] C.L. Hsu, J.H. Lin, D.X. Hsu, S.H. Wang, S.Y. Lin, T.J. Hsueh, *Sensors and Actuators: B*. 238 (2017) 150–159.
- [29] J. Tang, Y. Wang, J. Li, P. Da, J. Geng, G. Zheng, *J. Mater. Chem.* 2 (2014) 6153–6157.
- [30] F. Zhou, W. Jing, Y. Xu, Z. Chen, Z. Jiang, Z. Wei, Performance enhancement of ZnO nanorod-based enzymatic glucose sensor via reduced graphene oxide deposition and UV irradiation, *Sens. Actuators, B* 284 (2019) 377–385.
- [31] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 101 (1979) 19–28.
- [32] F. Zhou, W.X. Jing, J.F. Shi, Z.D. Jiang, Y.Y. Cheng, K. Gao, *Ceram. Int.* 42 (2016) 4788–4796.
- [33] G.W. She, X.H. Zhang, W.S. Shi, X. Fan, J.C. Chang, C.S. Lee, S.T. Lee, C.H. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 053111.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours des dernières décennies le développement des méthodes électrochimiques précises pour la détection du glucose a été d'une grande importance pour la lutte contre les complications qu'il cause à la santé humaine.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons décrit d'après la littérature, la possibilité de modification des couches minces de ZnO par des nanoparticules d'or et de nickel sur les électrodes de carbone vitreux et d'ITO et son utilisation comme capteur pour la détection du glucose.

L'influence des différents paramètres d'élaboration tels que le temps d'électrodéposition, le potentiel et la température a été étudiée en détail. Ces paramètres ont été optimisés dans le but d'améliorer les différentes propriétés du dépôt.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) montre l'évolution de la morphologie et exhibe une structure tridimensionnelle, cette dernière peut fournir une grande surface conduisant à une grande zone électroactive sur l'électrode modifiée, les nanorods de ZnO deviennent plus grossières et plus stables après leur modification par les nanoparticules d'or et de Ni.

L'étude de la cinétique d'oxydation sur le carbone vitreux modifié par Ni-ZnO ainsi que le substrat ITO modifié par Au-ZnO a montré que la tension des pics d'oxydation se déplace vers des potentiels plus positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

Les couches minces de ZnO modifiées par le Ni et l'or ont été utilisées comme capteurs pour la détection du glucose et les résultats montrent clairement que les deux capteurs réalisés, enzymatique et non-enzymatique (Ni-ZnO/CV et Gox/Au-ZnO/OGR/ITO) respectivement, présentent une bonne sélectivité, reproductibilité et stabilité vis-à-vis de la détection du glucose.

Au terme de cette étude, nous pouvons affirmer que la synthèse par voie électrochimique est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO, ainsi qu'aux modifications apportées sur leurs surfaces. Cette technique est transposable sur le plan médical, ce qui offre la possibilité de réaliser des capteurs assurant une détection efficace du glucose.

Résumé

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur II.VI à large gap direct (3,37 eV). En raison de leurs bonnes propriétés optoélectroniques, les couches minces de ZnO trouvent plusieurs applications (cellules solaires, capteurs de gaz, capteurs piézoélectriques...).

Ce travail a pour objet l'étude des couches minces de ZnO modifiées par des nanoparticules métalliques Ni et Au et leur activité électrocatalytique vis à vis de l'oxydation du glucose d'après la littérature étudiée.

Les résultats obtenus montrent bien que les couches minces de ZnO modifiées par voie électrochimique améliorent les performances des capteurs enzymatiques et non enzymatiques adaptés à la détection du glucose.

Mots clés : ZnO, couche mince, électrodéposition, Ni, Au, glucose, capteur.

Abstract

Zinc oxide is an II.VI semiconductor material with a large direct gap (3.37 eV). Due to their good optoelectronic properties; ZnO thin films find several applications (solar cells, gas sensors, piezoelectric sensors...).

The aim of this work is the study of ZnO thin films modified by Ni and Au metallic nanoparticles and their electrocatalytic activity towards glucose oxidation according to the studied literature.

The results obtained clearly show that electrochemically modified ZnO thin films improve the performance of enzymatic and non-enzymatic sensors adapted to glucose detection.

Key words: ZnO, thin films, electrodeposition, Ni, Au, Glucose, sensor.

ملخص

أكسيد الزنك هو عبارة عن مادة نصف ناقلة II.VI ذو فجوة واسعة ومباشرة (3,37 فولت). نظرا لخصائصها الالكتروبصرية الجيدة، تجد طبقات أكسيد الزنك العديد من التطبيقات مثل الخلايا الشمسية، وأجهزة استشعار الغاز، وأجهزة الاستشعار كهر ضغطية... الخ.

الهدف من هذا العمل هو دراسة طبقات أكسيد الزنك الرقيقة المعدلة بجسيمات النيكل والذهب النانوية المعدنية ونشاطها التحفيزي الكهربائي فيما يتعلق بأكسدة الجلوكوز وفقاً للأدبيات المدروسة.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح أن طبقات أكسيد الزنك الرقيقة المعدلة بالطريقة الكهروكيميائية تعمل على تحسين أداء أجهزة الاستشعار الأنزيمية وغير الأنزيمية المناسبة للكشف عن الجلوكوز.

كلمات مفتاحية: أكسيد الزنك، طبقات رقيقة، الطريقة الكهروكيميائية، النيكل، الذهب، الجلوكوز، أجهزة الاستشعار.