

N°d'ordre:

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

THESE DE DOCTORAT LMD

Spécialité : Physico-chimie des Matériaux

Présentée par M^{elle} : ZAINA MEZINE

Elaboration de couches minces de Cu₂O, ZnO, de nanofils de ZnO et l'hétérojonction (ZnO_{nanofils}/Cu₂O_{dendrites}) par voie électrochimique et hydrothermale : Application en photocatalyse

Soutenue devant le Jury composé de :

Mr. ADKHIS	AHMED	Professeur	UMMTO	<i>Président</i>
Mr. KADRI	ABDELAZIZ	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr. AZIZI	AMOR	Professeur	U.SETIF	Examineur
Mr. NESSARK	BELKACEM	Professeur	U.SETIF	Examineur
M ^{me} . MELLIL	BAYA	MCA	UMMTO	Examinatrice

Le 10 / 12 / 2020

Remerciements

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (L.P.C.M) de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*Je tiens à remercier en premier lieu **Monsieur Abdelaziz Kadri**, directeur de ma thèse, Professeur à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, je lui présente ma reconnaissance et mon profond respect pour m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche, de m'avoir transmis son savoir dans de nombreux domaines et de m'avoir très bien formée pour l'avenir. Comme, je le remercie pour sa disponibilité et ses conseils.*

*J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à Madame **Mezeghrane Lamia** professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour ses discussions, sa disponibilité et son aide.*

*Comme, je tiens à remercier **Monsieur Ahcène Chaouchi** Professeur à l'université de Mouloud Mammeri qui m'a permis de faire une partie de mon travail au sein de son laboratoire.*

*Je tiens également à remercier **Monsieur Adkhis Ahmed** professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté d'être le président de jury de cette thèse.*

*Je remercie également **Monsieur Azizi Amor** professeur à l'université de Setif et **Monsieur Nessark Belkacem** d'avoir accepté d'être Examineurs de cette thèse.*

*Je tiens aussi à remercier **Madame Mellil Baya** maître de conférence de classe A (MCA) à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté d'être Examinatrice de cette thèse.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères à **Monsieur Amirouche Saïfi** ex- ingénieur du MEB au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (L.P.C.M) pour les analyses qu'il nous a réalisées ainsi que son aide et ses conseils durant mon parcours au laboratoire de physique et chimie des matériaux. Je remercie également **Monsieur Yafsah** Professeur à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, **M^{elle} Haouanouh Djajiga**, les membres de l'unité de recherche M.P.E de l'université de Boumerdés, **Madame Hatem** maître de conférence à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, les membres du laboratoire de la micro-électronique, **Monsieur Gasmi Brahim** et les membre du laboratoire LPCMA de l'université du Biskra pour leurs différentes analyses réalisées.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères aux **Mrs :Tahar Merzouk, Salem Boudinar, et Oughanem M'hand** pour leurs aides, durant mon parcours au sein de laboratoire physique et chimie des matériaux(L.P.C.M).*

*Comme, Je présente mes sincères remerciements à **Monsieur Saal Amar** pour ses discussions et son aide*

Je tiens à remercier également tous les membres du laboratoire de Physiques et Chimie des Matériaux (L.P.C.M) et les membres de Laboratoire de Génie chimique et chimie Appliqué (LGCCA).

Je remercie enfin toute ma famille, sans qui rien de cela n'aurait été possible.

Listes des constantes et Abréviations

Listes des constantes et abréviations

ϵ : Constante diélectrique ($\epsilon_{ZnO} = 8.51$; $\epsilon_{Cu_2O} = 5.11$)

ϵ_0 : Permittivité du vide

K : constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$)

$T = 298 K$

e_0 : Charge d'électron

N_d : Concentration des porteurs de charge du semi-conducteur

N_0 : Densité des nucléis,

M : Masse molaire du dépôt ($M_{Cu_4O_3} = 79.55g/mol$) ; ($M_{ZnO} = 81.38/mol$) ; $M_{Cu_2O} = 143.09g/mol$.

ρ : Densité du dépôt. ($\rho_{ZnO} = 5.6g/cm^3$) ; $\rho_{Cu_4O_3} = 5.81 g/cm^3$) ; $\rho_{Cu_2O} = 6.10g/cm^3$) ;

(**u.a**) : Unité arbitraire

ΔG : Enthalpie libre

POA : Processus d'oxydation avancé

C : Concentration

C₀ : Concentration initiale

MO : Méthyle orange

UV : Ultra violet

TCO : Oxyde semi-conducteur transparent

MEB: *Microscope électronique* à balayage

XPS : Spectroscopie de photoémission des rayons X

(**SIE**): Spectroscopie d'impédance électrochimique

(**DRX**): Diffraction des rayons X

EDS : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

(**XPS**) : Spectroscopie photo-électronique par rayons X

E_L : **Energie de liaison** (BE : Binding Energy)

ROS : Sites d'oxygène réactif

Listes des constantes et Abréviations

ESH : Electrode standard à hydrogène

ECS : Electrode au calomel saturé

CBD : Dépôt en bain chimique

CVD : Voie chimique en phase vapeur

ITO : Oxyde d'indium dopé à l'étain (indium Tin oxide)

OAA : oxyde d'alumine anodique (Anodic alumina oxide)

μ_o : Potentiel chimique en oxygène

HSE: Heyd-Scuseria Ernzerhof

UPD: Dépôt sous potential (Under potential deposition)

STM: Microscopie à effet Tunnel à balayage

AFM : Microscopie à force atomique

NI : Nucléation instantanée

NP : Nucléation progressive

PEH : Plan externe de Helmholtz

PIH : Plan interne de Helmholtz

M^{n+} : Cation métallique

β : Constante de formation

Sommaire

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Synthèse Bibliographique	
I.1 La photocatalyse	9
I.2 Les catalyseurs	10
I.2.1 L'oxyde de zinc (ZnO)	11
I.2. 1. 1 Structure cristalline	11
I.2.1.2 Propriétés électriques de ZnO	13
I.2.1.3 Propriétés optiques de ZnO	14
I.2.1.4 Propriétés chimiques et catalytiques de ZnO	14
I.2.1.5 Etat de l'art sur la synthèse de ZnO	15
I.2.2 Oxydes de cuivre.....	18
I.2.2.1 Ténorite CuO	19
I.2.2.2 Paramélaconite (Cu_4O_3)	22
I.2.2.3 Cuprite Cu_2O	22
I.2.3 Synthèse de Cu_2O	23
I.3 Hétérostructure ZnO/Cu_2O	25
I. 4 Interface électrode/solution.....	26
I.4.1 Structure de l'interface métal-solution.....	28
I.5. Aspects théoriques sur les semi-conducteurs.....	32
I.5.1 La jonction $p - n$	35
I.5. 2 L'électrolyte	36
I.5.3 Interface semi-conducteur/électrolyte (idéale).....	36
I.5. 3. 1 Description de la double couche électrochimique	37
I.5. 3. 2 Distribution de charges entre la surface et le volume du semi-conducteur	39
I.5. 3. 4 Distribution de potentiel à l'interface	40
I.5. 3. 5 Capacité de la charge d'espace	40
I.5. 3. 6 Capacité de la jonction	43
I. 5. 3. 7 Transfert de charge à l'interface	43
I. 5. 3. 7. 1 Niveaux d'énergie fluctuant dans l'électrolyte	43
I.5. 3. 7. 2 Etablissement de l'état d'équilibre.....	45
I. 5.4 Interface semi-conducteur/ électrolyte réelle.....	46
I.5. 4. 1 capacité différentielle de l'interface dans le cas où l'influence de la couche d'Helmholtz n'est plus négligeable	46
I.6 Conclusion	47

Sommaire

Références Bibliographiques.....	48
----------------------------------	----

Chapitre II Techniques d'élaboration

II. 1 Techniques d'élaboration	61
II.1.1 Elaboration électrochimique	61
a) Inconvénients de l'électrodéposition.....	61
II.2. Techniques de caractérisation	62
II.2.1 Dispositif de mesures électrochimiques	62
II.2.2 Méthodes électrochimiques	63
II. 2. 2.1 La voltammétrie cyclique	63
II.2.3.2 Chronoampérométrie	64
II.2.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	65
II.1.3 Synthèse hydrothermale	66
II.1.3.1 Définition et principe	66
II.1.3.2 Avantage du processus hydrothermal	67
II.1.3.3 Dispositif de mesures hydrothermales	67
II.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)	68
II. 2. 4. 1 Balayage θ - 2θ	68
II. 2. 5 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	70
II.2.5.1 Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X.....	72
II.2.6 Spectrophotométrie UV-Visible	72
II.2.7 Spectroscopie photo électronique par rayons X (XPS).....	73
Références bibliographiques	75

Chapitre III: Elaboration des oxydes de Cuivre Cu_xO_y

III.1 Introduction	76
III. 2 Structure des acétates de cuivre neutre	76
III.2.1 Complexes du cuivre en milieu acétate.....	77
III.2.2 Complexe de cuivre hydroxylé	77
III.2.3 Spéciation du cuivre dans le milieu acétate faiblement acide	78
III.3 Electrodeposition du système cuivre-oxygène.....	80
III.3.1 Influence de la concentration en ion Cu^{2+}	80
III.3.2 Étude chrono-ampérométrique et mécanisme de nucléation des films de Cu_2O	83
III.3.2.1 Étude chrono-ampérométrique	83
III.4 Étude morphologique	90

Sommaire

III.5 Mécanisme proposé pour la formation de la dendrite de Cu_2O	94
III. 6 Caractérisation structurale	95
Références Bibliographiques.....	101

Chapitre IV Electrodeposition de Cu_4O_3 et Cu_2O : Application en Photocatalyse

V.1 Diagramme $E - pH$ du système $Cu - H_2O$	104
IV.1.1 Détermination des potentiels standards.....	105
IV.1.2 Equilibres acido-basiques.....	109
IV.1.2.1 pH de précipitation des oxydes de cuivre (Cu_2O , Cu_4O_3 et CuO)	109
IV.1.2.2 pH de Précipitation des couples : (Cu^+ , Cu^0)/(Cu_4O_3), (Cu^+ , Cu^{2+})/ (Cu_4O_3), (Cu^+)/ Cu_2O , (Cu^+ , Cu^{2+})/ (Cu_4O_3), (Cu^{2+} , Cu^+)/(Cu_4O_3), (Cu^{2+})/ CuO	112
IV. 1. 3 Equilibres rédox	114
IV. 2 Elaboration électrochimique de la paramélaconite (Cu_4O_3)	122
IV. 2.1 Étude cinétique.....	122
IV. 2.1.1 Étude par voltammétrie cyclique	122
IV. 2.1.2 Influence de la vitesse de rotation.....	124
IV.3 Nucléation et croissance de Cu_4O_3	125
IV.4 Caractérisation morphologique et structurale	128
IV. 5 Analyse XPS	130
IV.6 Electrodeposition de couches minces de Cu_2O	136
IV.6.1 Caractérisation morphologique	137
IV.6.2 Caractérisation structurale.....	139
IV.6.3 Propriétés électriques	140
IV.6.4 Propriétés optiques de Cu_2O	143
IV. 7 Applications en photocatalyse	145
IV. 7.1 Les composés phénoliques.....	145
IV.7.2 Le méthyle orange (MO)	145
IV.7. 3 Paramètres influençant les processus de dégradation des polluants	147
IV.7.4 Photodégradation du phénol avec Cu_2O	147
IV.7.5 Photodégradation du MO avec Cu_2O	152
Références Bibliographiques.....	156

Sommaire

Chapitre V : Synthèse de nanofils de ZnO par voie hydrothermale et Elaboration d'une hétérostructure $ZnO_{\text{nanofils}}/Cu_2O_{\text{dendrites}}$: Application en photo catalyse

V.1 Introduction	160
V.2 Electrodeposition d'une couche tampon de ZnO	160
V.2.1 Etude cinétique sur l' ITO	161
V.2.2 Caractérisation morphologique	163
V.2.3 Mécanisme de formation de ZnO	164
V.2.4 Mécanisme de nucléation et croissance de ZnO	165
✓ Influence du temps de l'électro dépôt sur la morphologie de ZnO	167
✓ Influence du recuit sur la structure de ZnO	167
✓ Caractérisation structurale.....	168
V.3 Propriétés optiques des films de ZnO	169
✓ Influence du traitement thermique sur les propriétés optique de ZnO	170
V.4 Propriétés électriques de ZnO	171
V.5 Synthèse hydrothermale	173
✓ Caractérisation morphologique	174
✓ Caractérisation structurale	174
V.5.1 Etude des propriétés optiques des nanofils de ZnO	175
V.6 Applications en photocatalyse	176
✓ Dégradation du phénol sur ZnO	176
✓ Photodégradation du MO sur ZnO	178
V.7 Hétérojonction ZnO/Cu_2O	180
✓ Caractérisation morphologique.....	181
✓ Photodégradation du phénol sur l'hétérojonction ZnO/Cu_2O	182
✓ Photodégradation du MO sur ZnO/Cu_2O	183
Références bibliographiques	186
Conclusion Générale	187
Résumé	191

Introduction

Générale

Introduction Générale

Au cours de ces dernières années, des travaux intenses ont été effectués dans le domaine des sciences des matériaux vu leurs propriétés physico-chimiques et leur diversité dans les différents domaines d'application comme l'électronique, l'optique, la catalyse et la santé [1]. Des études et des pratiques dans ce domaine se multiplient afin de prévenir les dommages causés à l'humanité et à l'environnement. Parmi la grande diversité de contaminants chimiques affectant les ressources en eau, les métaux lourds et les composés organiques occupent une place non négligeable en raison, notamment, de leur persistance dans l'environnement et de leur bioaccumulation dans les organismes vivants. En effet, de nombreuses industries telles que (la galvanoplastie, l'électronique, le textile, la chimie fine et les produits pharmaceutiques,...) rejettent une variété de contaminants chimiques dans l'environnement [2].

Différents procédés d'élimination des contaminants, présents dans les eaux usées, sont actuellement utilisés. On peut citer, l'adsorption, la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'osmose inverse, l'ultrafiltration, l'électrodialyse, la photodégradation...etc. Pour la dépollution de l'eau, l'adsorption et la photodégradation sont les plus efficaces. L'élimination de ces contaminants organiques dans l'eau est obtenue par la décomposition oxydante en présence d'espèces réactives de l'oxygène (les radicaux hydroxyles, les superoxydes et les peroxydes) [3]. Ces espèces réactives d'oxygène sont générées en présence d'une paire électron-trou en présence de la lumière. Ainsi, le facteur clé dans la détermination du taux de réaction photocatalytique est la quantité de paires d'électron-trou sur la surface du photocatalyseur [4].

Les oxydes métalliques constituent une classe intéressante de matériaux présentant des propriétés uniques, notamment la tolérance aux contraintes mécaniques, une transparence optique élevée, des mobilités de support exceptionnelles [5]. Ils peuvent adopter plusieurs géométries avec des structures électroniques pouvant présenter des caractères métalliques, semi-conducteurs ou isolants. Les propriétés intrinsèques de ce type de matériaux sont directement liées à leur taille et à leurs caractéristiques structurales. Ces oxydes sont généralement stables avec des structures cristallographiques bien définies. De plus, à l'échelle nanométrique, ces matériaux ont tendance à présenter des améliorations en termes de propriétés mécaniques et physico-chimiques [6,7]. Ces composés peuvent aussi présenter des rapports surface/volume élevés, qui augmente avec la taille des nanoparticules [8].

Introduction Générale

Plusieurs matériaux à base d'oxydes métalliques ont été étudiés [9-14] ; le coût, la toxicité et l'abondance sont des critères non négligés [8,14-19]. L'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de tungstène (WO_3), les oxydes de cuivre (Cu_xO_y) et les oxydes d'étain (SnO et SnO_2) ont tous ces conditions préalables. La performance de la nanostructure dans toutes les applications possibles est intimement liée à leurs propriétés et caractéristiques intrinsèques. Avec ses différentes propriétés, l'oxyde de zinc est un bon candidat pour être un matériau multifonctionnel de qualité comparé à l'oxyde de titane (TiO_2).

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur avec une bande interdite directe de 3,37 eV et une énergie de liaison d'excitation importante (60 meV). Il peut absorber une fraction importante dans la région UV. De plus, ZnO a une grande capacité à adsorber des ions métalliques toxiques en raison de sa nature poreuse. Il présente aussi des propriétés antibactériennes intéressantes [20, 21,22].

L'utilisation de ces matériaux, séparément, présente des difficultés et des problèmes par rapport aux résultats attendus. De ce fait, la notion de matériau multifonctionnel a été introduite ces dernières années. Les systèmes de matériaux multifonctionnels (MFMS) abordent le concept d'idéalité en étant plus autonomes et polyvalents que leurs homologues monofonctionnels. Cette classe de matériaux (MFMS) fait référence aux matériaux, aux composites, aux structures ou à une combinaison des deux [23, 24,25].

Selon Sairajan et al [26], les matériaux multifonctionnels (MFS), les composites multifonctionnels (MFC) et les structures multifonctionnelles (MFS) sont les sous-branches des systèmes de matériaux multifonctionnels (MFMS).

Le travail que nous avons développé dans le cadre de cette thèse s'inscrit dans ce contexte. Nous nous sommes intéressés, en effet, à l'élaboration de deux matériaux multifonctionnels à base de ZnO et de Cu_2O en focalisant nos intérêts sur l'aspect photocatalytique. Le choix de l'oxyde de zinc est justifié parce qu'il constitue un bon candidat tant pour la photodégradation de certains polluants organiques tels que les composés phénoliques et quelques colorants que dans l'optoélectronique. Cependant, cet oxyde absorbe uniquement dans le domaine de l'ultra violet. D'un autre côté, Cu_2O constitue un bon catalyseur pour plusieurs applications telles que la photocatalyse, l'optoélectronique. La combinaison de ces deux oxydes permet vraisemblablement d'aboutir à un matériau multifonctionnel qui absorbe la lumière du visible grâce à la présence de Cu_2O ainsi que de réduire la recombinaison des paires électrons-trou grâce à la présence de ZnO . Notons par ailleurs que ces deux matériaux présentent de très bonnes propriétés qui leurs permettent d'être oxyde conducteur transparent.

Introduction Générale

Donc, La dépollution de l'eau des différents contaminants tels que les colorants organiques comme le bleu de méthylène, méthyle orange et les composés phénoliques par les oxydes métalliques semi-conducteurs présentent un intérêt majeur pour les applications photocatalytiques en raison de leurs grandes capacités à la dégradation de ces espèces organiques toxiques par des procédés simples et peu coûteux.

- **Objectif de la these:**

L'objectif de cette thèse est de synthétiser et caractériser des photocatalyseurs activables par la lumière visible capables de dégrader efficacement une large gamme de polluants organiques. Les principaux défis consistent à choisir le bon matériau semi-conducteur pour la photocatalyse, concevoir les méthodes de synthèse appropriées, comprendre les propriétés dépendantes de la morphologie des photocatalyseurs; évaluer la performance des photocatalyseurs en termes de compréhension des mécanismes de dégradation avec divers composés organique.

Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres, le premier donne un état des connaissances assez exhaustif autour des matériaux entrant dans la composition de la structure étudiée. Après un aperçu général sur les principales propriétés de l'oxyde de zinc et des oxydes de cuivre, nous décrivons les propriétés de Cu_2O ainsi que celles de l'hétérojonction ZnO/Cu_2O . Ensuite, nous présentons un état d'art sur l'étude des matériaux multifonctionnels ZnO , Cu_2O . La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux aspects théoriques et principes électrochimiques en mettant en exergue les modèles relatifs aux mécanismes d'électrocristallisation. Nous présentons en plus, une étude approfondie sur le phénomène d'adsorption couplé au phénomène d'électrocristallisation. La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'application des matériaux multifonctionnels à base de ZnO , Cu_2O et ZnO/Cu_2O en photocatalyse pour la dégradation de certains polluants organiques tels que le phénol et le méthyle orange.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes et techniques d'études expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse. Nous donnons aussi un aperçu sur les techniques de caractérisation des matériaux élaborés.

Le principe de la technique utilisée pour l'élaboration des couches tampon de ZnO ainsi que les nanofils de cet oxyde multifonctionnel. On décrira alors les dispositifs expérimentaux mis

Introduction Générale

en œuvre ainsi que les différentes techniques de caractérisation structurale, morphologique, électrique et catalytique utilisées.

Dans le chapitre trois, on décrit l'étude expérimentale et la caractérisation des oxydes de cuivre élaborés par voie électrochimique à partir d'un bain d'électrolyse à base d'acétate de cuivre (II). Cependant, la stabilité de ces ions en solution dépend fortement du *pH* de la solution ce qui impose, au préalable, une étude thermodynamique du bain d'électrolyse pour mieux appréhender les différentes réactions susceptibles de se produire lors du déroulement du processus d'électrodéposition. Il faut noter que lors de la caractérisation de l'électrodépôt par *DRX*, l'apparition d'un nouveau matériau, la paramélaconite (Cu_4O_3), oxyde mixte entre Cu_2O et CuO .

Le chapitre quatre est consacré à l'élaboration électrochimique de la paramélaconite qui, à notre connaissance, n'a pas été élaboré par voie électrochimique. Partant, en effet, de la mise en évidence de cet oxyde, nous avons mis à profit le bain d'électrolyse utilisé pour l'élaboration des oxydes de cuivre Cu_xO_y en s'appuyant sur l'étude thermodynamique. De ce fait, la caractérisation de Cu_4O_3 , nous permettra d'accéder aux différentes propriétés de Cu_2O et CuO simultanément.

Le chapitre cinq expose les résultats d'une synthèse de nanofils de ZnO , par voie hydrothermale, activables par la lumière du visible. La synthèse de nanofils de ZnO par voie hydrothermale s'effectue en deux étapes : la première consiste en l'élaboration électrochimique d'une couche tampon qui jouera le rôle d'un site actif lors de la synthèse. La seconde étape consiste à faire pousser, par voie hydrothermale les nanofils de ZnO . Les différentes propriétés de ces nanofils de ZnO ainsi préparés sont présentées ainsi que leur performance en photocatalyse. Après quoi, on décrit la synthèse de l'hétérojonction ZnO/Cu_2O où les dendrites de Cu_2O sont électrodéposés sur les nanofils de ZnO . Les performances en photocatalyse de la structure ainsi élaborée sont enfin présentées.

La conclusion générale reviendra sur les différents acquis de ce travail avec une confrontation entre les résultats expérimentaux et théoriques. Elle sera complétée par un aperçu sur les perspectives à envisager.

Introduction Générale

Références Bibliographiques

- [1] H. Aydın, F. Yakuphanoglu, C. Aydın *J. Alloys Compounds* 773(2019) 802-811
- [2] P. Goyal, S. Chakraborty, K. .Superb, *Environ. Nanotechnol. Monitor. Manag.* 10(2018) 28–35.
- [3] M.Y.Guo, A. M.C. Ng, F.Liu, A.B.Djurisic, W.K. Chan, , H. Su , K.S. Wong, K.S, J. *Phys. Chem. C* 115, (2011) 11095-11101.
- [4] H.S. Lim, J.S.Lee, S .Lee, Y.S.Kang, Y.K .Sun, K.D. Suh *Acta Mater.* 122 (2017) 287–297.
- [5] A .Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N.H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, H. Hasan, D.Mohamad *Nano-Micro Lett.* 7 (2015) 219–242.
- [6] H. J. Yun, H. Lee, J. B. Joo, W. Kim, J. Yi *J. Phys. Chem. C* 113, (2009) 3050–3055.
- [7] C.W. Chang, H. T. Wu, S. H. Huang, C. K. Chen, I. W. Un, T. J. Yen *Acta Mater.* 61(2013) 6993–6999.
- [8] Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, J. Zhu *J. Phys. Chem. C* 112 (29) (2008) 10773-10777
- [9] M. Cao. F. Wang, J. Zhu, X. Zhang, Y. Qin, L. Wang *Mater. Lett.* 192 (2017) 1–4.
- [10] D. Han . J. Cao, S. Yang, J. Yang, B. Wang, Q. Liu, T. Wang, H. Niu *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 7415–7420.
- [11] J. Xia, A. Wang, X. Liu, Z. Su *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9724–9732.
- [12] S. Baruah, S. K Pal, J. Dutta *Nanosci. Technol.* 2 (2012) 90–102.
- [13] T. Gordon, B. Perlstein, O. Houbara, I. Felner, E. Banin, S. Margel, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 374 (2011) 1–8.
- [14] D. Nunes, M. Vilarigues, J.B. Correia, P.A. Carvalho, *Acta Mater.* 60 (2012) 737-747.
- [15] M. J. Pitkethly, *Mater. Today* 7 (2004) 20-29.

Introduction Générale

[16] M.Vaseem, A. Umar, Y.-B. Hahn, Eds, Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, American Scientific Publishers, New York, (5) (2010)1-36.

[17] L. Santos, D. Nunes, T.S. Calmeiro, R. Branquinho, D. Salgueiro, P. Barquinha, L. Pereira R. Martins, E. Fortunato Appl. Mater. Interf. 7 (1) (2015) 638-646.

[18] M.-M. Titirici, M. Antonietti, A. Thomas Chem. Mater. 18 (2006) 3808-3812.

[19] J.B. Park, J. Graciani, J. Evans, D. Stacchiola, S.D. Senanayake, L. Barrio, J. A. Rodriguez J. Am. Chem. Soc. 132 (1) (2010) 356-363.

[20] A. Pimentel, D. Nunes, P. Duarte, J. Rodrigues, F. Costa, T. Monteiro, R. Martins, E. Fortunato J. Phys. Chem. C 118 (2014) 14629-14639.

[21] A. Pimentel, J. Rodrigues, P. Duarte, D. Nunes, F. Costa, T. Monteiro J. Mater. Sci. 50 (2015) 5777-5787.

[22] A. D. B.L. Ferreira, P.R.O. Nóvoa, A. T. Marques, Composite Structures 151 (2016) 3–35

[23] D. Nunes, A. Pimentel, P. Barquinha, P. Carvalho, E. Fortunato, R. Martins J. Mater. Chem. C 2 (2014) 6097-6103.

[24] H.L. Karlsson, P. Cronholm, J. Gustafsson, L. Möller Chem. Res. Toxicol. 21 (2008) 1726-1732.

[25] A.D.B. L.Ferreira, P. R. O. Nóvoa, & A. T. Marques, Composite Structures, 151, (2016). 3–35.

[26] D. Nunes, A. Pimentel, P. Barquinha, P. Carvalho, E. Fortunato, R. Martins J. Mater. Chem. C 2 (2014) 6097-6103.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Nous présenterons dans ce chapitre un état des connaissances relatif à différentes parties caractérisant les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse.

Dans un premier stade, on présentera un aperçu bibliographique sur la photocatalyse. Nous développerons ensuite la présentation des matériaux constitutifs du composite élaboré en décrivant les travaux de la littérature. Un intérêt particulier est réservé à ces composés depuis leur existence, à l'état naturel, jusqu'à leur élaboration. On présentera ensuite un état des connaissances sur l'électrodéposition des oxydes semi-conducteurs et leur application en photocatalyse, notamment l'oxyde de zinc et la cuprite. Après quoi, on s'intéressera aux différents critères de base sur le choix de l'hétérojonction ZnO/Cu_2O .

I.1 La photocatalyse

La catalyse hétérogène représente un préalable indispensable à la production industrielle de tous types de substances et de matériaux. Il n'est donc pas surprenant qu'environ 90% de tous les procédés de fabrication de produits chimiques reposent sur cette technologie [1]. Le développement de catalyseurs plus efficaces pose toutefois de grands défis à la recherche scientifique. L'élaboration de matériaux catalyseurs est une compréhension fondamentale des relations structure-activité car les systèmes catalytiques hétérogènes modernes consistent généralement en des matériaux à plusieurs composants qui développent leurs morphologies actives uniquement dans des conditions de la réaction [2].

Dans son principe, la photocatalyse consiste en l'accélération d'une réaction chimique (décomposition de l'eau, de composés organiques,...) grâce à l'absorption de photons par un solide (semi-conducteur). Si on considère la dégradation de composés organiques (polluants), la photocatalyse permet de décomposer la molécule en sous-produits comme l'eau, le dioxyde de carbone ou d'autres composés volatils, voir des acides minéraux. Autrement dit, la minéralisation du polluant.

Les applications essentielles de la photocatalyse sont, à l'heure actuelle, les réactions de dégradation telles que :

- La dépollution de l'eau : purification et potabilisation, traitement d'effluents industriels ;
- La dépollution de l'air : destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain (transformation des oxydes d'azote en nitrates, piégés ensuite dans l'eau).

Du point de vue fondamental, les mécanismes de dégradation photocatalytique des polluants ont été abondamment développés. Les électrons et les trous photo-générés peuvent de manière respective entraîner directement les réactions de réduction et d'oxydation des polluants. Ces électrons et trous photo-induits peuvent par ailleurs réagir avec l'oxygène moléculaire adsorbé (O_2) et les groupes hydroxyle de surface ($-OH$) ou l'eau adsorbée pour produire d'une part, un anion radical super-oxyde ($\cdot O_2^-$) et d'autre part, un radical hydroxyle ($\cdot OH$). Ces espèces réactives d'oxygène peuvent de plus, continuer à réagir avec les polluants organiques jusqu'à leur minéralisation [3]. Le radical ($\cdot O_2^-$) et H^+ sont aussi susceptibles d'intervenir pour générer des radicaux ($\cdot OH$). Par conséquent, on peut suggérer que les taux de génération de ces radicaux sont fortement liés à l'efficacité de la dégradation photocatalytique des polluants. D'où une nouvelle direction pour stimuler la dégradation photocatalytique des polluants.

La croissance démographique et les activités industrielles d'une part, la disponibilité décroissante des ressources en eau, en plus des limites imposées par le traitement conventionnel de l'eau et les eaux usées qui sont de plus en plus mises en défi avec le nombre croissant de contaminants identifiés d'autre part, exigent l'optimisation du taux de dégradation. De plus, il faut aboutir à une alternative avec une meilleure protection de l'environnement. A cet effet, la communauté scientifique a développé des recherches sur des procédés plus efficaces que les procédés d'oxydation classiques pour le traitement de l'eau communément appelés, procédés d'oxydation avancés (POA). Il faut noter que l'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif est effectuée pour aboutir à une minéralisation totale des polluants organiques. Le POA est basé sur la présence d'une irradiation lumineuse (photon $h\nu$) pour éclairer un semiconducteur en contact du milieu contenant le polluant organique en présence d'un agent oxydant très fort comme H_2O_2 , O_3 ,...

I.2 Les catalyseurs

Les photocatalyseurs semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Cu_2O ..., peuvent générer des espèces hautement réactives, en l'occurrence, ($\cdot OH$), ($\cdot O_2^-$) sous irradiation lumineuse pour la minéralisation des composés organiques[4]. Auparavant, TiO_2 était considéré comme le meilleur semi-conducteur qui répond fortement dans le domaine de la photocatalyse avec son large gap et ses différentes propriétés sous sa forme anatase qui est, au demeurant, très active [5]. De plus, il satisfait aux critères des composés candidats dans les applications environnementales (stable, non toxique et peu coûteux) [6] et, il reste le catalyseur le plus étudié. TiO_2 possède une excellente photoactivité pour la réduction de O_2 et l'oxydation du

groupe H_2O /hydroxyle de surface pour générer des sites oxygène réactifs (ROS), appartenant à sa structure de bande énergétique appropriée [7].

Au regard d'une forte industrialisation, le développement durable et l'avènement des POA, TiO_2 présente des problèmes tant il ne réagit pas fortement avec les agents oxydants [7,8] ce qui réduit son efficacité. En conséquence, des études sont entreprises pour trouver un matériau de substitution avec de très bonnes propriétés comme TiO_2 et une très forte réactivité avec les agents oxydants tels que H_2O_2 et O_3 . A cet effet, l'oxyde de zinc est un candidat potentiel pour remplacer le dioxyde de titane grâce à ses différentes propriétés qui lui permettent d'être un matériau multifonctionnel avec une forte réactivité avec les agents oxydants [9,10].

I.2.1 L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO : 81.38 g.mol^{-1}) est un matériau binaire dont la température de fusion est de 1975°C et une masse volumique de 5.6 gcm^{-3} . A l'état naturel, c'est la "zincite" mais il peut être synthétisé artificiellement sous forme massive. ZnO est présent, à l'état solide, sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc-cassé à jaune pâle. C'est un matériau non toxique, très abondant dans la nature avec une forte stabilité chimique et thermique [11].

I.2.1.1 Structure cristalline

ZnO est un composé semi-conducteur avec une configuration de liaison tétraédrique. Chaque anion étant entouré de quatre cations aux sommets d'un tétraèdre, et inversement, correspondant à la liaison covalente sp^3 . Cependant, ZnO présente une forte ionicité et se situe à la limite des semi-conducteurs covalents et ioniques. Le caractère ionique augmente la bande interdite, au-delà de celle attendue de la liaison covalente. Sur le plan thermodynamique, la structure de ZnO la plus stable est la würtzite hexagonale. La structure cubique de zinc « ZnO zinc blende » ne peut être stabilisée que par croissance aux substrats cubiques, et la structure «Rocksalt ou Rochelle selt ($NaCl$)» peut être obtenue à une pression relativement élevée. La Figure I.1 illustre les modèles de piquage de billes et de bâtons de trois structures cristallines possibles pour ZnO .

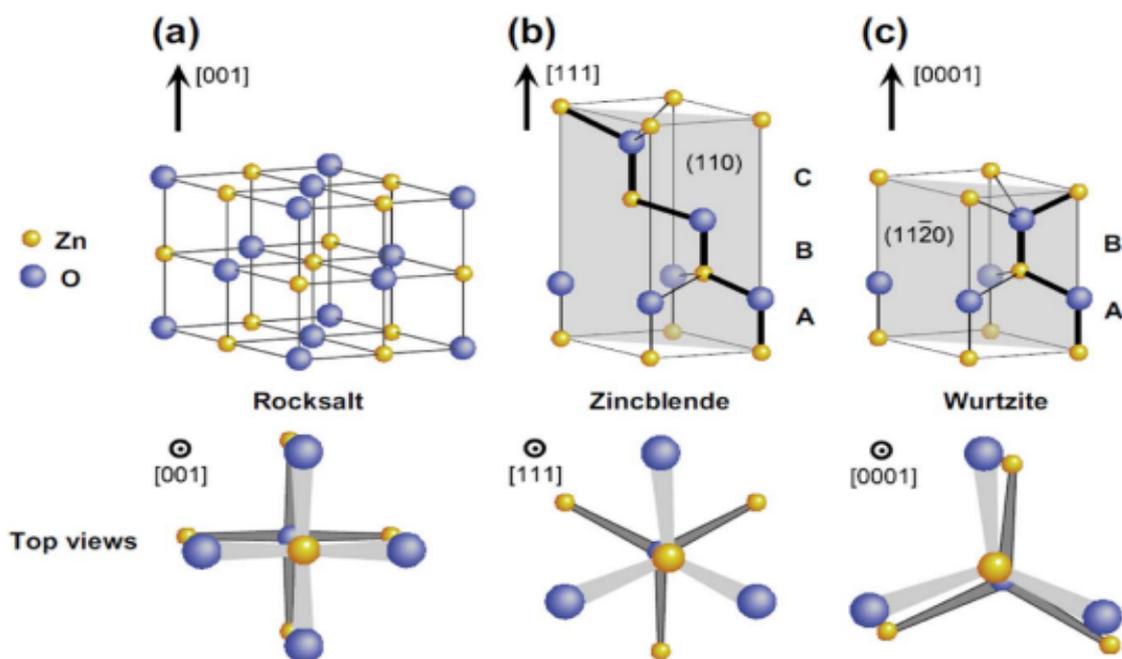


Figure I.1 Représentation des structures cristallines de ZnO (a): cubicroksalt (B1); (b): cubiczinblende (B3); (c): hexagonal wurtzite (B4) [12]

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace C_{6v}^4 (notation schoenflies) avec une cellule unitaire hexagonale définie par un paramètre de réseau dans le plan basal (a : longueur de ligne de l'hexagone dans le plan basal) et un paramètre de réseau axial c (hauteur de la cellule perpendiculaire au plan de base) avec un rapport $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ dans la structure idéale (Figure I.2). La structure wurtzite est composée de deux sous-réseaux hexagonaux étroitement intercalés (hcp) d'un type d'atome qui sont déplacés le long du triple axe c de $u = \frac{3}{8} = 0.375$ du paramètre c (dans la structure idéale, le paramètre interne u est défini comme le rapport entre la longueur de la liaison la plus proche voisine le long de l'axe c et le paramètre c -lattice. Chaque sous-réseau contient quatre atomes de zinc (4 Zn) et quatre atomes d'oxygène (4 O).

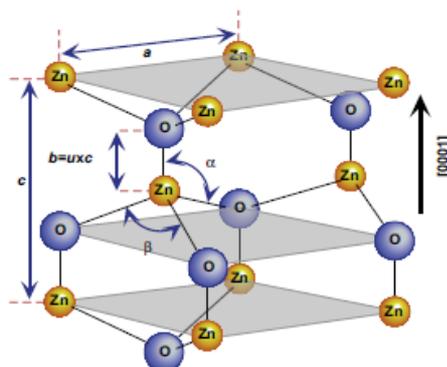


Figure I. 2 Structure wurtzite de ZnO avec les constantes de réseau : (a) dans le plan de base ; (c) dans la direction basale ; paramètre (u): exprimé comme la longueur de liaison ou la distance du plus proche voisin b divisée par c (0,375 dans un cristal idéal), α et β ($109,47^\circ$ dans un cristal idéal) angles de liaison [13]

I.2.1.2 Propriétés électriques de ZnO

L'oxyde de zinc possède des propriétés électriques très intéressantes du point de vue de la microélectronique. A l'état massif, ZnO avec une structure de type wurtzite est un semi-conducteur caractérisé par un écart énergétique important entre la bande de valence (peuplée) et la bande de conduction (vide). Le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction est possible et assure une conductivité électrique. Selon la pureté du matériau, l'écart énergétique varie; généralement on considère la valeur de $3,35\text{ eV}$ [14]. En outre, les propriétés semi-conductrices de cet oxyde varient entre $3,30\text{ eV}$ et $3,39\text{ eV}$ selon le mode de synthèse et le taux de dopage [15-17]. ZnO présente deux caractères semi-conducteurs intrinsèquement de type n . Le type p est très difficile à obtenir ; il a été préparé récemment à l'aide de méthodes physiques [18].

Les travaux de recherche sur les propriétés de transport électrique s'effectuent généralement en utilisant la technique de mesure de l'effet Hall. Ces mesures électriques se font sous un champ magnétique suffisamment faible à fin de ne pas affecter la distribution énergétique des électrons qui est dominée par l'agitation thermique. D'où l'application d'un champ électrique suffisamment faible permettant d'une part de conserver l'indépendance de la mobilité des électrons vis-à-vis de ce champ et d'autre part de satisfaire la loi d'Ohm. Cette technique permet d'estimer la concentration des porteurs libres, leur type (n ou p), la résistivité et la mobilité. Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin, responsables de la conduction de type n observée. Le premier est intrinsèque (atome de Zn en

position interstitielle Zn et O lacune d'oxygène (VO)). Le second type d'imperfection est intentionnel (dopage).

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi conducteur de type n. Il est possible de modifier sa résistivité électrique par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés se comportent comme des donneurs d'électrons et ils conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [19]. Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans l'intervalle $10^{-4} - 10^9 \Omega.cm$ [20-22]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres expérimentaux et, en particulier, des traitements thermiques.

I.2.1.3 Propriétés optiques de ZnO

ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents dans le domaine du visible grâce à son large gap. Ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide) avec ou sans dopage. Il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction de ZnO , en couche mince, varie entre 1.90 et 2.20[23] sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($h\nu > 3,4 eV$) ou sous bombardement d'électrons, ZnO émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence [24]. La longueur d'onde du rayonnement émis s'étend du proche UV ($0,35\mu m$) au visible (rayonnement de couleur verte, $\lambda = 0,55 \mu m$) suivant les caractéristiques de l'oxyde. Les spectres de photoluminescence de ZnO non dopé montrent un niveau de défaut élevé dans la région du visible. Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant.

I.2.1.4 Propriétés chimiques et catalytiques de ZnO

Les semi-conducteurs comme ZnO sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfuration. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. En suspension dans l'eau, ZnO est un catalyseur photochimique d'un certain

nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la dégradation du bleu de méthylène [25] ou encore l'oxydation des phénols [26].

Nombre de travaux dans la littérature mettent en évidence l'efficacité de **ZnO** comme photocatalyseur pour la dégradation des polluants organiques tels que les composés phénoliques et les colorants (méthyle orange, bleue de méthylène ...). Fan et *al.*[27] ont étudié la dégradation de la rhodamine en présence de nanostructures de **ZnO**. Ils ont démontré que les agrégats sphériques de **ZnO** synthétisés présentent de très bonnes propriétés photocatalytiques pour la dégradation de polluants avec d'excellentes performances pour le recyclage du photocatalyseur. Hyung-KeeSeo et *al* ont obtenu un taux de **90%** en **90 min** lors de la dégradation photocatalytique de la rhodamine en utilisant les nano-disques de **ZnO**[28]. Des nanostructures de **ZnO** élaborées par voie électrochimique révèlent une efficacité dans la dégradation de polluants organiques [29]. Egalement, les performances photocatalytiques ont été améliorées on ajoutant des dopants dans la structure de **ZnO**[30-33].

I.2.1.5 Etat de l'art sur la synthèse de **ZnO**

L'oxyde de zinc présente plusieurs domaines d'applications, cela peut être lié aux variétés de ces propriétés.

Les propriétés physico-chimiques d'un matériau dépendent fortement de sa morphologie (Figure I. 3) et qui sont sensiblement affectées par la méthode de synthèse.

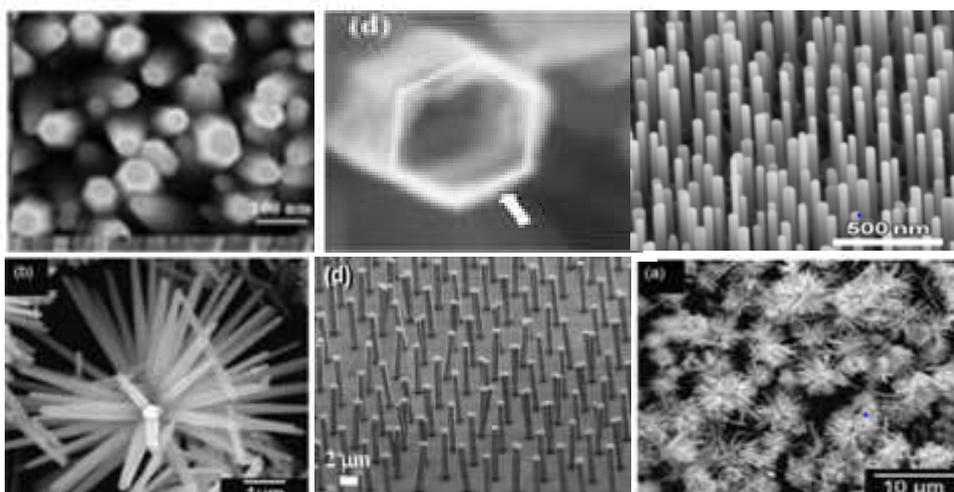


Figure I.3 Différentes morphologies de **ZnO**

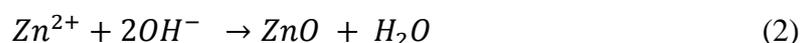
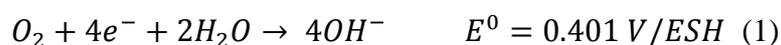
L'élaboration de ZnO a fait l'objet de nombreux travaux et différentes techniques ont été utilisées. On peut citer la voie physique telles que l'évaporation thermique [34,35], le dépôt par laser pulsé [36,37], par voie chimique en phase vapeur ou *CVD*[38-41]. La voie dite « humide » a aussi été utilisée pour l'élaboration de ZnO . La voie sol-gel [42-46], le dépôt en bain chimique (*CBD*) (Chemical Bath Deposition) [47-49], la précipitation [50,51], la synthèse hydrothermale et l'électrodéposition. Les paragraphes suivants sont consacrés à l'état des connaissances sur les travaux publiés sur ces deux dernières techniques que nous avons utilisées dans le cadre de cette thèse.

Depuis, la première synthèse de ce matériau par voie hydrothermale, les chercheurs ont essayé plusieurs voies et différents bains pour la synthèse de ZnO . La synthèse hydrothermale de ZnO est possible par précipitation contrôlée, à $90^{\circ}C$, à partir d'acétate ou de nitrate de zinc solubilisé soit dans l'eau soit dans des solutions aqueuses de soude plus ou moins concentrées. Xi et *al* [52] ont rapporté la préparation de «nanobelts» de ZnO sur un substrat de silicium par cette méthode. Zhu et *al* [53] ont réussi, pour leur part, à synthétiser des nano colonnes de ZnO en remplaçant l'hydroxyde de sodium par l'hydrazine hydratée qui réagit avec le dichlorure de zinc pour former un complexe. Les nano colonnes obtenues ont une longueur de $2 \mu m$ et un diamètre de $70 nm$. La même démarche expérimentale a permis d'obtenir des sphères de ZnO [54]. Par ailleurs, Vayssières et *al* [55] ont rapporté la synthèse hydrothermale, à $90^{\circ}C$, de micro tubes de ZnO orientés sur un substrat par décomposition thermique du complexe amino-zinc formé à partir du nitrate de zinc et de l'hexaméthylène tétramine. Rodriguez-Paez et *al*. [56] ont synthétisé des nanoparticules de ZnO par précipitation à partir de solutions alcooliques de $Zn(CH_3CO_2)_2$ et de $NaOH$ à $60^{\circ}C$. A partir d'un bain chlorure, des nanorods de ZnO ont été élaborés sans agent de nucléation, ni de catalyseurs, ni une couche tampon et sans autoclave. Cette étude a mis en exergue l'influence de la durée du traitement thermique sur la morphologie et la texture des nanorods [57]. La voie hydrothermale a été utilisée pour l'élaboration de ZnO sous différentes formes [58-72].

L'électrodéposition de films de ZnO est effectuée, pour la première fois en 1996, par S. Peulon et D. Lincot [73] et depuis, un très grand nombre d'études sont parues en adoptant cette méthode de synthèse pour préparer l'oxyde de zinc [74- 81]. La synthèse électrochimique présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes chimiques. Dans son principe, elle consiste en l'électroréduction d'un précurseur d'ions hydroxyde tels que les ions nitrate [82-88], l'oxygène [89-90] ou le peroxyde d'hydrogène [91,92]. Les

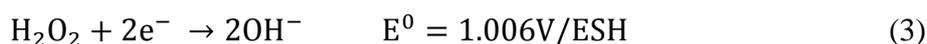
ions Zn^{2+} présents dans le bain réagissent avec les ions hydroxyde provoquant la précipitation de l'oxyde de zinc. Ainsi, El Belghiti et *al.*[93] ont présenté un modèle mécanistique pour expliquer la formation de réseaux de nanorods de ZnO par électrodéposition à partir de mélange aqueux oxygéné de chlorure de zinc (II) et de chlorure de potassium en fonction du temps de dépôt, de la concentration en zinc et du substrat. Jinbo et *al.* [94] ont utilisé la technique de dépôt par courant pulsé pour préparer des cônes de ZnO sur des substrats d'ITO à partir d'un bain nitrate.

La réduction de l'oxygène moléculaire pour la préparation de ZnO a été proposée par Lincot et *al* [73]:

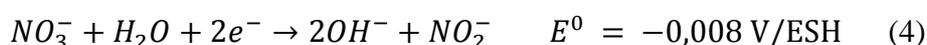


La génération d'ions hydroxyde entraîne une augmentation du pH au voisinage de l'électrode et une sursaturation locale des OH^- d'où la précipitation de ZnO . Les ions Zn^{2+} peuvent ensuite réagir avec les ions hydroxyde pour former le film de ZnO à la surface du substrat. Ce dépôt est, en général, réalisé à $70 - 80^\circ C$. Il est limité par la faible solubilité de O_2 en solution aqueuse. Par la suite, Pauporté et *al.* [95] ont publié une étude cinétique sur la réduction de O_2 sur une électrode de ZnO dans des conditions similaires à celles utilisées dans le processus d'électrodéposition. Cette voie de synthèse a aussi donné des résultats satisfaisants en milieu non aqueux [96,97].

La réduction de H_2O_2 sur l'électrode de travail produit des ions OH^- engendrant une augmentation locale du pH , l'oxyde de zinc (ZnO) précipite alors pour former un film à la surface. Comparé à l'oxygène, H_2O_2 est très soluble dans l'eau, ce qui permet d'éviter tous les problèmes liés à l'utilisation de gaz. L'eau oxygénée, comme le dioxygène, produit uniquement des ions hydroxyde consommés ultérieurement pour la formation de ZnO . Les films de ZnO sont déposés à $70^\circ C$ à $-1.0 V/ECS$ [98].



Les ions nitrate peuvent aussi être utilisés comme précurseur pour la synthèse des films de ZnO [99-102].



La synthèse de nano fils de ZnO nécessite un prédépôt d'une couche tampon "seed layer" pour avoir des sites actifs qui aident à faire pousser les nanofils de ZnO . A cet effet, Gomez et al.[103] ont développé l'électrodéposition d'un réseau dense de nano fils de ZnO en utilisant une membrane d'alumine (AAO) à partir de solutions de DMSO contenant du chlorure de zinc et de l'oxygène moléculaire comme précurseurs. Les nanofils obtenus présentent une structure cristalline würtzite avec une orientation préférentielle le long de l'axe cristallographique c. Les résultats présentés mettent en évidence que le processus de nucléation suit un modèle de croissance 3D.

A la lumière des différents travaux rapportés dans la littérature, on peut dire que l'oxyde de zinc peut être un très bon matériau multifonctionnel. Cependant, en photocatalyse, il faut signaler certains inconvénients tels que:

- (i) ZnO n'absorbe pas dans la partie visible du spectre solaire d'où la nécessité d'une lumière ultraviolette coûteuse pour l'excitation de la bande interdite;
- (ii) la recombinaison rapide des porteurs de charge entrave inévitablement la diffusion vers l'extérieur des porteurs de charge et ralentit donc les réactions de dégradation se produisant à l'interface liquide semi-conducteur;
- (iii) des problèmes liés à la récupération de la poudre de ZnO à partir de la suspension par filtration classique;
- (iv) la tendance à l'agrégation lors des réactions catalytiques et la sensibilité à la corrosion sous lumière UV[104-107].

Il est intéressant, en fin de compte, de savoir quel est le matériau qui convient le mieux pour répondre aux besoins de la communauté scientifique? Ceux à quoi, les oxydes de cuivre constituent une alternative étant donné qu'ils possèdent une large bande d'absorbance dans le domaine du visible particulièrement la cuprite(Cu_2O).

I.2.2 Oxydes de cuivre

Le cuivre est un métal multivalent abondant, il réagit avec l'oxygène pour former des oxydes de cuivre tels que la cuprite ou oxyde cuivreux (Cu_2O) [108], la paramélaconite (Cu_4O_3) [109] et la ténorite ou oxyde cuivrique (CuO) [110]. Les applications les plus courantes de ces oxydes sont en électronique [111-115], la photocatalyse [116-120], l'optique [121-124], les piles au lithium [125-129], les photodétecteurs [130-134] et les cellules solaires [135-139]. De plus, ces oxydes sont intéressants pour le développement des systèmes de supraconductivité [140] et d'oxyde conducteur transparent (TCO) [141].

Le système binaire cuivre-oxygène correspond d'une part, à la cuprite (cuivre à l'état d'oxydation I) et à la ténorite (cuivre à l'état d'oxydation II) et, d'autre part à la paramélaconite. Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre (Cu (I), Cu (II)). Il est métastable et donc très peu observé. (Cu_2O et CuO) sont des semi-conducteurs de type p avec une bande interdite de $1,2 eV$ [142] et $2,09 eV$ respectivement. Ces deux oxydes présentent des propriétés intéressantes tant ils sont utilisés dans nombres d'applications: cellules solaires [143], catalyseurs [144,145], supraconducteurs, systèmes de stockage magnétiques [146], détecteurs de gaz [147,148].

I.2.2.1 Ténorite CuO

CuO se distingue des monoxydes de métaux de transition ($3d$) par sa structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme températures de fusion et d'évaporation 1064 et $1100C^\circ$ respectivement. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plan carré défini par des anions oxygènes.

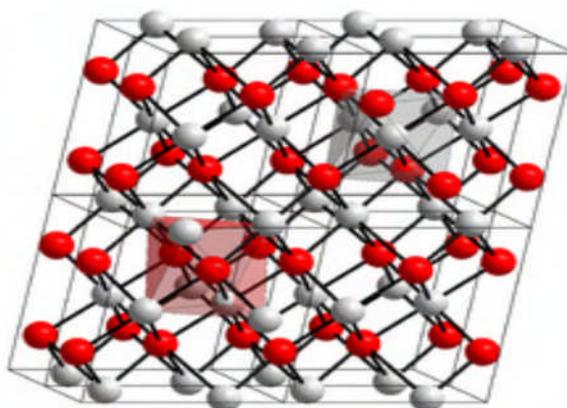


Figure I.4 Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO : les sphères grises représentent les ions Cu^{2+} et les sphères rouges les ions O^{2-} [149].

La ténorite (CuO) est obtenue uniquement par oxydation de Cu_2O à partir de $300C^\circ$ [150,151]. Du point de vue de la thermodynamique, Cu et CuO ne peuvent pas coexister car quel que soit la température, l'enthalpie de formation du Cu_2O est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de CuO (Figure I. 5).

- Sur cette figure, on voit qu'il n'y a pas d'intersection entre les deux courbes de ΔG° [152].
- Les seuls systèmes observables sont donc Cu et Cu_2O et, Cu_2O avec CuO .

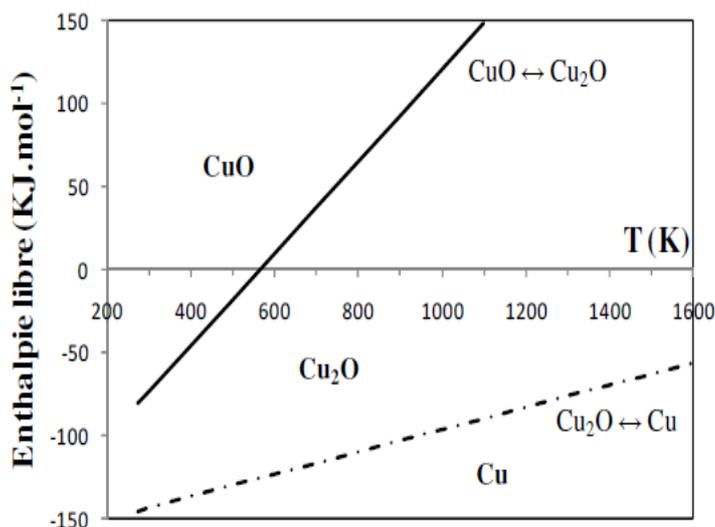


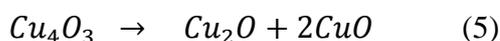
Figure I.5 Diagramme des enthalpies libres linéarisées en fonction de la température [152].

- *Mais, si on introduit la paramélaconite (Cu_4O_3), l'oxyde intermédiaire entre Cu_2O et CuO , est ce qu'on peut discuter la validité de ce diagramme ? Il semble opportun de remettre en question ce diagramme en introduisant la paramélaconite!.*

Il ressort de l'analyse bibliographique que la communauté scientifique n'a pas intégrée la paramélaconite et son importance pour différentes applications. En effet, les travaux ont concerné seulement la relation entre le cuivre métallique et les deux oxydes (Cu_2O et CuO) avec la possibilité de leur coexistence. Cependant, des études récentes évoquent la présence de la paramélaconite et son éventuelle stabilité tant elle constitue une phase intermédiaire entre les deux autres oxydes.

On peut alors poser la question: y-a-t-il une probabilité de la présence d'une phase stable de Cu_4O_3 vis-à-vis de sa position par rapport à Cu_2O et CuO ?

En raison de la stœchiométrie intermédiaire de Cu_4O_3 entre Cu_2O et CuO , il est intéressant d'étudier leurs propriétés thermodynamiques. Plusieurs tentatives ont été initiées à cet effet. L'analyse thermodynamique expérimentale réalisée par Blobaum et *al.* [153] révèle que Cu_4O_3 est une phase métastable dont la limite supérieure de stabilité se situe entre 670 et 800° K ; au-delà l'oxyde se décompose en Cu_2O et CuO selon:



Sur la base d'études théoriques en utilisant notamment la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) Wang *et al.* [154] ont analysé la stabilité de la phase en fonction du potentiel chimique de l'oxygène. La Figure I.6b indique que la transition entre CuO et Cu_2O se situe à $\mu_O = -1,53 \text{ eV}$, près du point de transition à $-1,51 \text{ eV}$ obtenu à partir des enthalpies de formation expérimentales de CuO et Cu_2O . Au voisinage de cette transition de phase, Cu_4O_3 est très proche, en énergie libre, de CuO et de Cu_2O . L'énergie de décomposition de Cu_4O_3 selon l'équation ci-dessus n'est que de 17 meV par unité de mesure (2 meV/atom). Une énergie aussi faible suggère une faible force thermodynamique pour la décomposition de Cu_4O_3 . Ces résultats sont qualitativement similaires aux calculs de Heinemann *et al.*[155] bien que l'énergie de décomposition semble être significativement plus importante en *HSE* (Heyd–Scuseria–Ernzerhof). L'étude expérimentale révèle que la stabilité thermique de Cu_4O_3 dans l'air est proche de celle de Cu_2O , indiquant des barrières cinétiques similaires pour l'oxydation vers CuO qui est l'état thermodynamique du sol dans l'air ($P_{O_2} = 0.2 \text{ atm}$) jusqu'à à environ 1000°C . La paramélaconite n'apparaît pas dans le diagramme de phase, de la Figure I.6(a), c'est-à-dire que, Cu_4O_3 est thermodynamiquement instable. L'insert de la figure I.6(a) montre cependant qu'au moment de la transition de phase entre CuO et Cu_2O , le potentiel de la paramélaconite est énergétiquement très proche de ceux de CuO et Cu_2O et avec l'inclusion des effets entropiques, on pourrait obtenir une phase stable pour Cu_4O_3 également.

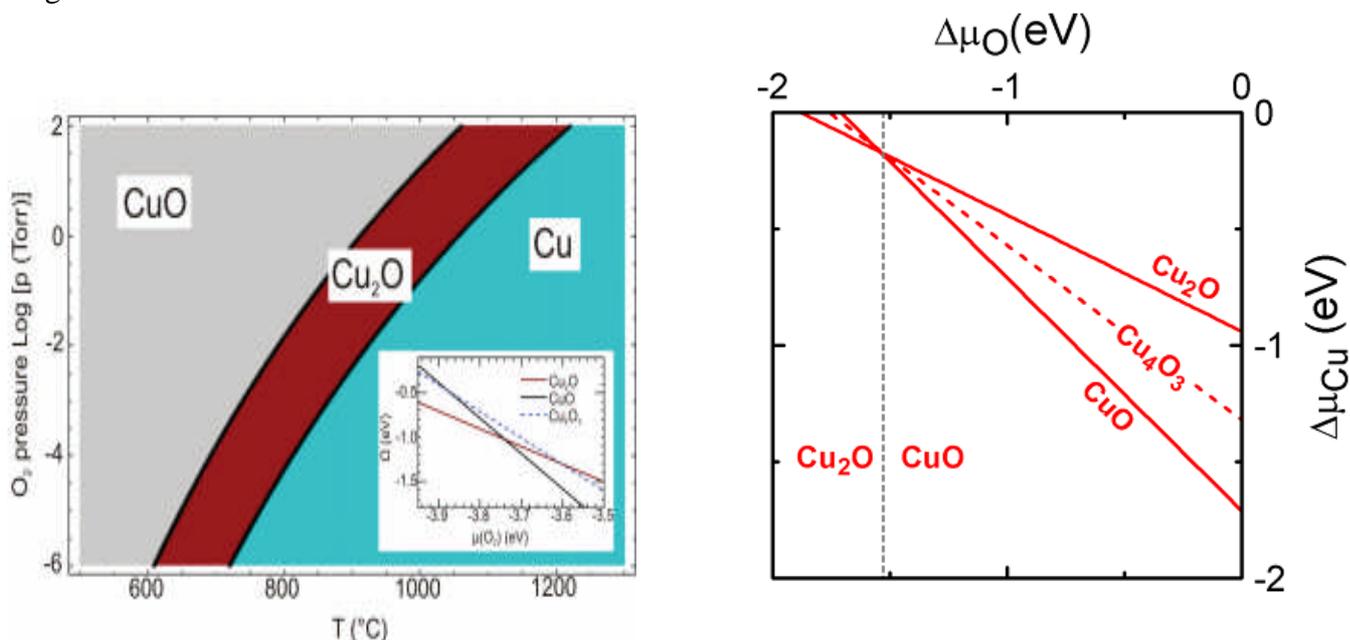


Figure I.6 (a): Diagramme de phases du système Cu_xO_y avec une approche théorique (DFT) ; Cu_4O_3 n'apparaît pas comme une phase thermodynamiquement stable ; (a Insert) : potentiel de CuO , Cu_2O et Cu_4O_3 en fonction du potentiel chimique de l'oxygène; (b): Stabilité de phase en fonction du potentiel chimique de l'oxygène ($\Delta\mu_O$)

I.2.2.2 Paramélaconite (Cu_4O_3)

La paramélaconite est un minéral naturel très rare dont la synthèse est très difficile. Avec une stoechiométrie intermédiaire entre CuO et Cu_2O . Cet oxyde est constitué de chaînes inter-pénétrantes de CuO et de Cu_2O avec une valence mixte. La moitié des ions Cu étant formellement au degré d'oxydation (+1) et l'autre, au degré d'oxydation (+2) de sorte que les ions Cu^{2+} soient planaires, coordonnés à quatre ions O^{2-} [156]. La paramélaconite cristallise dans le système tétragonal avec les paramètres de maille suivants: $a = 5.837 \text{ \AA}$, $c = 0.9932 \text{ \AA}$ [157,158].

Sur le plan de l'élaboration, on a démontré la faisabilité de la synthèse de Cu_4O_3 par magnétron et solvothermale [159,160]. La paramélaconite présente un caractère semi-conducteur de type p avec un gap de 2.47 eV et une résistivité de $55 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ [161].

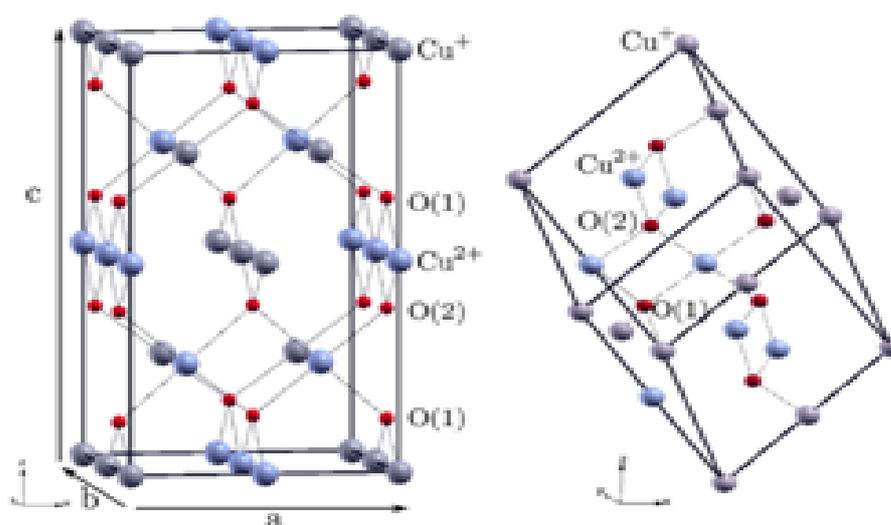


Figure I.7 Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_4O_3

I.2.2.3 Cuprite Cu_2O

L'oxyde de cuivre monovalent (ou la cuprite) cristallise dans le groupe d'espace $pn3m$. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré où les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arête $a/2$. Dans cette structure, les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel «d'haltères» $O - Cu - O$.

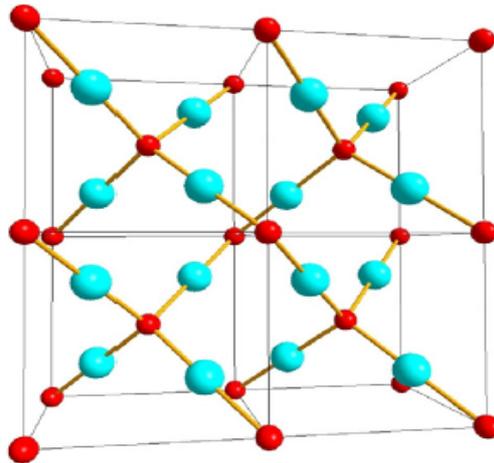


Figure I. 8 Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O [162].

Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semi-conducteur de type p [163,164]; il possède une bande interdite de transition optique direct de $2.2 eV$. Cette propriété en fait un matériau attractif pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique [165]. En outre, les propriétés intrinsèques de Cu_2O , telles qu'une faible toxicité, et un faible coût [166], en font un candidat potentiel pour la photodégradation de polluants organiques. Cet oxyde possède une forte absorbance dans le domaine du visible. On reviendra un peu plus loin dans cet exposé sur les propriétés photocatalytiques de Cu_2O dopé ou non.

I.2.3 Synthèse de Cu_2O

L'oxyde cuivreux (Cu_2O), a fait l'objet de nombreux travaux pour diverses applications telles que la conversion de l'énergie solaire, les capteurs de gaz, l'électronique, le stockage magnétique [167,168]. Il s'avère être un photocatalyseur prometteur pour la décomposition direct de l'eau et la dégradation de polluants organiques sous irradiation de la lumière visible [169,170]. De plus, Cu_2O peut adsorber l'oxygène moléculaire [171] qui peut récupérer les électrons photogénérés pour empêcher la recombinaison de paires électron-trou, ce qui augmente l'efficacité photocatalytique.

Les propriétés de Cu_2O sont en rapport direct avec sa morphologie et son mode de synthèse. Cu_2O a été synthétisé sous différentes morphologies (Figure I.9) telles que les nano particules [172,173], les cubes [174], les octaèdres [175,176], les dodécaèdres [177,178], les sphères [179-181], les nano fils [182,183], les nano tubes [184], les dendrites [185,186]. On s'attend à ce que les structures dendritiques de Cu_2O aient un large éventail d'applications technologiques comparativement à d'autres morphologies. Les dendrites ont de nombreuses

ramifications à plusieurs niveaux d'où une grande surface spécifique et donc d'excellentes propriétés de transport de charge requises dans la plupart des applications. Parmi les différentes stratégies développées, pour produire des cristaux de Cu_2O de type dendrite, l'électrodéposition est considérée comme la plus disponible en raison de la possibilité de contrôler la morphologie, la stœchiométrie, la structure cristalline, l'orientation cristallographique des noyaux en ajustant les paramètres de dépôt.

De nombreux travaux font état de l'utilisation de Cu_2O comme catalyseur pour décomposer des polluants organiques en présence de la lumière visible. Ainsi, Haolan Xu et *al.* [187] ont étudié l'influence des conditions expérimentales sur la morphologie et la taille des cristallites de Cu_2O élaborées. Les particules, de forme octaédrique, obtenues révèlent une meilleure capacité d'adsorption et de photodégradation du méthyle orange comparativement aux résultats obtenus avec les particules de forme cubique. D'autres travaux confirment les résultats présentés ci-dessus [188,189]. L'analyse de la stabilité de la surface du catalyseur et l'influence de l'irradiation sur l'évolution de la morphologie de Cu_2O , révèlent[190] que l'évolution de la texture (100) et (110) vers (111) la plus stable traduit une très bonne performance photocatalytique. D'autres travaux signalent, par ailleurs, les performances photocatalytiques de Cu_2O , en rapport avec son orientation préférentielle [191-195].

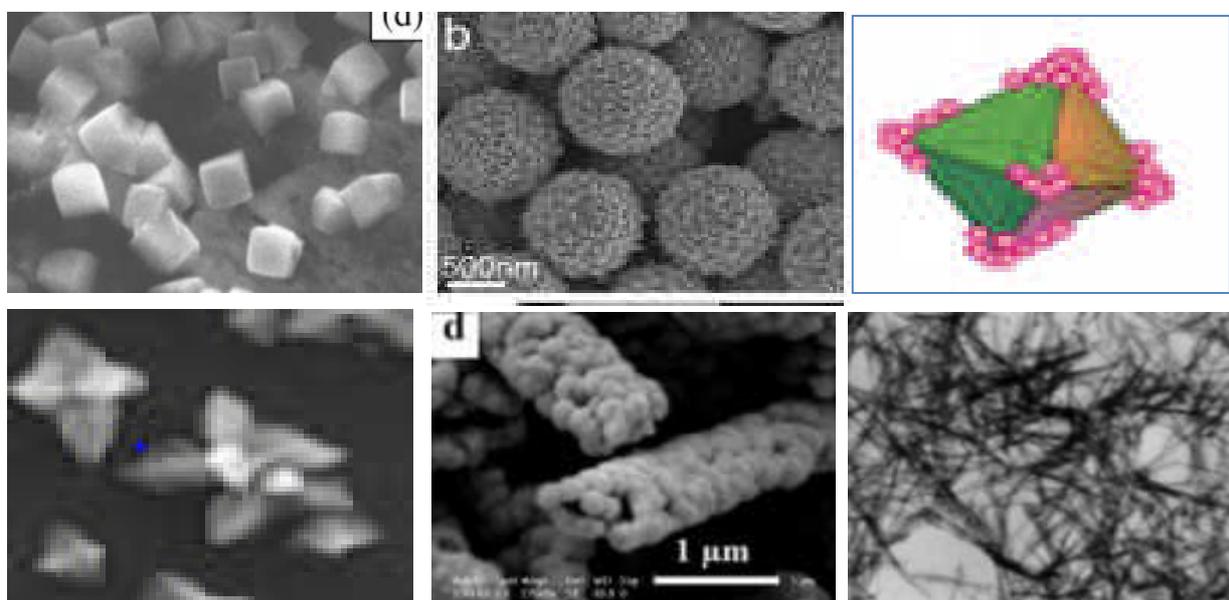


Figure I. 9 Différentes morphologies de Cu_2O

La cuprite peut cependant être instable dans certaines conditions, ce qui l'exclue de certaines applications photocatalytiques. Ainsi, Cu_2O est facilement désactivé par photocorrosion lorsqu'il est associé avec TiO_2 [195,196] ou avec Au [197]. En raison de l'anisotropie des cristaux, les différentes faces du cristal présentent généralement des propriétés différentes, (la stabilité, l'activité, ..). De plus, le faible gap de Cu_2O favorise la recombinaison rapide des paires électron-trou ce qui influe négativement sur le rendement de la réaction de dégradation [198].

Pour parer aux problèmes de recombinaison électron-trou d'une part et améliorer les propriétés de cet oxyde d'autre part, plusieurs travaux font état du dopage pour l'élaboration de nouveaux matériaux [199,200]. De plus, la communauté scientifique s'est intéressée au développement de matériaux en associant deux semi-conducteurs, c'est-à-dire l'hétérojonction ($p - n$ et $n - p$) [201].

I.3 Hétérostructure ZnO/Cu_2O

Au regard des travaux rapportés dans la littérature, TiO_2 ne réagit pas fortement avec $.OH$ contrairement à ZnO dont la bonne activité photocatalytique, en plus d'être un matériau multifonctionnel, est confirmé par ailleurs[202]. En effet, des essais sur deux types de nano-hétéro architectures de $Cu_2O - ZnO$ ont révélé une amélioration importante de l'activité photocatalytique. Ceci est attribué à la transition des électrons et à l'inhibition de la recombinaison photo-induite des paires électron-trou qui découlent des états de défauts interfaciaux et des différences de bandes énergétiques à l'interface $Cu_2O - ZnO$. Les nano-protrusions de surface, la grande surface et une meilleure adsorption des colorants induits par les nanoparticules de ZnO sont également responsables de l'amélioration de l'activité photocatalytique.

Le composite constitué de micro-rods de ZnO entourés de nano-particules de Cu_2O présente un taux de dégradation bien plus important que ceux enregistrés par les deux matériaux testés séparément [203,204]. Plus récemment [205], un taux de dégradation du méthyle orange de 80% a été atteint avec la structure Cu_2O/ZnO . L'intégration de Cu_2O avec ZnO est considérée [206] comme une approche facile pour créer et séparer les photoélectrons et les trous, conduisant à une haute efficacité dans la photodégradation du méthyle orange sous irradiation par lumière simulée.

X. Zou et al. [207] ont préparé des hétéro structures Cu_2O/ZnO sur un substrat d' ITO en deux étapes, la méthode hydrothermale suivie d'une électrodéposition. Les réseaux de Cu_2O/ZnO obtenus avec différentes charges de Cu_2O présentent une activité photocatalytique

différente. Le temps de dépôt de Cu_2O est en rapport direct avec son activité photocatalytique. Cette amélioration par rapport à Cu_2O pur est attribuée à la grande surface spécifique, à l'absorption optique améliorée et à l'hétérostructure spécifique qui favorise la séparation des paires électron-trou photo-introduites. Par ailleurs, on a observé une amélioration de l'activité photocatalytique de Cu_2O et ZnO/Cu_2O [208]. L'influence de la morphologie de Cu_2O qui décore des nano-rod de ZnO sur la dégradation photocatalytique du méthyle orange a été mise en évidence. En effet, la forme rhomboédrique et octahédral de Cu_2O décorant ZnO présentent de très bonnes performances photocatalytiques au bout de 45min.

A la lumière des travaux publiés, on note que certains auteurs évoquent l'hétérojonction Cu_2O/ZnO . Lors de sa synthèse, ils commencent par l'élaboration de ZnO puis Cu_2O . On peut alors se poser la question: *y-a-t-il une différence entre la jonction Cu_2O/ZnO (p-n) et la jonction ZnO/Cu_2O (n-p)?*

Selon les travaux de la littérature, la position de la jonction joue un rôle important sur la réponse et la sensibilité du système Cu_2O/ZnO (p-n) et ZnO/Cu_2O (n-p).

I. 4 Interface électrode/solution

Lors des réactions hétérogènes, le comportement d'une électrode en regard de sa réactivité chimique joue un rôle important. Il dépend principalement des propriétés de surface qui peut être radicalement modifié lors d'un processus tel que l'adsorption anionique, cationique ou l'adsorption des molécules organiques. L'adsorption est un moyen efficace pour modifier les propriétés de surface. En plus, les paramètres thermodynamiques du phénomène d'adsorption dépendent notamment de la structure cristallographique du substrat. Même s'il s'agit d'une description de l'interface solide/liquide, il est intéressant de mettre en exergue le phénomène d'adsorption des molécules ou des ions à la surface en incluant l'aspect thermodynamique.

De part leur importance, dans la description des processus interfaciaux, les réactions de surface constituent une classe importante qui sont d'un grand intérêt pour la communauté scientifique. Durant le processus, l'espèce électroactive est présente sous la forme d'une monocouche ou d'une sous-couche confinée à la surface de l'électrode; son immobilisation peut se faire par différents moyens tels que l'adsorption, la liaison covalente, l'auto-assemblage.... La transformation redox n'a lieu que dans le film électroactif confiné à la surface de l'électrode sans contribution significative de la réaction des espèces dissoutes. Ainsi, la modélisation des processus de surface, le transport de masse par diffusion des espèces électroactives n'est pas pris en compte. Seule la variation temporelle de leur

concentration en surface est considérée [209]. Autrement dit, la modélisation de l'expérience voltampérométrique devient facilement accessible.

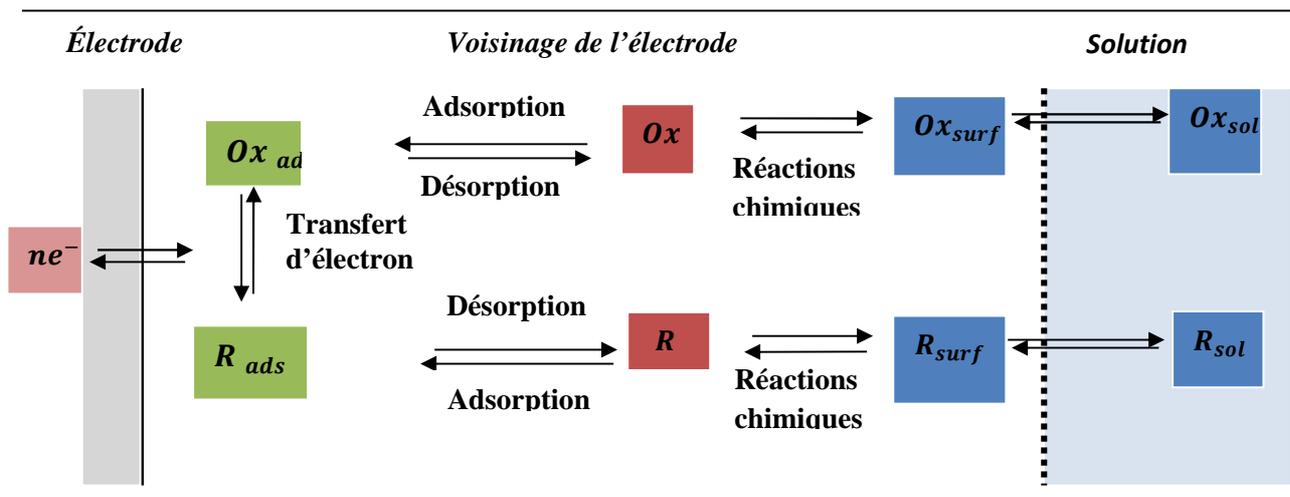


Figure I.10 voies des différentes réactions qui se déroulent à l'électrode

Le phénomène de transport des espèces de et vers l'interface est une étape importante du mécanisme de réaction hétérogène (Figure I.10). Lors du processus d'électrodéposition, les ions métalliques solvatés diffusent à la surface et perdent leur coquille de solvation au cours du dépôt. Dans le cas où les réactions d'électrodes sont couplées à l'adsorption, celle-ci constitue un moyen efficace pour modifier les propriétés de surface; sa nature physico-chimique est un facteur important à prendre en compte. En outre, les paramètres thermodynamiques du phénomène d'adsorption dépendent, dans une grande mesure, de la structure du substrat, même s'il s'agit d'une description de l'interface solide /liquide [209].

Il existe une dépendance marquée entre les propriétés des processus de surface tels que l'adsorption, l'UPD (Under Potential Deposition) ou l'activité catalytique et la surface de l'électrode sur laquelle ces processus ont lieu. A titre d'exemple, la présence de défauts dans le réseau cristallin, déficit d'électrons sur les sites de surface, la distorsion du réseau ou la présence d'impuretés, jouent un rôle important comme sites actifs lors de réactions catalytiques ou d'adsorption. C'est pourquoi les premières études ont été réalisées sur des substrats monocristallins. Ainsi, l'homogénéité d'une surface monocristalline rend possible l'obtention d'informations plus spécifiques et détaillées sur un système donné. Les surfaces d'orientation monocristalline représentent alors un point de départ important pour les études d'adsorption sur les électrodes métalliques solides [210].

Le dépôt en sous potentiel (UPD), l'électrocristallisation ou la condensation bidimensionnelle sont autant de phénomènes qui engendrent la formation de phase électrochimique. Ce qui les rassemble, c'est la présence, dans leur description, de processus communs tels que la nucléation, l'adsorption, la croissance,....

I.4.1 Structure de l'interface métal-solution

L'interface électrode solution est la zone intercalaire de deux phases aux propriétés différentes. De nombreux travaux ont décrit les processus interfaciaux qui s'y produisent notamment du point de vue physicochimique où les interfaces disposent de propriétés différentes des deux phases qu'elles séparent. Sur le plan thermodynamique, les contraintes liées à la réduction dimensionnelle dans la zone de contact des deux phases imposent des concentrations différentes pour les espèces présentes. Les atomes ou molécules peuvent adopter un arrangement en structures bidimensionnelles plus ou moins ordonnées ce qui peut engendrer une modification de certaines propriétés physicochimiques par rapport aux propriétés volumique des phases en contact [211]

Sur le plan fondamental, l'électrochimie décrit les réactions chimiques, se produisant à l'interface, accompagnées par un transfert de charge électrique entre le matériau d'électrode et les espèces électroactives. La figure I.11 présente un schéma de la structure de l'interface métal-solution aqueuse. On a considéré la situation où le métal est chargé positivement ainsi, les anions s'approchent pour compenser l'excès de charge superficielle. Autrement dit, ils peuvent être spécifiquement adsorbés (PIH) et il se forme une liaison plus ou moins forte (Van der Waals, chimique) entre le métal et l'anion. En absence de l'adsorption spécifique les forces électrostatiques dominent et les ions approchent la surface de l'électrode à une distance voisine de la première couche de solvation (PEH).

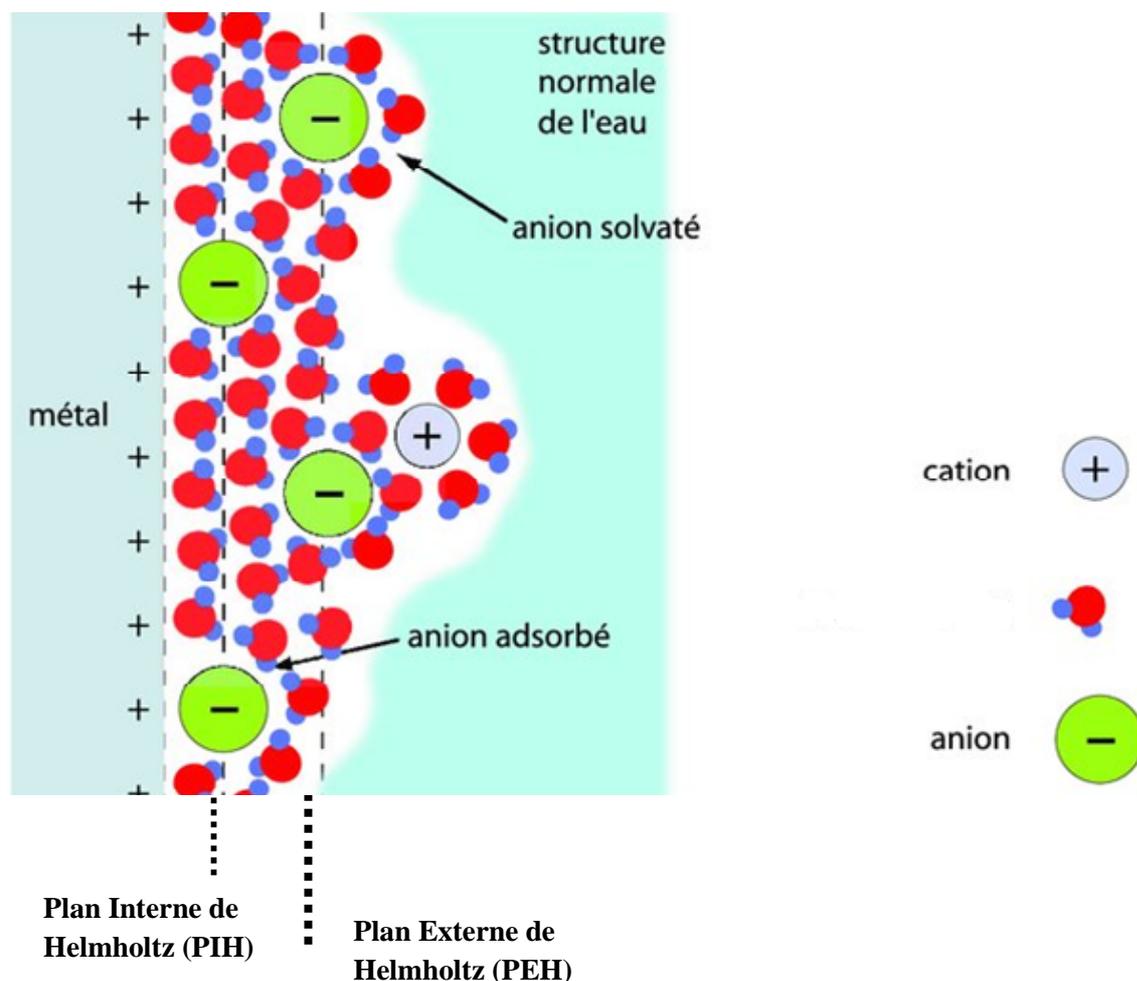


Figure I. 1 Représentation schématique de l'interface métal-solution aqueuse.

○ Transition de phase dans les couches adsorbées

Plusieurs composés tensioactifs dissous dans l'eau peuvent former différents états d'adsorption à la surface d'une électrode. Ces états comprennent aussi bien les films à deux dimensions (2D), aux densités relativement faibles, que les couches compactes où les orientations des molécules et leurs arrangements peuvent être divers. Dans le cas de certains composés comme la pyridine, il est possible de remarquer des transitions d'états représentant de véritables transitions de phases de couches adsorbées. L'électrode de mercure est la plus étudiée (surface de travail constamment renouvelée et très reproductible). Cependant, des travaux plus récents, sur ce phénomène, ont été réalisés sur des surfaces monocristallines de *Cd*, *Au*[212,213].

La formation d'une couche condensée à deux dimensions peut être caractérisée par des pics aigus ou par des marches sans pics dans les courbes: capacité différentielle-potential (C-E), tandis que les pics d'adsorption relativement larges indiquent plutôt un réarrangement des molécules dans la région inter-faciale [212]. La région de la couche compacte est caractérisée par un puits de capacité assez large. Dans cette région, la capacité, la densité de charge et l'excès de surface sont indépendants des concentrations d'adsorbat et de la température à laquelle l'expérience se déroule.

Les transitions de phases d'une couche adsorbée représentent effectivement les conséquences des changements importants, tels que le réarrangement des molécules formant une couche compacte ou bien la description sélective des espèces co-adsorbées. Du point de vue expérimental, ces transitions de phases peuvent être détectées à partir des courbes électrocapillaires [213].

Le phénomène d'adsorption peut être mis en exergue par voltammétrie cyclique. En effet, cette technique électrochimique est très opportune pour la détection des phénomènes de surface. Ce phénomène peut aussi être mis en évidence par chronoampérométrie; Rezei et al.[214] ont mis en évidence que la première partie du chronoampérogramme ne correspond pas seulement à la décharge de la double couche mais également à l'apparition du phénomène d'adsorption. Il faut noter aussi que ces deux techniques peuvent renseigner sur le processus de nucléation et la croissance électrochimique.

○ **Electrocristallisation**

Les processus d'électrocristallisation qui se produisent aux interfaces solides/liquides suscitent, depuis longtemps, l'intérêt de nombreux chercheurs tant du point de vue fondamental qu'appliqué. Après les travaux pionniers de Max Volmer, au début du siècle dernier, les processus d'électrocristallisation ont fait l'objet d'études intensives, dont les résultats ont été repris dans plusieurs ouvrages [215,216].

L'électrocristallisation représente non seulement un cas intéressant de formation de phase et de croissance cristalline mais aussi une méthode puissante pour diverses applications technologiques par les grandeurs électriques (courant et potentiel d'électrode) contrôlées. D'autres avantages technologiques par rapport aux techniques de dépôt en phase vapeur résident dans la température de traitement qui est relativement basse et la haute sélectivité.

La première interprétation théorique de la croissance électrochimique des cristaux en termes de modèles atomiques considérait le substrat comme une surface cristalline parfaite. Que les

surfaces parfaites n'ont pas de sites de croissance et que la nucléation doit être la première étape du processus de dépôt. Erdey-Gruz et Volmer ont formulé un tel modèle de nucléation de la croissance électrochimique des cristaux en 1930. Par la suite, Burton et *al* ont réalisé que les surfaces cristallines réelles (substrats) présentent des imperfections et une variété de sites de croissance. Cette considération a introduit un changement majeur dans l'interprétation théorique du processus de dépôt et a donné lieu à une série de nouveaux modèles.

D'autres contributions majeures à la compréhension de la croissance électrochimique des cristaux proviennent de l'application expérimentale de méthodes d'analyse de surface *in situ*, notamment la microscopie à effet tunnel à balayage (STM) et la microscopie à force atomique (AFM). Dans cette section, nous discutons des modèles de base et montrons comment des contributions significatives ont été apportées à la compréhension des étapes initiales du dépôt électrochimique, qui a fait passer le dépôt de "l'art" à "la science"[217].

- *Nucléation et croissance électrochimique*

Fleischmann et Thirsk [218], Bockris et Damjanovic [219] et Vetter [220] ont fait des observations préliminaires sur ce sujet, ce qui leur a permis de traiter la nucléation et la croissance des films déposés sur la base de la théorie de la nucléation et de la croissance en phase vapeur. Les processus de nucléation pendant l'électrodéposition des semi-conducteurs devraient présenter un comportement similaire.

Une électrode polycristalline, par exemple, a un grand nombre de grains avec des orientations différentes. Chaque grain est séparé de ses voisins par des joints de grains. La présence d'un grand nombre d'autres défauts tels que des vides, des dislocations, des molécules adsorbées et une couche d'oxyde peut être une complication supplémentaire. Il est très difficile de décrire, à l'aide d'une seule théorie, l'influence de tous ces facteurs sur la croissance des couches minces obtenues par dépôt électrochimique.

Bewick et *al.*[221] ont proposé une théorie sur la cinétique d'une formation de phase électrolytique aux premiers stades de la croissance (2D) où l'étape principale du processus d'électrocristallisation est l'incorporation d'ad-atomes ou d'ad-molécules à la périphérie croissante des centres de nucléation. De plus, dans ce contexte, une théorie faisant intervenir la notion du nombre de sites actifs d'une surface a été développée. Ces auteurs considèrent deux types de processus de nucléation: la nucléation instantanée (IN) où les noyaux sont

formés au début de l'impulsion électrique et la nucléation progressive (PN) où les noyaux sont formés en continu pendant la croissance des cristaux.

- **Influence de la forme dendritique sur le mécanisme de nucléation**

Plusieurs travaux de recherche ont proposé des modèles sur les mécanismes de nucléation en mettant en exergue l'influence de la morphologie sur le développement de la réaction. Ainsi, Sharifker et Hills (S &H)[222] supposent que la forme du germe est sphérique; ce qui n'est pas toujours le cas dans diverses expérimentations. Pour Y. Hakimet *al.*[223], la croissance des germes peut être dendritique induisant la déformation du rayon de la sphère ce qui explique l'écart par rapport au modèle de S & H. Cette hypothèse est confirmée par Nebojša D. Nikolic et *al.* Pour qui la forme dendritique s'explique par le type de champ de diffusion formé autour des protrusions de surface à l'intérieur de la couche de diffusion linéaire de la macroélectrode. Deux types de champs de diffusion étaient responsables de la morphologie finale des dendrites de *Pb* : (a) la diffusion sphérique : les couches de diffusion sphériques se sont formées autour des extrémités des protrusions en croissance, et (b) la diffusion cylindrique: les couches de diffusion cylindriques se sont formées autour des bords supérieurs des cristaux en croissance [224].

I.5 Aspects théoriques sur les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide qui conduit l'électricité à température ambiante; il présente une probabilité non nulle pour qu'un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction. Il est caractérisé par la largeur de sa bande interdite (gap), qui représente l'écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction (quelques eV). On définit le niveau de Fermi comme le dernier niveau occupé par les électrons. Ce dernier se situe dans la bande interdite. On distingue deux types de semi-conducteurs:

- ***Semi-conducteur intrinsèque***

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau pur et ne possède aucun défaut cristallin. La transition des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction est rendue possible uniquement par activation thermique. Le niveau de Fermi se situe entre la bande de valence et la bande de conduction à une même distance. C'est à dire qu'il y a autant

d'électrons dans la bande de conduction que de trous dans la bande de valence. Ces matériaux peuvent être dopés en semi-conducteur de type p ou de type n ; dans ce cas on parle des semi-conducteurs extrinsèques.

- *Semi-conducteur extrinsèque*

Lorsqu'on ajoute des impuretés, convenablement choisies, dans un semi-conducteur intrinsèque (dopage), on modifie de façon remarquable les propriétés de conductivités du matériau obtenu.

- *Le dopage de type p* est assuré par l'introduction d'impuretés de type accepteur dans la structure du matériau (lacunes, atomes de valence inférieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin,...). Ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles acceptent un électron de la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur. Le niveau de Fermi est proche de la bande de valence.
- *Le dopage de type n* est assuré par l'introduction d'impuretés de type donneur dans la structure du matériau (lacune, atomes de valence supérieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin,...). Ces impuretés sont ainsi appelées parce qu'elles donnent un électron à la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le cristal semi-conducteur. Le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction. La Figure I.12 illustre une représentation schématique des semi-conducteurs de type n et p .

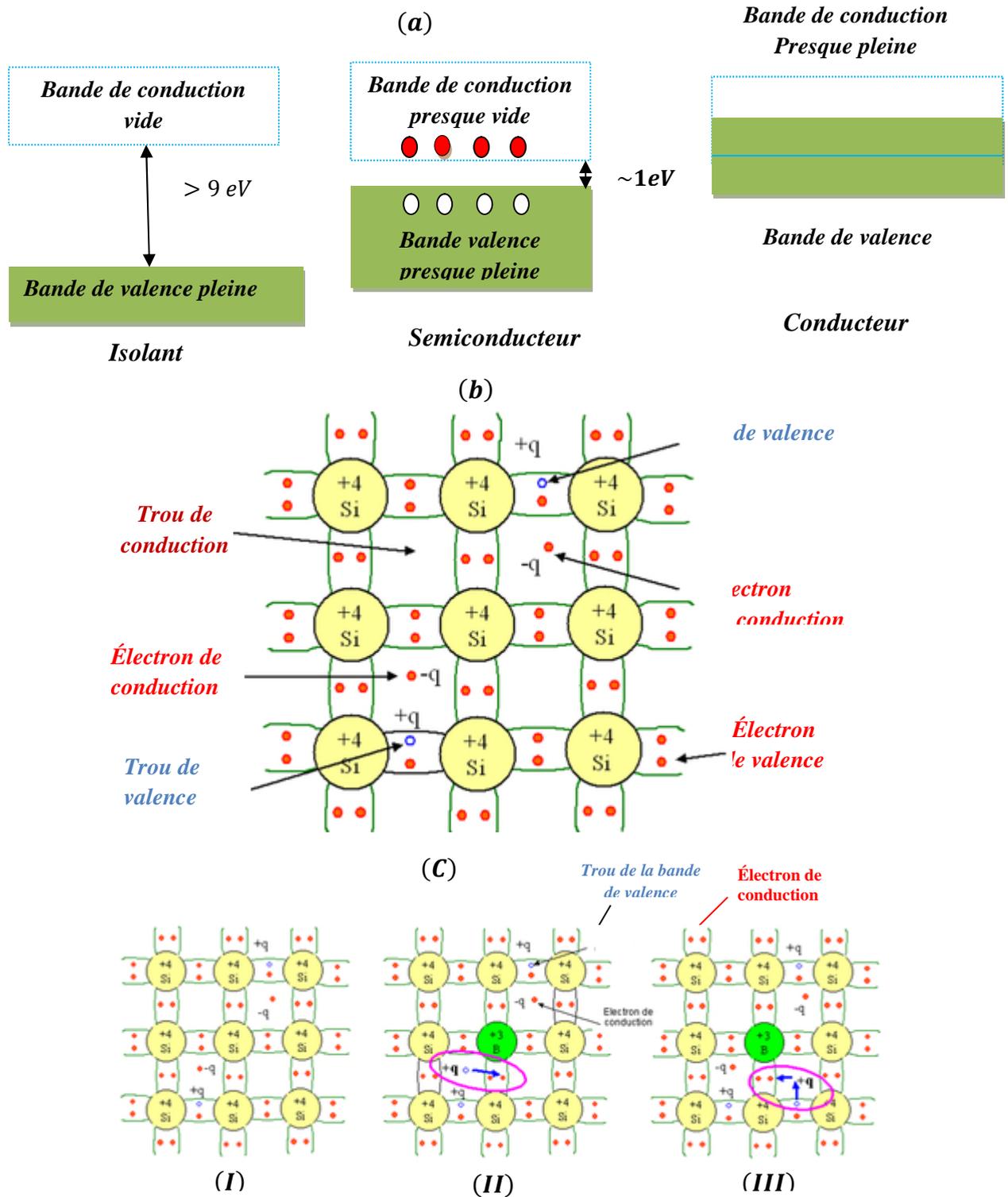


Figure I.12 (a) Représentation des bandes d'énergie ; (b) Représentation des liaisons électroniques pour le semi-conducteur intrinsèque (Si) ; (c) Représentation des liaisons électroniques pour Si dopé p par (B). (I) cas du semi-conducteur intrinsèque. (II) Sur la base de la représentation (I), l'impureté (B) accepte $1e^-$ de conduction en baissant la densité d'électrons n . (III) Sur la base de la représentation (I), l'impureté (B) accepte $1e^-$ de valence en augmentant la densité de trous p .

I.5.1 La jonction $p - n$

Une jonction $p - n$ est obtenue par la mise en contact de deux semi-conducteurs de type n et p . Dans une jonction $p - n$, lorsque l'équilibre est atteint, il y a égalité des niveaux de Fermi dans les deux matériaux. Il en résulte un transfert de charge entre ces derniers d'où l'apparition d'une zone de charge d'espace (zone de déplétion) dans laquelle il n'y a plus de charge libre. Dans le cas d'une hétérojonction, c'est-à-dire, une jonction faite de deux matériaux de structures différentes, des discontinuités apparaissent (Figure I.14). Ces dernières permettent de bloquer un type de porteur comme elles peuvent être utilisées pour faire un puits ou une barrière de potentiel.

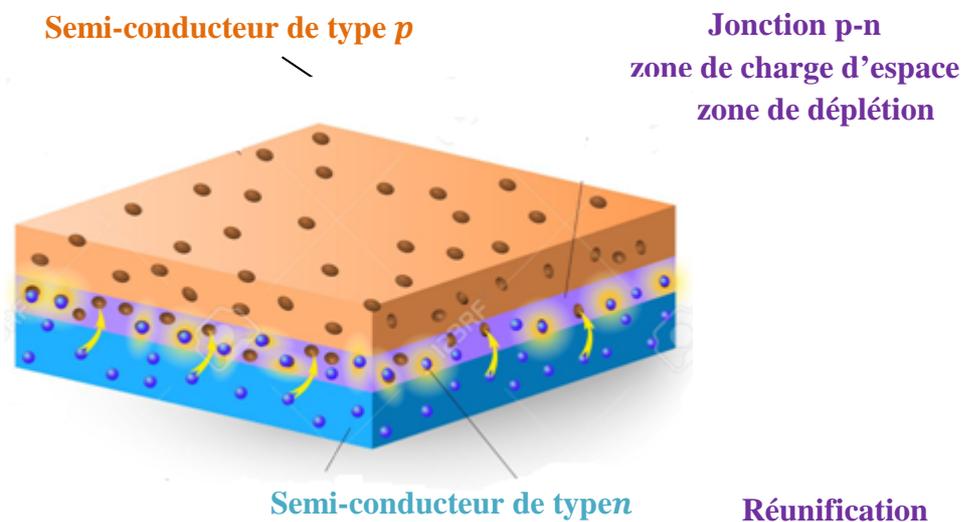


Figure I. 13 Jonction $p - n$

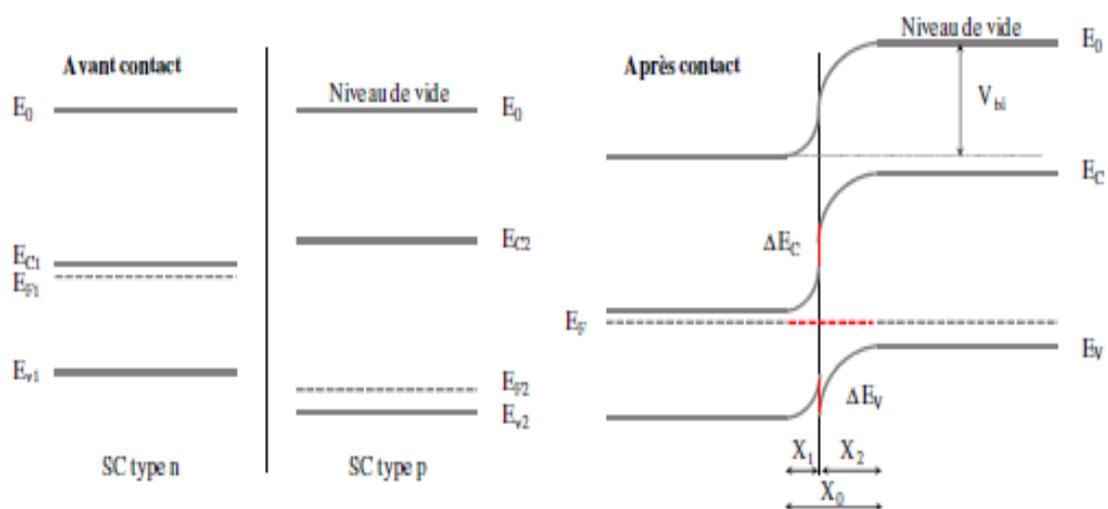


Figure I.14 Cas d'une hétérojonction avant et après contact [225]

I.5.2 L'électrolyte

Un électrolyte est généralement composé d'une espèce moléculaire présente sous les formes réduite et oxydée. Autrement dit, un médiateur rédox. Suivant la concentration en espèces réduites et oxydées, le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox fluctue selon la loi de Nernst. De ce fait, on peut identifier les espèces *Ox* et *Réd* par les niveaux énergétiques décrits pour un solide [226]. Un « pseudo » niveau de Fermi pour le couple *Rédox* peut alors être défini comme étant un niveau probable de présence des électrons à température ambiante, au même titre que le niveau de Fermi dans un solide. Ce niveau électronique intermédiaire entre les orbitales vides et occupées correspond en fait, au potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox (Figure I.15).

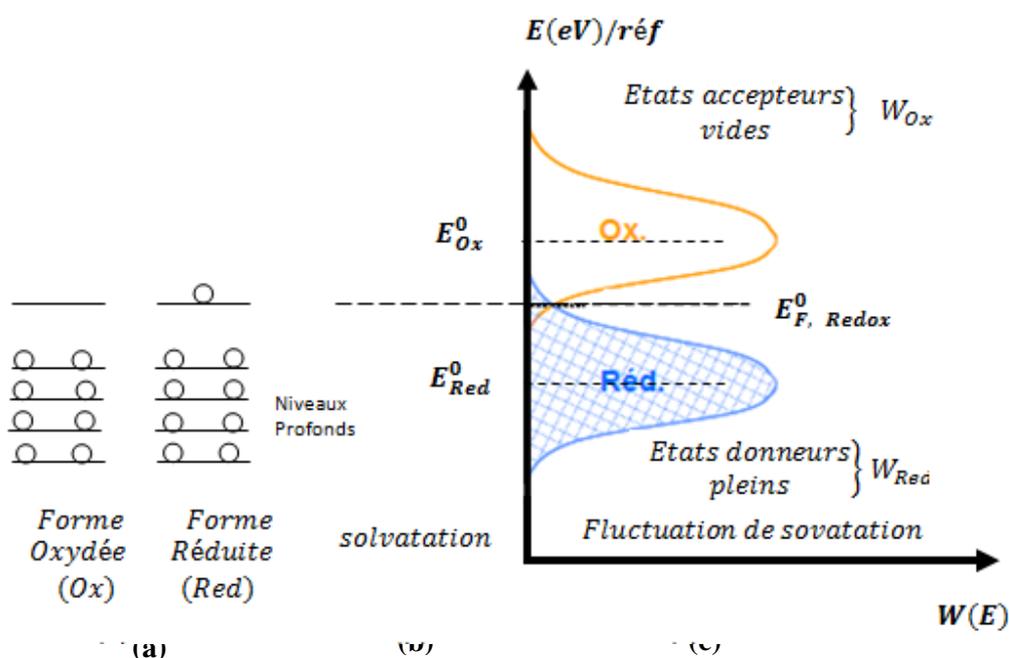


Figure I.15 Distribution des niveaux d'énergie dans une solution d'électrolyte. (a) Niveaux *RedOx*, (b) Solvatation et séparation des niveaux d'énergie d'un couple *RedOx*, (c) Fluctuation de solvatation. $W(E)$: Probabilité que *Ox* ou *Red* se trouve au niveau E . E (eV/Réf) : Position approximative de E_{Ox} et E_{Red} en équilibre pour les mêmes $[Ox]$ et $[Red]$ [227]

I.5.3 Interface semi-conducteur/électrolyte (idéale)

Il s'agit d'examiner ici, une interface en l'absence de phénomène d'adsorption spécifique, d'états de surface ou de charge supplémentaire à la surface du matériau.

Lorsque les deux phases sont mises en contact, il se produit des échanges électroniques de telle sorte que le système atteint un état d'équilibre thermodynamique. La condition d'équilibre est que le potentiel électrochimique de l'électron soit le même dans les deux phases en contact. Les potentiels électrochimiques de l'électron dans les deux phases peuvent être définis par les niveaux de Fermi [228-233]. La condition d'équilibre ainsi définie se traduit, dans le cas de l'interface semi-conducteur-électrolyte, par la relation suivante :

$$E_{Fsc} = E_{F \text{ électrolyte}} \quad (6)$$

Nous reviendrons, un peu plus tard, sur la définition du niveau de Fermi dans l'électrolyte. Puis, on parlera de l'échange électronique et l'égalisation des niveaux de Fermi entre les phases en contact. Il apparaît des plans chargés de part et d'autre de la jonction. La condition d'électroneutralité de l'interface impose que la charge accumulée dans le solide soit entièrement compensée par celle portée par l'électrolyte.

$$Q_{sc} = |Q_{él}| \quad (7)$$

I.5.3.1 Description de la double couche électrochimique

La Figure I.16 donne un aperçu de la structure de la double couche en absence du phénomène d'adsorption; du côté de l'électrolyte, la charge se repartie entre deux régions.

- *Région de Helmholtz (couche de Helmholtz)*

Elle est immédiatement adjacente au semi-conducteur, elle contient essentiellement des molécules de solvant plus ou moins orientées. La couche de Helmholtz est en fait formée de deux phases :

Le plan interne de Helmholtz (PIH), situé au voisinage immédiat de la surface du semi-conducteur qui, en absence du phénomène d'adsorption spécifique, est constitué d'une couche dipolaire de molécules de solvant.

Le plan externe de Helmholtz (PEH), correspond à la distance de moindre approche des ions et est situé du côté de l'électrolyte. Il est constitué par l'accumulation d'ions (dipôles orientés) dans la solution. En première approximation on admet que la zone interfaciale est constituée de deux couches et on l'appelle pour cela couche double. On établit l'analogie de l'interface avec un condensateur en divisant les charges par le potentiel ce qui fait apparaître une capacité de double couche, Cd de l'ordre de 10 à 40 $\mu F/cm^2$. La particularité de cette capacité c'est qu'elle dépend du potentiel appliqué à l'électrode; ce qui la distingue

singulièrement d'un condensateur théorique dont la capacité en est indépendant. Ainsi, pour cette double couche dont l'épaisseur (d) est de l'ordre de 5 à 10Å, si ϵ est la constante diélectrique de la couche de Helmholtz et ϵ_0 la permittivité du vide, la capacité de cette couche, par unité de surface, s'exprime en fonction de Q_H accumulée selon:

$$C_H = \frac{dQ_H}{dV} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \tag{8}$$

o **Région de Gouy-chapman**

Lorsque la charge accumulée dans le plan externe de Helmholtz (PEH) n'est pas suffisante pour compenser la contre charge accumulée dans le semi-conducteur (cas d'un électrolyte dilué) il apparaît dans la solution une couche de diffuse analogue à une charge d'espace appelée couche de Gouy-chapman. Elle est constituée d'un excès d'ions d'un signe donné. Dans la pratique, on admet que lorsque la concentration est de l'ordre de 0.1mol.L^{-1} , la couche de Gouy-chapman devient suffisamment compacte pour se confondre avec PEH.

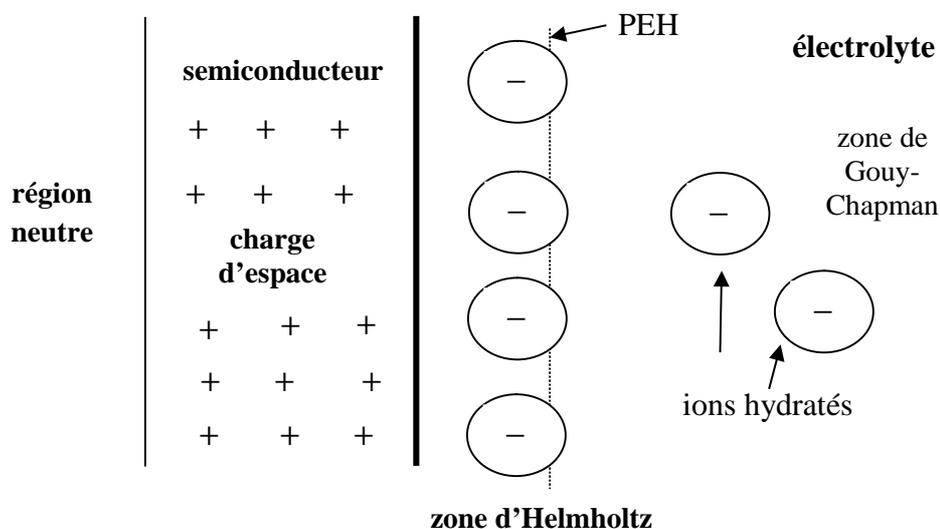


Figure I. 16 Doubles couches électrochimiques sans présence du phénomène d'adsorption

Du Côté du solide, c'est la région de charge d'espace. A l'équilibre, l'égalisation des niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte fait apparaître, dans le solide, comme nous l'avons déjà signalé une contre charge, celle-ci résulte de l'ionisation des dopants qui sont des donneurs dans le cas d'un semi-conducteur de type (n) ou des accepteurs pour un semi-conducteur de type (p). Cette contre charge est définie, dans un semi-conducteur, comme une zone appauvrie de porteurs majoritaires appelé région de charge d'espace. L'une des

conséquences de l'appauvrissement en charges à la surface est la création d'un champ électrique dirigé vers la surface dans le cas d'un semi-conducteur de type (n) ou dirigé vers le volume dans le cas d'un semi-conducteur de type (p).

I. 5.3.2 Distribution de charges entre la surface et le volume du semi-conducteur

Pour un semi-conducteur en situation d'appauvrissement (Figure I.17), la densité des porteurs majoritaires à la surface est reliée à la concentration en volume par la loi de Boltzmann:

$$n_s = N_D = \exp\left(\frac{-eV_{SC}}{KT}\right) \quad \text{pour un semiconducteur de type (n)} \quad (9)$$

$$p_s = N_A = \exp\left(\frac{+eV_{SC}}{KT}\right) \quad \text{pour un semiconducteur de type (p)} \quad (10)$$

où n_s et p_s : sont les concentrations à la surface ; N_A et N_D sont les concentrations au sein du matériau. V_{SC} : représente la chute de potentiel à travers la région de charge d'espace et (e) : est la charge élémentaire.

Les concentrations N_A et N_D sont données par les formules classiques en fonction des densités effectives d'état N_c de la bande de conduction et N_v de la bande de valence :

$$N_D = N_c \exp - \left(\frac{E_c - E_F}{KT}\right) \quad (11)$$

$$N_A = N_v \exp - \left(\frac{E_F - E_{Fv}}{KT}\right) \quad (12)$$

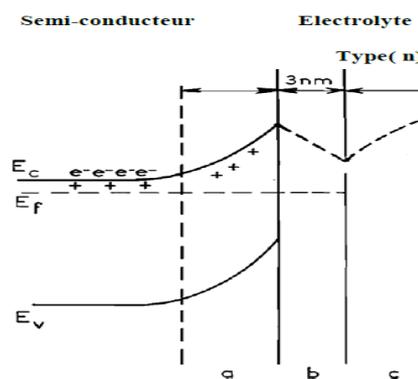


Figure I.17 Les différents plans chargés de la double couche ; a) région de charge d'espace dans le semiconducteur (situation d'appauvrissement) ; b) la couche d'Helmholtz ; c) la couche de Gouy-Chapman

I. 5.3.4 Distribution de potentiel à l'interface

La séparation de charge à l'interface a pour conséquence une variation du potentiel. Cette dernière intervient dans deux régions distinctes: la chute de potentiel à travers la charge d'espace entre la surface et au sein du semi-conducteur et, la variation de potentiel de l'électrolyte. Si la solution est concentrée, la contribution de la région de Gouy-chapman reste négligeable en absence de phénomène d'adsorption spécifique.

La variation de potentiel du côté de l'électrolyte se fait uniquement dans la couche d'Helmholtz. Si V_b est le potentiel dans la zone non perturbée du semi-conducteur, V_0 le potentiel à la surface et V_s , le potentiel au sein de la solution alors, la variation de potentiel à travers la jonction est donnée par:

$$V_{SC/Electrolyte} = (V_b - V_0) + (V_0 - V_s) \quad (13)$$

où :

$(V_b - V_0) = V_{SC}$, représente la chute de potentiel à travers la région de charge espace.

Ainsi $(V_0 - V_s) = V_H$, représente la chute de potentiel à travers la couche d'Helmholtz.

Donc la variation de potentiel à travers l'interface s'exprime selon:

$$V_{SC/Electrolyte} = V_{SC} + V_H \quad (14)$$

I. 5.3.5 Capacité de la charge d'espace

La relation entre la capacité de la charge d'espace et la chute de potentiel à travers le semi-conducteur est donnée par l'intégration de l'équation de poisson à une dimension, soit :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (15)$$

Après quelques transformations, en faisant intervenir le nombre de porteurs, le champ électrique régnant à l'interface s'exprime selon:

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{2eN_D}{\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2} \left(V_{SC} - \frac{KT}{e}\right)^{1/2} \quad (16)$$

Le théorème de Gauss permet d'écrire :

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=0} = \frac{Q_{SC}}{\varepsilon\varepsilon_0S} \quad (17)$$

Où Q_{SC} est la charge totale du semi-conducteur, ε : la constante diélectrique, ε_0 : la permittivité du vide et S est la surface de l'électrode.

La capacité de la région de charge d'espace est reliée à la surface par la relation :

$$C_{sc} = \frac{dQ_{SC}}{dV} \quad (18)$$

A partir des équations (11), (12) et (13) ; on déduit la capacité de la charge d'espace, soit :

$$C_{sc} = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0eN_D}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(V_{sc} - \frac{KT}{e}\right)^{-1/2} \quad (19)$$

Ce qui conduit à la relation de Mott-schottky [235]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_D} \left(V_{sc} - \frac{KT}{e}\right) \quad (20)$$

où V_{sc} : est la différence de potentiel dans le semiconducteur en explicitant V_{sc} en fonction du potentiel appliqué (V) et du potentiel de bandes plates V_{bp} , la relation précédente s'écrit alors :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_D} \left(V - V_{bp} - \frac{KT}{e}\right) \quad (21)$$

La variation de C_{SC}^{-2} dans la relation (21) en fonction du potentiel appliqué conduit à une droite dite droite de Mott-schottky. L'extrapolation de cette droite à $C_{SC}^{-2} = 0$ (Figure I.18) permet de déterminer le potentiel de bande plates du semi-conducteur à $\frac{KT}{e}$ près.

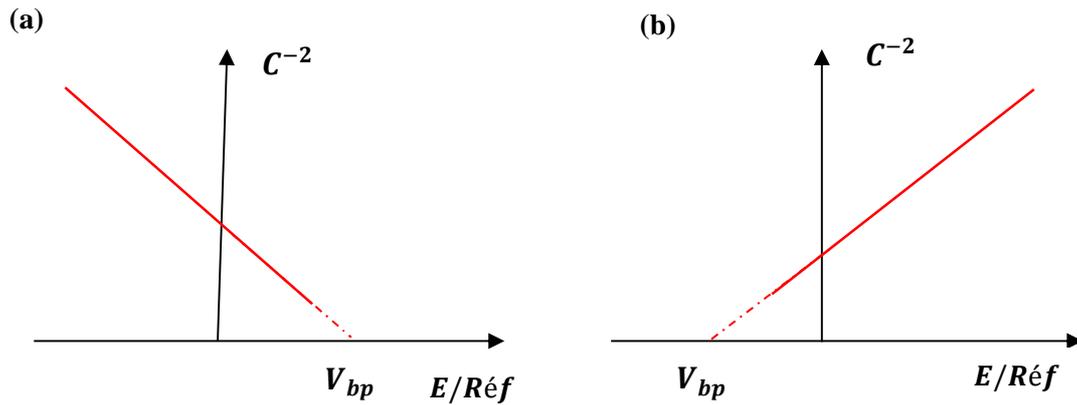


Figure I.18 Graphes de Mott -Schottky,
(a): semi-conducteur de type *p*; (b): semi-conducteur de type *n*.

La pente de la droite fournit le nombre N_D de porteurs majoritaire du matériau. La connaissance du potentiel de bandes plates permet de positionner le bord des bandes en surface, si on connaît les densités effectives d'états du matériau pour un semi-conducteur de type (*n*), on a :

$$E_{C,S} = E_F - KT \log \frac{N_D}{N_c} \quad (22)$$

$$E_{C,S} = -eV_{bp} - KT \log \frac{N_D}{N_c} \quad (\text{éq. b}) \quad (23)$$

Connaissant la largeur de bande interdite, on déduit simplement la position en surface du bord de la bande de valence. Pour un semi-conducteur de type (*p*), on a de la même manière:

$$E_{V,S} = E_F + KT \log \frac{N_A}{N_v} \quad (\text{éq. c}) \quad (24)$$

$$E_{C,S} = -eV_{bp} + KT \log \frac{N_A}{N_v} \quad (\text{éq. d}) \quad (25)$$

Pour un semi-conducteur de type *n*, on définit la hauteur de barrière à l'interface par la relation :

$$V_{hb} = (V_{redox} - V_{bp} + \frac{\Delta E_{FC}}{e}) \quad (26)$$

où : ΔE_{FC} est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction (22).

La zone de charge d'espace se comporte comme un condensateur plan d'épaisseur (w), reliée à la capacité de charge d'espace par $C_{SC} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{w}$. Connaissant la variation de la capacité, on déduit la largeur de la région de charge d'espace (w) et la charge, soit :

$$w = \left[\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{eN_D} \left(V - V_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \right]^{1/2} \quad (27)$$

$$Q_{SC} = \left[2\varepsilon\varepsilon_0 e N_D \left(V - V_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \right]^{1/2} \quad (28)$$

I.5.3.6 Capacité de la jonction

A chaque plan chargé de l'interface est associée à une capacité qui traduit l'accumulation des charges. L'ensemble de l'interface, du point de vue électrique est équivalent à une association de capacités en série. La capacité équivalente ou différentielle de l'interface sans état de surface est donnée par :

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (29)$$

Comme $C_H \gg C_{SC}$ la capacité différentielle est donnée en première approximation par :

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{SC}} \quad (30)$$

I.5.3.7 Transfert de charge à l'interface

I.5.3.7.1 Niveaux d'énergie fluctuant dans l'électrolyte

Pour interpréter les échanges de charges entre le semi-conducteur et la phase liquide, Gerischer, dans une série de publications [226, 230, 232], a proposé de définir dans la solution redox et par extension dans le solvant lui-même, un niveau de Fermi. Le but est de donner une représentation pour les solutions, équivalente à celle des solides, en considérant les mêmes références énergétiques pour l'électron. C'est à dire le niveau du vide.

Considérons la réaction mono-électronique équilibrée:



L'espèce Red se comporte comme un donneur d'électron et l'espèce Ox un accepteur d'électrons. Ainsi, de la même façon que le solide, on peut définir les niveaux occupés par

l'électron correspondant à l'espèce Red ou des niveaux de vide correspondant à l'espèce Ox. Dans le modèle de Gerischer qui est maintenant le plus utilisé en électrochimie des semi-conducteurs, on doit prendre en considération le fait qu'il existe, dans les électrolytes, un continuum d'états énergétiques à cause des fluctuations du solvant dans la couche de solvation et non seulement deux niveaux E_{Ox}^0 et E_{Red}^0 correspondant aux états les plus probables. En effet, autour de chaque état de solvation le plus probable, les états se distribuent suivant des fonctions de distribution w_{ow} et w_{Red} soit:

$$w_{Ox} = \frac{1}{(4\pi KT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{E-E_{Ox}^0}{4\lambda KT}\right)^2 \quad (32)$$

$$w_{Red} = \frac{1}{(4\pi KT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{E-E_{Red}^0}{4\lambda KT}\right)^2 \quad (33)$$

Où E_{Ox}^0 et E_{Red}^0 sont respectivement les énergies des états les plus probables des espèces Ox et Red et λ représente l'énergie de réorganisation du solvant en solution aqueuse. La valeur de λ est de l'ordre de 0.5 à 1,5eV.

Le potentiel redox du couple est relié aux états les plus probables par la relation :

$$E_{Redox}^0 = E_{Red}^0 + \lambda \quad (34)$$

$$E_{Redox}^0 = E_{Ox}^0 + \lambda \quad (35)$$

d'où :

$$E_{Redox}^0 = \frac{1}{2}(E_{Ox}^0 + E_{Red}^0) \quad (36)$$

Dans l'électrolyte, les densités d'états dues aux fluctuations thermiques des molécules de solvant sont obtenues à partir des relations (34) et (35) :

$$D_{Ox} = C_{Ox}w_{Ox} \text{ et } D_{Red} = C_{Red}w_{Red} \quad (37)$$

La Figure I.19 présente le schéma d'interface où on tient compte des états vides et des états occupés dans l'électrolyte.

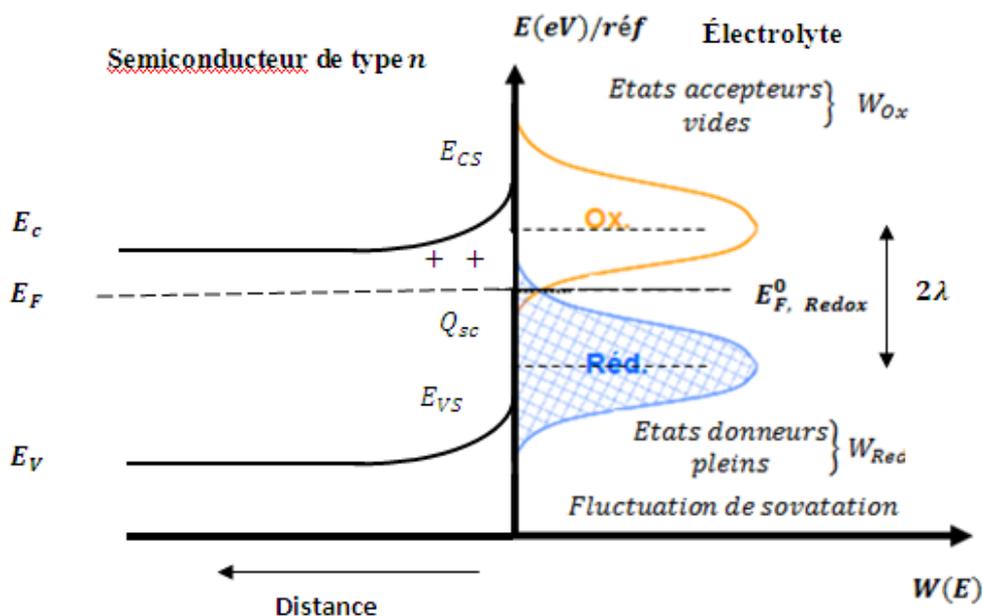
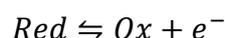


Figure I.19 jonction semi-conducteur / électrolyte

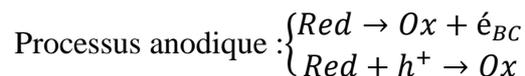
I. 5.3.7.2 Etablissement de l'état d'équilibre

Lorsqu'un semi-conducteur est mis en contact d'une solution contenant un système redox, il se produit un transfert de charge à travers l'interface qui évolue vers un nouvel état d'équilibre correspondant à l'égalisation des niveaux de Fermi des phases attenantes. Le nouvel état d'équilibre est considéré par une courbure des bandes du semi-conducteur, V_b , et par le flux net de particules nul, de part et d'autre de l'interface. Il se traduit par l'équilibre :



Selon la théorie de Gerischer, ces échanges électroniques sont iso-énergétique et obéissent au principe de Franck-condon. Le transfert de charge peut avoir lieu soit par la bande de conduction soit par la bande de valence. On peut observer un courant cathodique correspondant à la réduction de l'espèce oxydée, soit par capture d'électron de la bande de conduction ou bien par injection de trous dans la bande de valence. On peut aussi observer un courant anodique correspondant à l'oxydation des espèces en solution soit par capture des trous de la bande de valence ou bien par injection dans la bande de conduction. On peut donc distinguer les différentes réactions :





I. 5.4 Interface semi-conducteur/ électrolyte réelle

Dans les paragraphes ci-dessus, nous avons considéré une jonction idéale et se comporte comme une barrière de Schottky idéale. Cependant, dans la pratique, il s'agit d'une jonction réelle avec des déviations par rapport au modèle théorique. En effet, dans la première partie nous avons fait l'hypothèse qu'il n'existe pas de phénomène d'adsorption ni d'état de surface et que le semi-conducteur était parfait. L'origine de ces déviations par rapport à la jonction idéale peut être de deux sorties :

- Le semi-conducteur lui-même contient des défauts stœchiométriques, dopage non homogène. Ces phénomènes peuvent être résolus par le choix d'un matériau de bonne qualité.
- Le problème de charge à la surface et l'adsorption spécifique qui peuvent changer le comportement de la jonction.

I.5.4.1 Capacité différentielle de l'interface dans le cas où l'influence de la couche d'Helmholtz n'est plus négligeable

Lorsque les variations de potentiels, dans la couche d'Helmholtz, ne sont plus négligeables devant celles dans la région de charge d'espace; la variation totale de potentiel est toujours donnée par la relation (9), mais la capacité différentielle de l'interface, C_d , est obtenue en tenant compte de la contribution de la couche d'Helmholtz, soit:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{d(V_{SC/elect})}{dQ_{SC}} = \frac{dV_{SC}}{dQ_{SC}} + \frac{dV_H}{dQ_{SC}} \quad (38)$$

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (39)$$

La relation de Mott-schottky devient alors:

$$\frac{1}{C_d^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(V - V_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \quad (40)$$

La variation de $\frac{1}{C_d^2}$ en fonction du potentiel est toujours linéaire mais, son extrapolation à $\frac{1}{C_d} = 0$ donne :

$$V_0 = V_{bp} + \frac{KT}{e} + \frac{\epsilon\epsilon_0 e N_D}{2C_H^2} \quad (41)$$

Cette expression montre que le potentiel de bandes plates glisse d'une quantité : $-\frac{\epsilon\epsilon_0 e N_D}{2C_H^2}$

La connaissance de la capacité de la couche d'Helmholtz et le nombre de porteur de charge N_D permet de déterminer le potentiel de bandes plates, soit :

$$V_{bp} = V_0 + \frac{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D}{2C_H^2} - \frac{KT}{e} \quad (42)$$

○ **Existence de charges adsorbées à la surface**

Une charge à la surface peut être la conséquence d'un équilibre acido-basique à l'interface. Ce phénomène est généralement observé aux interfaces oxydes semi-conducteur/ électrolyte. Une charge de surface peut apparaître aussi à cause d'un phénomène d'adsorption spécifique. Si Q_0 est la charge par unité de surface, la condition d'électroneutralité de l'interface s'exprime selon:

$$Q_{SC} + Q_0 = |Q_H| \quad (43)$$

La chute de potentiel à travers la couche d'Helmholtz s'exprime en fonction de Q_{SC} et Q_0 et est égale à :

$$V_H = \frac{Q_H}{C_H} = \frac{Q_{SC} + Q_0}{C_H} \quad (44)$$

Cette relation est valable même au potentiel de bande plates où $Q_{SC} = 0$. La chute de potentiel dans la région d'Helmholtz devient alors :

$$(V_H)_{bp} = \frac{Q_0}{C_H} \quad (45)$$

Ceci montre que le potentiel de bande plates contient implicitement une nouvelle contribution égale à $\frac{Q_0}{C_H}$. Cette chute de potentiel dans la région d'Helmholtz va entraîner une translation de

tous les niveaux d'énergie du semi-conducteur d'une quantité égale à $-e(V_H)_{bp} = \frac{-eQ_0}{C_H}$

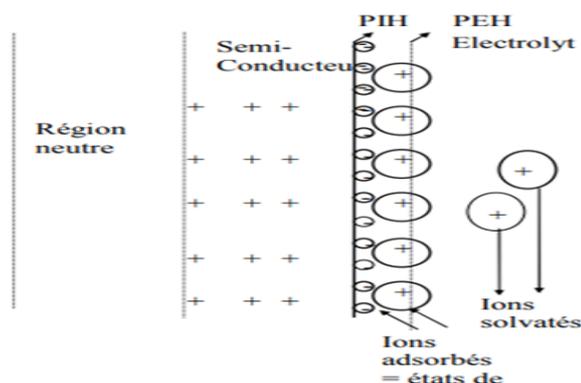


Figure I.20 Doubles couches électrochimiques avec la présence du phénomène d'adsorption

I. 6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé une étude bibliographique relative à notre thème de recherche. Cette étude nous a éclairées pour résumer les différentes propriétés des oxydes étudiés, ainsi que leurs applications en photocatalyse.

Les aspects théoriques relatifs à la jonction semi-conducteur / électrolyte ont été évoqué dans les cas idéal et réel, ce qui nous permettra de mieux comprendre leur influence sur la nucléation et la croissance des oxydes métalliques utilisé (Cu_2O , ZnO et Cu_4O_3).

Références Bibliographiques

- [1] L. M. Suarez, J. Frenzel, and D. Marx *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 26119-26136.
- [2] K. W. Kolasinski *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, Wiley, (2008).
- [3] X. Li, J. Xie, C. Jiang, J. Yu, P. Z. *Front. Environ. Sci. Eng.* 5 (2018) 12
- [4] M. Gohin Thèse doctorat Ecole polytechnique (Palaiseau,) France 2009.
- [5] M. P. Titus, V. G. Molina, M. a. Baños, J. Giménez, and S. Esplugas *Appl. Cat. B: Envir.* 47 (2004) 219–256
- [6] J. Wen, X. Li, W. Liu, Y. Fang, J. Xie, Y. X. *Chin J. Cat.* 36 (2015) 2049–2070.
- [7] M. Pirhashemi, A. H. Yangjeh, S. R. Pouran *J. Ind. Eng. Chem.* 62 (2018) 1-25
- [8] S. Shi, J. Xu, L. Li; *Main Group Chem.* 16 (2017) 47
- [9] X. Qu, W. Wang, S. Lv, D. Jia *Solid Stat. Com.* 151 (2011) 332–6.
- [10] K. Ellmer *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 3097–3108.
- [11] C. W. Bunn *Proc. Phys. Soc. London*, 47 (1935) 835.
- [12] C. B. Ong, L. Y. Ng, A. W. Mohammad *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018) 536–551.
- [13] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, H. Morkoç *J. Appl. Phys.* 98(4) (2005) 041301.
- [14] E. M. Wong and P. C. Searson *Appl. Phys. Lett.* 74 (20) (1999) 2939–2941
- [15] C. Wagner *J. Chem. Phys.* 18 (1) (1950) 69-71.
- [16] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch. H. Fischer *Appl. Phys. Lett.* 80 (19) (2002) 3518-3520.
- [17] F. N. C. Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, T. Z. Fahidy *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31(19) (1998) L71–L72.
- [18] J. Lee, S. Cha, J. Kim, H. Nam, S. Lee, W. Ko, J. Hong *Adv. Mater.* 23(36) (2011) 4183–4187.
- [19] K. E. Knutsen, A. Galeckas, A. Zubiaga, F. Tuomisto, G. C. Farlow, B. G. Svensson, B. & A. Y. Kuznetsov *Phys. Rev. B*, 86(12) (2012) 121203
- [20] M. Abdellah Thèse de Doctorat Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004. Français. fftel-00012168f

- [21] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 4 (6) (2001) 617-620
- [22] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna *Opt. Mat.* 13 (1999) 239.
- [23] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran *Thin Solid Films* 473 (2005) 49.
- [24] J. Song, I-J.Park and K-H. Yoon *J. Kor. Phys. Soc.* (1996) 219-224.
- [25] W. Z. Shen , Z. Li , H. Wang , Y. Liu , Q. Guo , Y. Zhang *J. Hazard Mater.* 152 (2008) 172–175.
- [26] R. P. Shukla, S. Wang, H. M. Ang, M. O. Tadó *Separation and Purification Technology* 70 (2010) 338–344.
- [27] F.Fan, Y. Feng, P. Tang, D. Li *Mater. Lett.* 158 (2015) 290–294.
- [28] H.Seo, H. Shin *Mater. Lett.* 159 (2015) 265–268.
- [29] H. Ghaleh, M. Shahzadeh, S. A. Hoseinizadeh, A. Arabi, E. Aghaie *Mater. Lett.* 169 (2016) 140-143.
- [30] K. Liu , J. Zhang , H. Gao , T. Xie , D. Wang *J. Alloy. Comp.* 552 (2013) 299–303.
- [31] K. M. Lee, C. W. Lai , K. S. Ngai , J. C. Juan *Water Res.* 88 (2016) 428-448.
- [32] H. Farahani , R. Wagiran and M. N. Hamidon *Humidity Sensors* 14 (2014)7881-7939.
- [33]B. Subash , B. Krishnakumar , R. Velmurugan , M. Swaminathan and M. Shanthi *Catal. Sci. Technol.*, 2 (2012) 2319-2326
- [34] J. S. Lee, K. Park, M.I.L. Kang, I.W. Park, S.W. Kim, W.K. Cho,H. S. Han *J. Crys. Grow.* 254 (2003) 423-431.
- [35] J.Q. Hu, X. L. Ma, Z.Y. Xie, N. B. Wong *Chem. Phys. Lett.* 344 (2001) 97-100.
- [36] C. Robin, S. cott, D. Kevin D. Leedy, B. Bayraktaroglu, C. D. Look, and Y.H. Zhang *Appl. Phys. Lett.* 97 (7) (2010) 072113.
- [37] R. Kumar, G. Kumar and A. Umar *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 1911–1930.
- [38] S. Fay, U. Kroll, Bucher, E. Vallat-Sauvain, A. Shah *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 86 (2005) 385-397.
- [39] A Umar, S. Lee, Y. H Im and Y. B Hahn *Nanotechnol.* 16 (2005) 2462–2468.
- [40] Y. Natsume , H. Sakata , T.Hirayama *phys. stat. soli. (a)* 148 (2) (1995) 485-495.
- [41] P. Singh, A. Kumar, A. Kaushal, D. Kaur, A. Pandey, R. N .Goyal *Bull. Mater. Sci.*, 31 (2008) 573–577
- [42] R. Bekkari, L.laânab, D. Boyer, R. Mahiou, B. Jaber *Mater. Sci. in Semicond. Proc.* 71(2017)181-187.

- [43] J. N. Hasnidawni, H. N. Azlina, H. Narita, N. N. Bonnia, S. Ratim and E. S. Ali *Proced. Chem.* 19 (2016) 211-216.
- [44] Z. N. Kayani, M. Anwar, Z. Sadique, S. Riaz, S. Nassem *Colloids surf. B: Bio interfaces* 171(2018) 383-390.
- [45] S. Paul, J. sultana, A. Karmakar, S. chattapadhyay *Mater. Today: proc.* 4 (2017) 12496-12499.
- [46] F. V. Molefe, L. F. Koao, B. F. Dejene, H. C. Swart *Opt. Mater.*, 46 (2015) 292–298.
- [47] O.F. Farhat, M.M. Halim, Naser. M. Ahmed, M. A. Quaeed *Superlattices and Microstructures* 100 (2016) 1120–1127.
- [48] N. Uma Sangari, S. Chitra Devi *J. Solid. Stat. Chem.* 197 (2013) 483-488.
- [49] U. Manzoor, M. Islam, L. Tabassam, S. U. Rahman *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* volume 41 (9) (2009) 1669-1672.
- [50] M. Taheri, H. Abdizadeh, M. Reza *J. Alloy. Compounds* 725 (2017) 291-301.
- [51] S. H. Sabeeh, R. H. Jassam *Results in Phys.* (10) (2018) 212-216.
- [52] Y. Xi, C.G. Hu, X.Y. Han, Y.F. Xiong, P.X. Gao, G.B. Liu *Solid Stat. Com.* 141 (2007) 506–509.
- [53] H. Zhu, D. Yang, H. Zhang *Inorg. Mater.* 42(11) (2006) 1210-1214.
- [54] H. Zhou, T. Fan, D. Zhang *Microp. and Mesop. Mater.* 100(1-3) (2007) 322-327.
- [55] L. Vayssière, K. Keis, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist *Chem. Mater.* 13 (2001) 4395.
- [56] J.E. Rodrigues-Parez, A.C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Duran, J.E. Fernandez *J. Eur. Ceram. Soc.* 21(2001) 925.
- [57] L. Motevalizadeh, Z. Heidary And M. E. Abrishami *Bull. Mater. Sci.* 37, (2014) 397–405.
- [58] Li. Fan, H. Song, T. Li, L. Yu, Z. Liu, G. Pan, Y. Lei, X. Bai, T. Wang, Z. Zheng, X. Kong *J. Lumines.* 122–123 (2007) 819–821.
- [59] G. Nam and J. Y. Leem *RSC Advances* 00 (2012) 1-3.
- [60] J.N Ding, Y.B Liu, C.B Tan and N.Y. Yuan *Nano. Res. Lett.* 7 (1) (2012) 368
- [61] V. Bao, C. Wang, J.Z. Ma *Mater. and Desing* 101(2016)7-15.
- [62] S. Baruah, C. Thanachayanont and J. Dutta *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 025009.
- [63] L. J. Chen, Y. J. Chuang *Mater. Lett.* 68 (2012) 460-462.
- [64] S.Y. Kuo, & H.I. Lin *Nano. Res. Lett.* 9(1) (2014) 75.
- [65] G.N. Narayanan, R.S. Ganesh, & K. geyan *Thin Solid Films*, 598 (2016), 39–45.
- [66] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, and P. Yang *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, (2003) 3031–3034.

- [67] W. Guo, X. Li, H. Qin & Z. Wang, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 73(2015)163–168.
- [68] P. Obreja, D. Cristea, A. Dinescu, & C. Romanițan *Appl. Surf. Sci.* 463 (2018) 1117-1123.
- [69] P. Rai, S. K. Tripathy, N.H. Park, O. K. Joong, I.H. Lee, Y. T. Yu *J. Mater Sci: Mater Electron* 20 (2009) 967–971
- [70] S. Kumar, R. Thangavel *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 70 (2014):506–510.
- [71] M. Balucani, P. Nenzi, E. Chubenko, A. Klyshko, V. Bondarenko *J. Nanopart Res.* (2011) 5985–5997.
- [72] J.Y. Kim, H. Jeong, D. J. Jang *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 6699–6706.
- [73] S. Peulon, D. Lincot *Adv. Mater.* 8 (1996) 166.
- [74] M. Izaki, T. Omi *J. Electrochem. Soc.* 143(3) (1996) L53.
- [75] M. Izaki, T. Omi *Appl. Phys. Lett* 68 (1996) 2439.
- [76] M. Izaki, T. Omi ; *J. Electrochem. Soc.* 144 (6) (1997) 1949.
- [77] S. Peulon, D. Lincot *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 864.
- [78] T. Pauporté, D. Lincot *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 3345.
- [79] T. Yoshida, S. Ide, T. Sugiura, and H. Minoura *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, 25 (2000). 1111-1114
- [80] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura *Thin Solid Films* 451–452 (2004) 166-169.
- [81] J. Elias, R. T. Zaera and C. L. Clement *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5736-5741
- [82] S. Sun, S. Jiao, K. Zhang, D. Wang, S. Gao, H. Li, L. Zhao *J. Crys. Grow.* 359 (2012). 15–19.
- [83] R. Jayakrishnan, G. Hodes *Thin Solid Films* 440 (2003) 19-25.
- [84] M. Kemell, F. Dartigues, M. Ritala, M. Leskela *Thin Solid Films* 434 (2003) 20–23.
- [85] C. Yilmaz, U. Unal *Appl. Surf. Sci.* 368, (2016) 456-463.
- [86] L. Atourki, E. Ihalane, H. Kirou, K. Bouabid, A. Elfanaoui, L. Laanab, X. Portier, A. Ihlal *Solar Energ. Mater. Solar Cells* 148 (2016) 20-24.
- [87] F. L. Boughey, T. Davies, A. Datta, R. A. Whiter, S. L. Sahonta and S. K. Narayan *Nanotech.* 27 (2016) 28LT02.
- [88] P. Gautier, A. Vallee, C. Sinito, A. Etcheberry, N. Simon *Diamond and Related Mater.* 62 (2016) 1-6.
- [89] F. Tsin, D. Hariskos, D. Lincot, J. Rousset *Electrochim. Acta* 220 (2016) 176–183.
- [90] H. Rahal, R. Kihal, A. M. Affoune, M. Ghersand, F. Djazi *J. Semicond.* 38 (2017).

- [91] J. Chen, J. Chen, D. Chen , Y. Zhou , W. Li , Y. Ren, L. Hu Mater. Lett. 117 (2014) 162–164
- [92] H. El Belghiti, T. Pauporté, D. Lincot Phys. Stat. Sol. (a), 10 (2008) 2360-2364 .
- [93] J. Q. Shen, J. Zheng, W. Liang, X. Liu Mater. Lett. 125 (2014) 99–102.
- [94] S. J. Limmer, E. A. Kulp, and J. A. Switzer Langmuir 22 (2006) 10535-10539.
- [95] L. Zhang, Z. Chen, Y. Tang, Z. Jia Thin Solid Films 492 (1-2) (2005) 24-29
- [96] R. Parize, J. Garnier, O. C. Pluchery, C. Verrier, E. Appert, and V. Consonni J. Phys. Chem. C120 (9) (2016) 5242-5250
- [97] H. Gomez, G. Riveros, D. Ramirez, R. Henriquez, R. Schrebler, R. Marotti, E. Dalchiele J. Solid. Stat. Electrochem. 16 (2012)197–204.
- [98] J. Xie, C. Guo, C. M. Li Phys. Chem. Chem. Phys. 15(38) (2013) 15905-15911.
- [99] N. B. Illy, A. C. Cruickshank, S. Schumann, R. D Campo, T. S. Jones, S. Heutz, M.A. McLachlan, D. W. M. Com, D. J. Riley and M. P. Ryan J. Mater. Chem. 21(2011) 12949 – 12957
- [100] M. Skompska, K. Zarebska Electrochim. Acta 127 (2014) 467–488.
- [101] A. Goux, T. Pauporte, J. Chivot, D. Lincot Electrochim. Acta 50 (2005) 2239–2248.
- [102] E.B. Chubenko, A.A. Klyshko, V.P. Bondarenko, M. Balucani Electrochim. Acta 56 (2011) 4031–4036.
- [103] P. Spathis and I. Poulios Corros. Sci. 37 (1995) 673-680
- [104] J. Han, W. Qiu and W. Gao J. Hazard. Mater. 178(2010) 115-122
- [105] A. L. Rudd and C. B. Breslin Electrochim. Acta, 45(2000) 45, 1571-1579.
- [106] A. Moezzi, A. M. M. Donagh and M. B. Cortie Chem. Eng. J. 185-186 (2012) 1-22
- [107] K. Qi, B. Cheng , J. Yu, W. Ho J. Alloy. and Compound. 727 (2017) 792-820.
- [108] A. Kirfel, K. Eichhorn Acta Cryst. A46 (1990) 271-284.
- [109] M.O'Keefe, J. O. Bovin Am. Mineral. 63(1978) 180-185.
- [110] S. Asbrink, A. Waskowska J. Phys. Condens. Matter. 3 (1991) 8173-8180.
- [111] A.S Zoolfakar, R.A. Rani, A. J. Morfa, A. P. O'Mullane, K. Kalantar-zadeh J. Mater. Chem. 2 (2014) 5247.
- [112] O. Şişman, N. Kilmç, Z. Z. Öztürk Sens. Actuators B 236 (2016) 1118-1125.
- [113] J. Sultana, S. Paul, A. Karmakar , R. Yic, G. K. Dalapati, S. Chattopadhyay Appl. Surf. Sci. 418 (2017) 380-387
- [114] L. Debbichi, C. Maria, M. De Lucas, P. Krüger Mat. Chem. Phys. 148(1-2) (2014)1-6.
- [115] H. Sun, C. K. Wen, S.C Chen, T.H. Chuang, M.A.P. Yazdi, F. Sanchette , A. Billard J. Alloys Compd. 688 (2016) 672–678.

- [116] Y. Shen, M. Guo, X. Xiaa, G. Shao *Acta Mater.* 85 (2015) 122–131.
- [117] L. Xu, H. Xu, S. Wu, X. Zhang *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 4934–4938.
- [118] W. Zhai, F. Sun, W. Chen, L. Zhang, Z. Min, W. Li *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4953–4959.
- [119] A. Wang, X. Li, Y. Zhao, W. Wu, J. Chen, H. Meng *Powd. Technol.* 261 (2014) 42–48.
- [120] Z. Zhang, C. Zhong, L. Liu, X. Teng, Y. Wu, W. Hu *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 132 (2015) 275–281.
- [121] C. Yang, J. Wang, F. Xiao, X. Su *Powd. Technol.* 264 (2014) 36–42.
- [122] T. Ting, J. Kong, Y. Q. Wang, D. Meng, D. Wang, M. Yu *Cryst. Res. Technol.* 51(2016) 58–64.
- [123] Y. L. Liu, Y. C. Liu, R. Mu, H. Yang, C. L. Shao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 44–49.
- [124] B. Rajesh Kumar, B. Hymavathi, T. Subba Rao *Mater. Today: Proc.* 4 (2017) 3903–3910.
- [125] Y. Hwang, H. Ahn, M. Kang, Y. Um *Curr. Appl. Phys.* 15 (2015) S89–S94.
- [126] J. Y. Xiang, X. L. Wang, X. H. Xia, L. Zhang, Y. Zhou, S. J. Shi; J. P. Tu *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4921–4925.
- [127] Y. Zhang, X. Wang, L. Zeng, S. Song, D. Liu *Dalton Trans.* 41 (2012) 4316.
- [128] D. Liu, Z. Yang, P. Wang, F. Li, D. Wang, D. He *Nano.* 5 (2013) 1917.
- [129] G. Yan, X. Li, Z. Wang, H. Guo, Q. Zhang, W. Peng *Met. Soc. China* 23(2013) 3691–3696.
- [130] Y. Hu, X. Huang, K. Wang, J. Liu, J. Jiang, R. Ding, X. Ji, X. Li *J. Solid. Stat. Chem.* 183(2010) 662–667.
- [131] Y. Ok, K. Lee, B. Jung, Y. Kwon, H. Cho *Thin Solid Films* 570 (2014) 282–287.
- [132] R. Jia, G. Lin, D. Zhao, Q. Zhang, Q. Lin, N. Gao, D. Liu *Appl. Surf. Sci.* 332 (2015) 340–345.
- [133] K. M. Chahrour, N. M. Ahmed, M. R. Hashima, N.G. Elfadill, M. Bououdina *Sens. Actuators A* 239 (2016) 209–219.
- [134] H. Kim, M. Kumar, W. park, M. Patel *Sens. Actuators A* 253 (2017) 35–40.
- [135] D. Um, Y. Lee, S. Lim, S. Park, H. Lee, H. Ko *ACS Appl. Mater. Interf.* 8 (2016) 33955–33962.
- [136] K. Han, M. Tao *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 153–157.

- [137] W. Septina, S. Ikeda, M. Alam Khan, T. Hirai, T. Harada, M. Matsumura, M. Peter, M. Laurence *Electrochim. Acta* 56 (2011) 4882-4888.
- [138] H. Wei, H. Gong, Y. Wang X. Hu, L. Chen, H. Xu, P. Liu, B. Cao *CrystEngComm*.13(2011) 6065.
- [139] K. Fujimoto, T. Oku, T. Akiyama *J. Ceram. Soc. Jap.* 119 (2011) 402-404.
- [140] A. S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. Morfa, S. Balendhran, A. P. O'Mullane, S. Zhuiykov, K. Kalantar-zadeh *J. Mater. Chem.* 22 (2012)21767.
- [141] K. Kalantar-zadeh, J. Z. Ou, T. Daeneke, A. Mitchell, T. Sasaki, M. Fuhrer *Appl. Mater. Today* 5 (2016)73–89.
- [142] F. Hu, K. Chan, C.T. Yue, M.C. Surya *Thin solid. Films* 550 (2014) 17-21.
- [143] L. Xu, H. Xu, S. Wu , X. Zhang *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012)4934– 4938.
- [144] W. Zhai, F. Sun, W. Chen, L. Zhang, Z.Min, W. Li *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4953–4959.
- [145] K. Kalantar-zadeh, J. Z. Ou, T. Daeneke, A. Mitchell, T. Sasaki, M. Fuhrer *Appl. Mater. Today* 5 (2016)73–89
- [146] K. M. Chahrour, N. M. Ahmed, M. R. Hashima, N.G. Elfadill, M. Bououdina *Sens. Actuators A* 239 (2016) 209–219.
- [147] Y. Ok, K. Lee, B. Jung, Y. Kwon, H. Cho *Thin Solid Films* 570 (2014) 282-287.
- [148] G.T.Tunnel, E.Posnjak, C.J. Ksanda *J. Washington Acad. Sci.* 23 (1933) 195-198.
- [149] J.Li, J.W. Mayer *J. Appl. Phys.* 705 (1991) 2820-2827
- [150] Y.S. Gong, C. Lee, C.K. Yang *J. Appl. Phys.* 77(10) (1995) 5422-5425.
- [151] Li, J. W. Mayer, and E. G. Colgan *J. Appl. Phys.* 70(1991) 2820
- [152] J. Rochi ,Doctorat de l'institut National des Sciences Appliquées de Lyon France 2005
- [153] K.J. Blobaum and D. Van Heerden, A.J. Wagner and D.H. Fairbrother, T.P. Weihs *J. Mater. Res.* 18 (7) (2003) 1535-1542
- [154]Y. Wang, S. Lany, J. Ghanbaja, Y. Fagot-Revurat, Y. P. Chen, F. Soldera, D. Horwat, F. Mücklich, J. F. Pierson *Phys. Rev. B: Cond. matter and mater. Phys. Amer. Phys. Soc.* 94 (24) (2016,) 245418.
- [155] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger *Phys. Rev. B*, 87(11) (2013) 115111-115116
- [156] A. S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. Morfa, A. P. O'Mullane & K. Kalantar-zadeh *J. Mater. Chem. C*, 2(27) (2014) 5247–5270
- [157] D. S. Murali, A. Subrahmanyam *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49(37) (2016) 375102 (7pp).
- [158] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, P. Krüger *Mater. Chem. and phys.* 148(1-2) (2014) 293-298

- [159] L. Zhao, H. Chen, Y. Wang, Che H. Poernomo, P. Gunawan, Z. Zhong, H. Li, and F. Su *Chem. Mater.* 24(6) (2012) 1136–1142.
- [160] J. F. Pierson, A. Thobor-Keck, A. Billard *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003) 359-367.
- [161] I. Grozdanov *Mater. Lett.* 19 (1994) 281.
- [162] M. Y. Shen, T. Yokouchi, S. Koyama, T. Goto *Phys. Rev. B*, 56(20) (1997) 13066–13072.
- [163] N. Richard, Briskman *Energ. Mater. Sol. Cells* 27 (4) (1992) 361-368
- [164] M. Nolan, S. D. Elliott *J. Chem. Phys* 8 (2006) 5350-5358.
- [165] O. Porat, I. Riess *Solid state Ionics* 81 (1995) 29-38.
- [166] X. Wei, H. Zhu, T. Kong, L. Wang *Inter. J. Heat and Mass Transfer* 52 (19-20) (2009) 4371–4374.
- [167] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, B. Kramm, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, C. Heiliger, M. Heinemann, C. Müller, C. Ronning *Semicond. and Semimet.* 88 (2013) 201-226.
- [168] M. Ivill, M.E. Overberg, C.R. Abernathy, D.P. Norton, A.F. Hebard, N. Theodoropoulou, J. D. Budai *Solid-Stat. Elec.* 47 (2003) 2215–2220.
- [169] C. Chen, L. He, L. Lai, H. Zhang, J. Lu, L. Guo, and Y. Li *J. Phys: Condens. Matter* 21 (2009) 145601 (8pp)
- [170] Y. Bai, T. Yang, Q. Gu, G. Cheng, R. Zheng *Powd. Technol.* 227(2012) 35-42.
- [171] B. Luo, X. Li, L. Xue, S. Li and X. Li *CrysEngComm* 15(28)(2013)5654.
- [172] W. Zhai, F. Sun, W. Chen, Li. Zhang, Z. Min, W. Li *Mater. Res. Bull.* 48(2013)4953-4959.
- [173] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3232-3236.
- [174] J.H. Zhong, G.R. Li, Z. L. Wang, Y. Nanou, and Y. X. Tong *Inorg. Chem.* 50(2011)757-763.
- [175] P. Grez, F. Herrera, G. Riveros, R. Henriquez, A. Ramirez, E. Munoz, E. A. Dalchiele, C. Celedon, R. Schrebler *Mater. Lett.* 92(2013)413-416.
- [176] P. Wang, Y. H. Ng, & R. Amal *Nanoscale*, 5(7) (2013) 2952.
- [177] W. Zhao, W. Fu, H. Yang, C. Tian, M. Li, Y. Li, L. Zhang, Y. Sui, X. Zhou, H. Chen and G. Zou *CrystEngComm* 13(8) (2011) 2871.
- [178] M. Yang, X. Jin, Q. Huang *Solid Stat. Sci.* 13(2011) 427-433.
- [179] L. Wan, Z. Wang, Z. Yang, W. Luo, Z. Li, Z. Zou *J. Cryst. Grow.* 312(21) (2010) 3085–3090.
- [180] J. Xue, W. Liang, X. Liu, Q. Shen and B. Xu *CrystEngComm*, 14 (2012) 8017-8022.

- [181] Y. Yang, J. Han, X. Ning, W. Cao, W. Xu, and L. Guo *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (24) (2014)22534-22543
- [182] Y. Zheng, A. P.Jadhav, G. Song, C. W. Kim, Y. S. Kang *Thin Solid films* 524(2012)50-56.
- [183] L. Guo, M. Zhao, D.-M. Zhuang, M.J. Cao, L. Ouyang, X. Li, R. Sun, Z. Gao *Appl. Surf. Sci.*359 (2015)36-40.
- [184] C. L. A. Ricardo, M. D’Incau, M. Leoni, C. Malerb, A. Mittiga, P. Scardi *Thin Solid Films* 520 (2011) 280–286.
- [185] H. Xu, W. Wang, and W. Zhu *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13829-13834.
- [186] J. Y. Ho and M. H. Huang *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14159–14164.
- [187] L. Huang, F. Peng, H. Yu, H. Wang *Solid State Sci.* 11 (2009) 129-138.
- [188] Z. k. Zheng, B. b. Huang, Z. Wang, M. Guo, X. Qin, X. Zhang, P. Wang, and Y. Dai *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14448–14445.
- [189] Y. Zhang, B.Deng, T. Zhang, D. Gao, and A.W. Xu *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 5073–5079.
- [190] W. C. Huang, L. M. Lyu, Y.C. Yang, and M. H. Huang *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 1261–1267.
- [191] S. Sun, X. Song, Y. Sun, D. Deng and Z. Yang *Catal. Sci. Technol.* 2(5) 2012 925
- [192] Pan, L., Zou, J.-J., Zhang, T., Wang, S., Li, Z., Wang, L., & Zhang, X *J. Phys. Chem. C*, 118(30) (2013) 16335–16343.
- [193] S. Yoon, M. Kim, I. Kim, J.H. Lim and B.Yoo *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 11621-11627
- [194] S. Liu, Z. Yang, X. Liu, R. Liu, G. Wang, Q. Wang, H. Li, and P. Guo *ACS Appl. Nano Mater.*11(1) (2018) 6038-6045
- [195] W. Zhai, F. Suna, W.Chena, Z. Pana, L. Zhang, S. Li , S. Fenga, Y. Liao, W. Li *Appl. Cat. A: General* 454 (2013) 59–65.
- [196] L. Huang, F. Peng, H. Yu, H. Wang *Solid Stat. Sci.* 11 (2009) 129-138.
- [197] H. Zhu, M. Du, D. Yu, Y. Wang, L. Wang, M. Zou, M. Zhang and Y. Fu *Mater. Chem. A.* 1(3) (2013), 919-929.
- [198] L. Xu, F. Zhang, X. Song, Z.Yin and Y. Bu *J. Mater. Chem. A* 3(11) (2015) 5923-5933
- [199] M. Wang, L. Sun, Z. Lin, J. Cai, K. X. C. Lin *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 1211-1220
- [200] Y. Wang, S.Li, H. Shiand, K. Yu *Nanoscale* 4 (2012) 7817-7824

- [201] Te. Jiang, T.Xie, L. Chen, Z. Fu and D. Wang *Nanoscale*, 5(2013) 2938-2944
- [202] K. Liu, J. Zhang, H. Gao, T. Xie, D. Wang *J. Alloys Compounds* 552 (2013) 299–303.
- [203] X. Zou, H. Fan, Y. Tian and S. Yan *CrystEngComm*, 16 (2014) 1149-1156.
- [204] J. M, K.Wang, L. Li, T. Zhang, Y. Kong, S. Komarneni *Ceramics International* 41(2) (2015) 2050–2056.
- [205] L. Liangmin Y. Xue, f. Yan and Q. Tang *RSC Adv.* 5(2015) 11917-11924
- [206] X. Zou, H. Fan, Y. Tian and S. Yan *CrystEngComm* 16 (6) (2014) 1149-1156.
- [207] X. Liu, H. Du, P. Wang, T.T. Limbc and X. W. Sund *J. Mater. Chem. C*, 2(44) (2014)9536-9542
- [208] S. C Wu, C-S Tan, M. H. Huang *Adv. Func. Mater.* 27(9) (2017) 1604635(8pp).
- [209] R. G.Compton, E. Laborda, K.R. Ward *Understanding Voltammetry: simulation of electrode processes*; Oxford University, UK; 2013
- [210] R. Gómez, J. M. Orts & J.M. Feliu *Solid-Liquid Electrochemical Interfaces*, (1997) 156–170
- [211] N. Sato *Electrochemistry at metal and semiconductor electrode*, Japon ed 1998
- [212] F. Vidal ; thèse n° d'ordre 7326 Université Paris XI 2003.
- [213] C. Buess-Herman, *Adsorption of molecules at metal electrodes*, Ed. J. Likowski et P.N. Ross, VCH Publishers, 1992, chapitre2
- [214] A. J. Bard & L. Faulkner "Electrochemical methods: fundamentals and applications 2nd ed. John Wiley & Sons (2001)
- [215] M. Rezaei, S.H.Tabaian, & D.F. Haghshenas *Electrochim. Acta* 59 (2012) 360-366.
- [216] M.Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*; Wiley-Interscience, New York, 1998
- [217] A. Milchev, *Electrocrystallization : Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publishers Boston/ Dordrecht/ London, 2002
- [218] M. Fleischmann & H. R. Thirsk *J. Electrochem. Soc.* 110 (6) (1963) 688
- [219] A. Damjanovic, M. Paunovic, J. O'M. Bockris *J. Electroanal. Chem.* 9 (2) (1965) 93-111.
- [220] K.J. Vetter; *Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects* Academic Press NY 1967

- [221] A. Bewick, H.R.Thirsk, M. Fleischmann Transactions of the faraday society ; 58 (1962) 2200
- [222] B. Scharifker, G. Hills Electrochim. Acta 28 (1983) 879–889
- [223] Y. Hakim, D. Jeang, U. Chung, H. Park, H. H. Chun, W. Chung J. Ind. Eng. Chem. 13(2007) 279-286.
- [224] S.R. Morrison Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes. Plenum Press, New York (1980) Chap.2.
- [225] J.O'M. Bockris, Amulya K.N. Red Dy Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York (1970) Vol.2, Chap.7
- [226] H. Gerischer Electrochim. Acta, 35 (11/12) (1990) 1677-1699
- [227] Adèle Renaud Thèse Doctorat Université de Nantes France (2013)
- [228] D. Guyomard J. Chim. Phys. 83 (1986) 355.
- [229] V.A. Myamlin, Y.V. Pleskov Electrochemisly of Secmiconduclors, Plenum Press (1967).
- [230] H. Gerischer Z. Phys. Chem. N. F. 26 (1960) 223.
- [231] R. A. Marcus J. Chem. Phys. 43(1965) 679.
- [232] H. Gerischer J. Phys. Chem. 95 (1991) 1356-1359
- [233] H. Gerischer Physical Chemistry, H. Eyring (Ed), Acad. Press, N.Y, IX. A, 4631970.
- [234] R. de Gryse. W.P. Gomes. F Cardon. J. Vennik J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 711
- [235] W. J Albery, G. J. O'Shea & A. L. Smith J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92(20) (1996) 4083–4085

Chapitre II

**Techniques d'élaboration et
de caractérisation**

II. 1 Techniques d'élaboration

II.1.1 Elaboration électrochimique

Au cours des dernières décennies, le dépôt électrochimique a évolué d'un art à une science exacte. En outre, un certain nombre d'industries clés, comme l'industrie automobile, adoptent ces techniques même lorsque d'autres méthodes, telles que l'évaporation, la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont possibles. Il convient de noter; à titre d'illustration, que l'électrodéposition moderne permet au praticien de prédessiner les propriétés des surfaces et, dans le cas de l'électroformage, celles de l'ensemble de la pièce, sans oublier la possibilité de déposer des multicouches d'épaisseur dans la région nanométrique par des méthodes électrochimiques [1-3].

L'épaisseur des films peut être contrôlée par la charge passée pendant l'électrodéposition. Des composés semi-conducteurs non stoechiométriques de type n et p peuvent être formés (dans la majorité des cas) en modifiant simplement le potentiel de dépôt et le dopage extrinsèque est effectué facilement en ajoutant les impuretés dans le bain d'électrolyse. Le dépôt de semi-conducteurs composés peut s'effectuer soit par électrodéposition séquentielle des composants individuels dans le rapport requis, soit par un procédé en une seule étape [4].

a) Inconvénients de l'électrodéposition

La technique d'élaboration électrochimique de dépôt métallique est appliquée au dépôt de films semi-conducteurs. Cependant, les points suivants, caractéristiques des semiconducteurs, doivent être considérés.

- ✓ *Les films semi-conducteurs sont relativement résistifs (par rapport aux métaux). Par conséquent, le potentiel interfacial et la répartition des charges peuvent modifier l'une des premières couches qui se sont formées pour les films épais. Cela peut même entraîner des changements morphologiques.*
- ✓ *La résistivité d'un semi-conducteur est très sensible aux défauts, à l'orientation et à d'autres facteurs. Au fur et à mesure que l'électrodéposition avance, la résistivité du semi-conducteur peut ne pas varier. Dans une situation extrême, un semi-conducteur non dégénéré peut même être un semi-conducteur dégénéré.*

- ✓ Dans le contact électrode (métal)-électrolyte, la couche de charge spatiale à l'intérieur de l'électrode joue un rôle insignifiant, alors que pour le contact semi-conducteur-électrolyte, la couche de charge spatiale est dominante.
- ✓ La présence de la couche de charge spatiale, la densité élevée des états de surface et/ou des défauts, et la résistivité du film semi-conducteur peuvent également exercer des effets de contrôle sur la réaction de transfert de charge.

II.2. Techniques de caractérisation

II.2.1 Dispositif de mesures électrochimiques

Les mesures ainsi que l'élaboration électrochimique des oxydes ont été réalisés à l'aide du dispositif de mesure comprenant un potentiostat/galvanostat (Ecochemie Ltd), de type Autolab30, équipé d'un analyseur de fréquence intégré, capable de fonctionner dans la gamme de fréquences $10\mu\text{Hz}$ – 1MHz et de délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 300 mV. Le contrôle des paramètres de mesures ainsi que leurs acquisitions sont gérés par une carte d'acquisition installée sur un ordinateur et pilotée par le logiciel (FRA d'Ecochemie LTD). Ce logiciel permet aussi de vérifier la linéarité des réponses grâce aux écrans d'oscilloscope montrant les deux signaux.

➤ Cellules d'électrolyse

La Figure (II.1) présente la configuration de la cellule électrochimique classique, à trois électrodes, utilisée dans le cadre de ce travail.

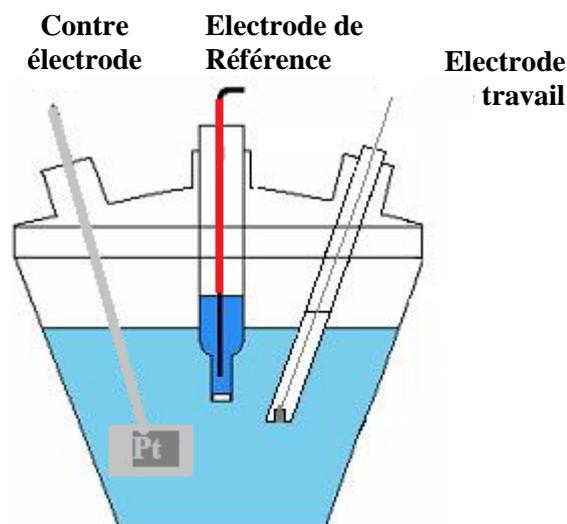


Figure II.1 Configuration de la cellule électrochimique

➤ **L'électrode de travail**

Un embout de carbone vitreux de 2 mm de diamètre (Radiometer) a été utilisé pour l'étude cinétique du processus d'électrodéposition des oxydes de cuivre préparés. Un substrat ITO ($30\Omega/cm^2$) a été aussi utilisé pour l'élaboration de couches minces de Cu_2O pour une application en photocatalyse.

➤ **L'électrode de référence**

L'électrode à chlorure d'argent ($Ag/Ag/Cl^-$) a été utilisée comme électrode de référence. Elle est constituée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent ($AgCl$) trempant dans une solution saturée de ($KCl, AgCl$). L'électrode de référence est isolée dans une allonge, contenant l'électrolyte support (sans l'espèce électroactive) dont l'extrémité est une pastille en ZnO ce qui permet d'éviter la contamination du bain d'électrolyse.

➤ **La contre électrode**

La contre électrode (CE), appelée aussi électrode auxiliaire (EA), utilisée est en platine. Elle permet le passage du courant dans le circuit extérieur. Sa surface est plus importante que celle de l'électrode de travail, de façon à ne pas être limitée par les phénomènes électrochimiques à la surface de cette électrode. Autrement dit, les lignes de courants seront réparties uniformément sur toute la surface de travail ; ce qui permet d'élaborer des dépôts uniformes sur l'électrode de travail.

➤ **L'électrolyte**

Les solutions d'électrolyses sont préparées à partir d'acétate de cuivre (II) monohydraté ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) (Sigma Aldrich) et d'acétate de sodium anhydre ($Na(CH_3COO)$) pour la préparation des oxydes de cuivre. En ce qui concerne la préparation de l'oxyde de zinc, un bain nitrate a été utilisé, ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Sigma Aldrich) en présence du nitrate de sodium ($Na(NO_3)$).

II.2.2 Méthodes électrochimiques

II.2.2.1 La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique à balayage linéaire de potentiel consiste en l'application, de manière répétitive à l'électrode de travail, d'une tension triangulaire variant entre deux valeurs limites (E_i ,

E_f) avec une vitesse de balayage fixe ($v = \frac{dE}{dt}$). [6,7]. Le balayage aller du potentiel s'effectue selon:

$$E = E_i + vt$$

et le balayage retour s'effectue selon :

$$E = E_f - vt$$

Les réponses du système électrochimique aux perturbations de potentiel sont illustrées sous forme de courbes $i(t)$ appelées voltammogrammes. Dans le cas où une réaction de transfert de charge est limitée par un phénomène de transport de matière, un phénomène d'adsorption, ou un phénomène mixte, le voltammogramme enregistré présente un pic. Par convention, un pic de courant positif correspond à une réaction d'oxydation; un pic de courant négatif correspond à une réaction de décharge cathodique.

Il faut noter que l'allure des voltammogrammes peut être influencée par le choix des bornes de potentiel (E_i et E_f), de la vitesse de balayage du potentiel ($v = \frac{dE}{dt}$), de la surface active de l'électrode de travail. De plus, la température du bain d'électrolyse, le pH, ou encore la concentration des espèces électroactives peuvent aussi avoir leur influence. Ainsi, les voltammogrammes fournissent des informations quant aux processus cinétiques et donc on peut déduire des paramètres caractéristiques de la réaction d'électrode.

II.2.2.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique très utilisée dans l'élaboration de couches minces notamment. Dans son principe, on applique à l'électrode de travail (substrat) un échelon de potentiel et on enregistre la réponse en courant qui traverse la surface en fonction du temps. C'est une technique qui permet de mettre en évidence les caractéristiques d'une réaction électrochimique selon différents mécanismes. Un changement brusque entre les étapes potentielles modifie considérablement la cinétique d'une réaction. En effet, si on considère, par exemple, la réaction de décharge d'un cation métallique (M^{n+}); le potentiel passe d'une région où les processus faradiques ne se produisent pas (E_1 Figure II.2) à un potentiel E_2 selon un mécanisme de "limitation du transfert de masse". La réponse en courant est d'abord importante après la commutation, puis elle diminue pour maintenir la condition entièrement réduite à la surface de l'électrode. Le processus de décharge initial a créé un

gradient de concentration qui, à son tour, produit un flux continu de M^{n+} (espèces électroactives) vers la surface de l'électrode. La réduction des espèces M^{n+} ou de leur courant est proportionnelle au gradient de concentration à la surface de l'électrode. De ce fait, la pente du profil de concentration à la surface du substrat diminue avec le temps, et il en va de même pour le courant.

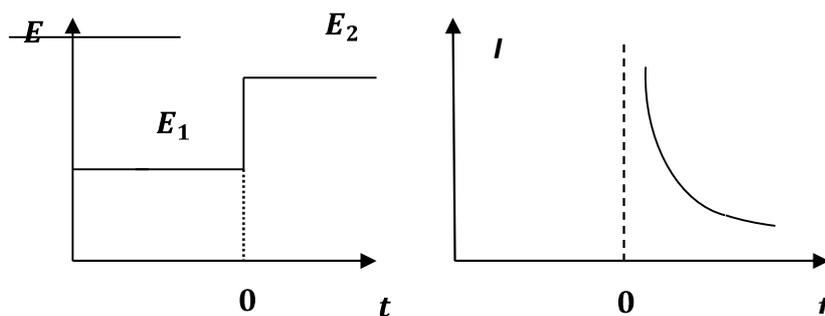


Figure II. 2 Echelon de potentiel appliqué à l'électrode de travail et sa réponse en courant (chronoampérométrie)

II.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique puissante pour l'étude et la caractérisation des systèmes électrochimiques. L'intérêt de cette technique est qu'avec une seule expérimentation, dans un domaine large de fréquences, l'influence de phénomènes physique et chimique gouvernant le processus peut être mis en évidence pour un potentiel donné. C'est une technique largement utilisée dans le domaine de la caractérisation des matériaux, revêtement, batteries, piles à combustible et les phénomènes de corrosion.

Il s'agit pour nous, dans le cadre de cette thèse, de mettre en évidence l'aspect semi-conducteur des couches d'oxydes élaborées en étudiant les variations de la capacité d'interface semi-conducteur/électrolyte en fonction du potentiel d'électrode, que l'on représentera sous la forme C^{-2} en fonction du potentiel. C'est un cas particulier de la mesure d'impédance électrique, réalisée à fréquence fixe (1 kHz) en faisant varier le potentiel. Autrement dit, nous avons tracé les courbes de Mott-Schottky, avec un balayage en potentiel allant de $-1 V$ jusqu'à $+1.25V$ avec un pas de $0.01V$.

II.1.3 Synthèse hydrothermale

Au 21^{ème} siècle, la technologie hydrothermale, dans l'ensemble, ne sera pas seulement limitée à la croissance des cristaux mais elle va prendre une forme très large couvrant plusieurs branches interdisciplinaires de la science. L'intérêt croissant pour l'amélioration de la cinétique de la réaction hydrothermale utilisant les micro-ondes, les ultrasons, la mécanique, et les réactions électrochimiques sera distinct. La durée des expériences est réduite (au moins de 3 à 4 ordres de grandeur), ce qui la rend plus économique. Avec une demande toujours croissante de composites nanostructurés, la technique hydrothermale constitue une voie unique pour le revêtement de divers composés (métaux, polymères, céramiques) ainsi que pour la fabrication de poudres ou de pâtes céramiques. Actuellement, c'est une technologie de première ligne pour le traitement des nanomatériaux pour la nanotechnologie.

II.1.3.1 Définition et principe

Le traitement hydrothermique peut être défini comme une réaction hétérogène en présence de solvants aqueux, minéralisateurs dans des conditions de haute pression et température pour dissoudre et recristalliser (récupérer) des matériaux qui sont relativement insoluble dans les conditions ordinaires. La définition du mot hydrothermal a connu plusieurs modifications dérivées des mots originaux grecs: «Hydros» signifie l'eau et «thermos» signifie la chaleur. Récemment, Byrappa et Yoshimurara définissent comme toute réaction chimique hétérogène en présence d'un solvant (aqueux ou non aqueux) au-dessus de la température ambiante et à une pression supérieure à 1 atm dans un système fermé. Cependant, il ya encore une certaine confusion en ce qui concerne l'utilisation même du terme hydrothermal. Par exemple, les chimistes préfèrent utiliser le terme, solvothermal qui signifie : toute réaction chimique en présence d'un solvant aqueux ou non aqueux [5].

II.1.3.2 Avantages du processus hydrothermal

- Produit de pureté élevée, de haute homogénéité et symétrie cristalline;
- Composés métastables aux propriétés uniques
- Température de frittage basse;
- Large gamme de compositions chimiques;
- Processus à étape-unique, en utilisant un équipement simple, exigeant moins d'énergie;

- Temps de réaction rapides.

II.1.3.3 Dispositif de mesures hydrothermales

Le traitement des matériaux dans des conditions hydrothermales nécessite un récipient sous pression capable de contenir un solvant hautement corrosif à haute température et à haute pression (schéma.1). Les dispositifs de synthèse doivent fonctionner régulièrement et de manière fiable dans des conditions extrêmes de température et de pression. La conception d'un appareil hydrothermal approprié ou idéal est connu usuellement comme un autoclave (ou un réacteur ou une cuve sous pression). Cependant, un autoclave hydrothermal doit avoir les caractéristiques suivantes:

- 1) inertie aux acides, bases et agents oxydants;
- 2) facilité de montage et démontage;
- 3) durée suffisante pour obtenir un gradient de température souhaité;
- 4) étanche avec capacités illimitées à la température et la pression souhaitée;
- 5) Suffisamment robuste pour supporter des pressions et des températures élevées pendant de longues périodes sans dommage, de sorte qu'aucun usinage ou traitement ne soit nécessaire après chaque essai expérimental.

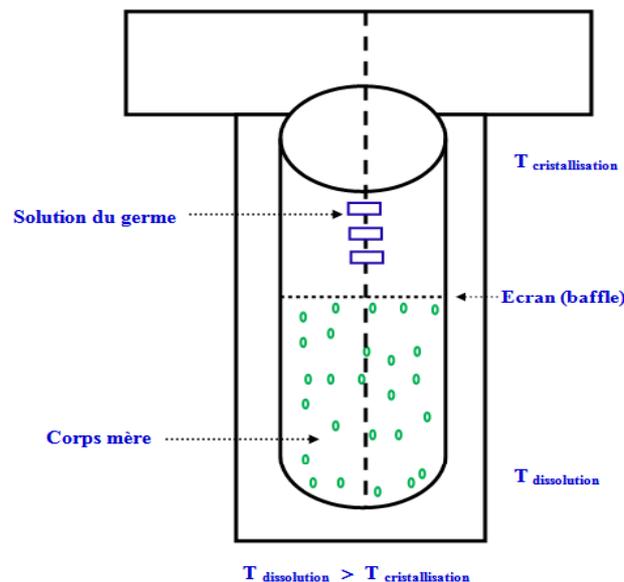


Schéma1 Principe de la croissance hydrothermale des mono cristaux

II.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Dans son principe, la diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse basée sur l'interaction élastique entre les photons incidents et les atomes qui se situent dans le réseau cristallin. La méthode générale consiste à faire diffracter l'échantillon avec un faisceau incident de photons monochromatiques et à analyser la position, l'intensité et l'élargissement des pics de diffraction selon l'orientation dans l'espace. En plus d'être sans effet destructeurs, cette technique permet d'accéder à des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structurels notamment la taille moyenne des cristallites et la cristallinité. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X représente l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné [8].

Un diffractogramme est constitué d'un ensemble de raies dont chacune correspond à une famille unique de plans réticulaires (hkl) et à un angle d'incidence θ vérifiant la loi de Bragg.

$$2d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n \times \lambda \quad (\text{II.1})$$

Où d_{hkl} est la distance inter plan, θ_{hkl} est l'angle entre le plan (hkl) et le faisceau incident (et réfracté), λ est la longueur d'onde du rayonnement X. n est l'ordre d'interférence (Figure II.3).

II.2. 4.1 Balayage $\theta - 2\theta$ (Figure II.3)

Lorsqu'on expose un atome à un rayonnement électromagnétique, les électrons de l'atome peuvent diffuser élastiquement le rayonnement incident. L'action des électrons d'un seul atome est faible. Cependant, la diffusion engendrée par un ensemble d'atomes entraîne une interférence des ondes diffusées par chaque atome. Lorsque les atomes sont agencés en formant des plans périodiques, le rayonnement incident est diffusé de manière cohérente et permet d'obtenir de l'interférence constructive seulement pour certains angles. La position de ceux-ci dépend de la structure cristalline du matériau et de la longueur d'onde de la radiation selon la condition de Bragg (II.1).

En faisant un balayage des angles d'incidence possibles, θ , et en connaissant la longueur d'onde des rayons-x utilisés, la position des pics d'intensité observés permet, avec la condition de Bragg (II.1), de déterminer le paramètre de maille hors plan, c , de la structure atomique des couches déposées si celles-ci sont orientées dans la direction (001) (Figure II.4). Un balayage θ - 2θ permet également d'identifier les phases de la structure cristalline des échantillons crus et de vérifier la présence de phases parasites dans les couches minces. En effet, les pics observés sont la signature des phases présentes dans l'échantillon.

Une lecture très attentive d'un diffractogramme permet d'accéder aux caractéristiques, citées ci-dessus, du matériau. De ce fait, on peut atteindre:

- 1) la position des raies d'où l'identification des phases cristallines et le calcul des paramètres de mailles;
- 2) la forme des raies qui permet l'accès à des informations sur la taille des cristallites;
- 3) l'intensité relative qui permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

La caractérisation X des matériaux, dans le cadre de notre étude, a été réalisée par un diffractomètre de type BRUKER (modèle D8)

L'échantillon est soumis à un faisceau de rayon X monochromatique ayant une longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5418 \text{ \AA}$, produit par une anti cathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés par une tension de 45 kV, émis par un filament en tungstène. Le diffractomètre est équipé de fentes de Soller à l'avant du porte échantillon, tournant avec un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires, de façon à obtenir le maximum de plans susceptibles de diffracter. Un monochromateur arrière permet d'éliminer les radiations K_{β} du cuivre ainsi que les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon.

Le diffractomètre est couplé à un micro-ordinateur utilisant le logiciel Diffract-Plus basé sur des fichiers JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) [9]. Ce dernier permet de déterminer les positions angulaires avec précision ainsi que les largeurs à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum, FWHM) pour chaque raie. De plus, il offre un grand nombre de fonctionnalités pour le traitement graphique des spectres enregistrés.

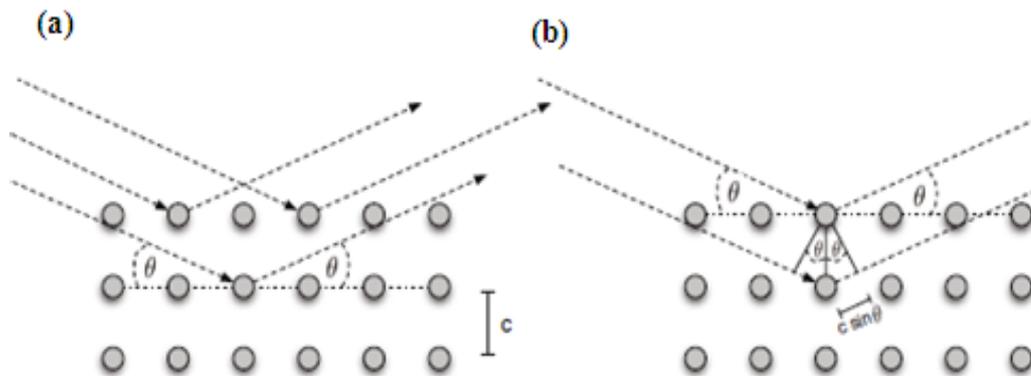


Figure II.3 Configuration de mesure de DRX. (a) plans d'atomes vue du côté avec une orientation (001). (b) : illustration de la loi de Bragg

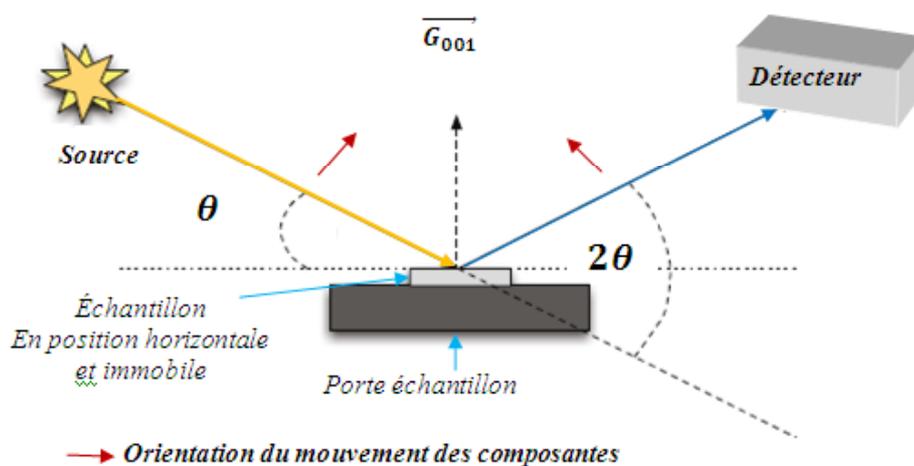


Figure II.4 Représentation schématique du système de mesure DRX en mode $(\theta - 2\theta)$. [10]

II.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon [11].

Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un ensemble de lentilles "condenseur" focalise sur un diaphragme. Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (<15 à 200 \AA). Des bobines de déflexion permettent de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon (Figure II. 5).

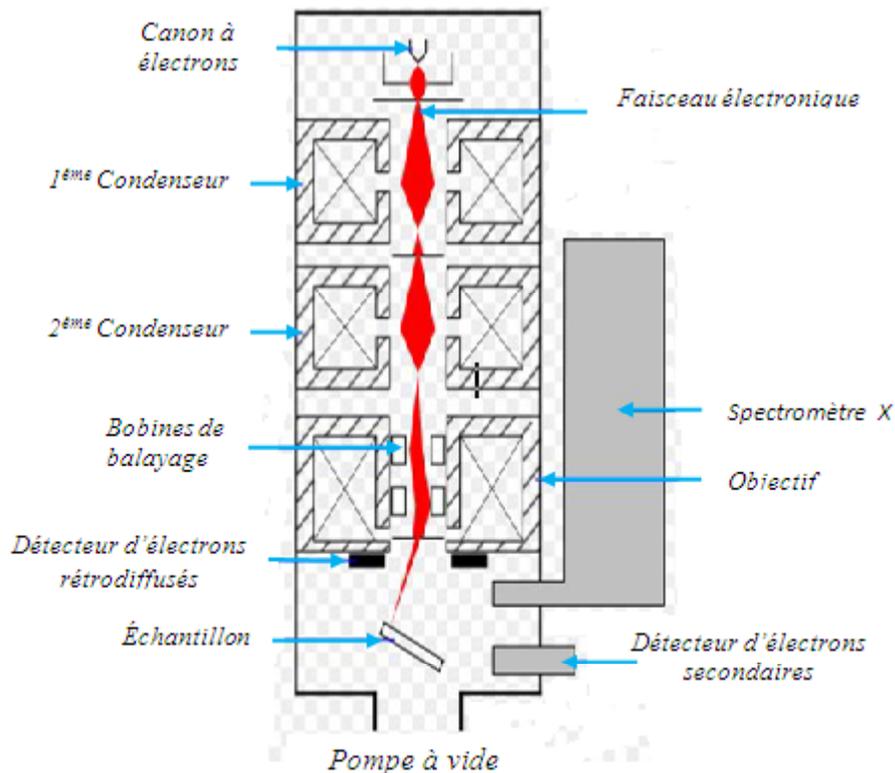


Figure II.5 Représentation simplifiée d'un microscope électronique à balayage (MEB)
[12]

➤ Analyse en électron secondaire

• Le détecteur d'électrons secondaires

La détection des électrons secondaires utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant: le photomultiplicateur. Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10KV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de diodes. Le gain de ce détecteur est de l'ordre de 10^6 .

- *Le détecteur d'électrons rétrodiffusés*

Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est constitué de diodes en silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ($A = B$). Cela permet deux modes de fonctionnement:

- $A + B$: **mode de composition**; les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.
- $A - B$: **mode topographique**; les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.

II.2.5.1 Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X

Cette technique est utilisée pour détecter la présence des particules constituant le matériau et toutes impuretés ou particules existants dans l'environnement de dépôt du matériau, à la suite de la microscopie électronique en balayage. Lorsque les particules sont bombardées par les électrons du microscope, celles-ci réémettent, entre autres, des rayons X (ce phénomène est appelé fluorescence X). Les énergies de réémission des rayons X sont spécifiques des éléments chimiques présents dans la matière, donc le spectre des rayons X émis par la particule est spécifique de sa composition. Cette technique permet donc d'identifier au sein de l'échantillon la nature des éléments présents. De plus, la composition chimique du matériau étudié peut être déterminée de manière semi-quantitative.

II.2.6 Spectrophotométrie UV-Visible [13]

La spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet et du visible couvre le domaine spectral allant du proche ultraviolet au visible. Cependant, la plupart des spectromètres commerciaux couvrent le domaine allant de 185 à 900 nm et certains peuvent aller jusqu'à 1100 nm. Un spectrophotomètre mesure la réponse spectrale d'un échantillon illuminé par une source monochromatique. Le principe de la réflexion diffuse repose sur la réflexion, la dispersion et la transmission par le matériau (échantillon) de la lumière incidente. La lumière diffuse réfléchie et dispersée est ensuite collectée par un accessoire qui la dirige vers un détecteur.

L'absorbance des composés chimiques dans le domaine UV-visible est associée à des transitions entre les niveaux d'énergie électronique. Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. Selon le diagramme d'orbitales moléculaires, les transitions prévisibles sont présentées dans la Figure II.6.

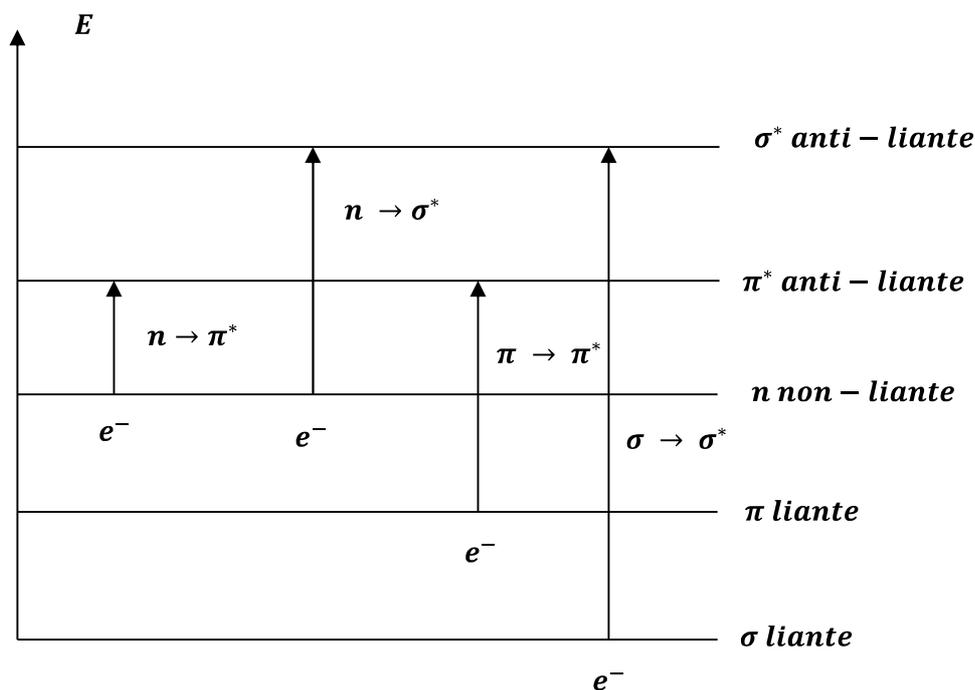


Figure II. 6 Diagrammes d'orbitales moléculaires et transitions électroniques

Ainsi, un spectre UV-Visible présente le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde λ (nm). La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde (λ_{max}) et son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{max} selon la loi de Lambert-Beer):

$$(A = \epsilon lc)$$

Où l est le parcours ou trajet optique (correspond à la largeur de la cellule) et C , la concentration en solution de l'espèce absorbante. La valeur de ϵ peut renseigner si la transition est permise ou interdite.

II.2.7 Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique X, est une technique de spectrométrie photoélectronique qui suppose la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayons X. Il s'agit en fait, d'analyser en énergie cinétique les électrons photo-émis lors de l'irradiation par un faisceau mono-énergétique de photons X [14]. Les électrons des couches de cœur (K, L, M) ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ peuvent être extraits. Ainsi, le spectre des

énergies de liaisons (E_L) des électrons de cœur est spécifique pour un atome. Par conséquent, on peut identifier cet atome et le doser dans un composé donné. Il faut noter que tous les atomes possédant des électrons de cœur sont détectables hormis H et He .

La Figure II. 7 présente un schéma illustrant le principe de mesures XPS :

$$E_L = h\nu - E_{cinétique}$$

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons des couches internes (cœur) dont l'émission donne des pics XPS qui caractérisent essentiellement la nature des atomes. Le degré d'oxydation de l'atome, par exemple, est extrait des déplacements des pics XPS correspondant à la variation d'énergie entre les couches de valences.

L'analyse de nos échantillons a été réalisée en utilisant un spectromètre K Alpha (Thermo Fisher Scientific). Il est équipé d'une source de rayons X (anode recouverte d'aluminium ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$; taille du spot = $400 \mu\text{m}$)). La compensation de charge est réalisée à l'aide d'un pistolet à eau. L'énergie de passage fixée à 40 et 200 eV.

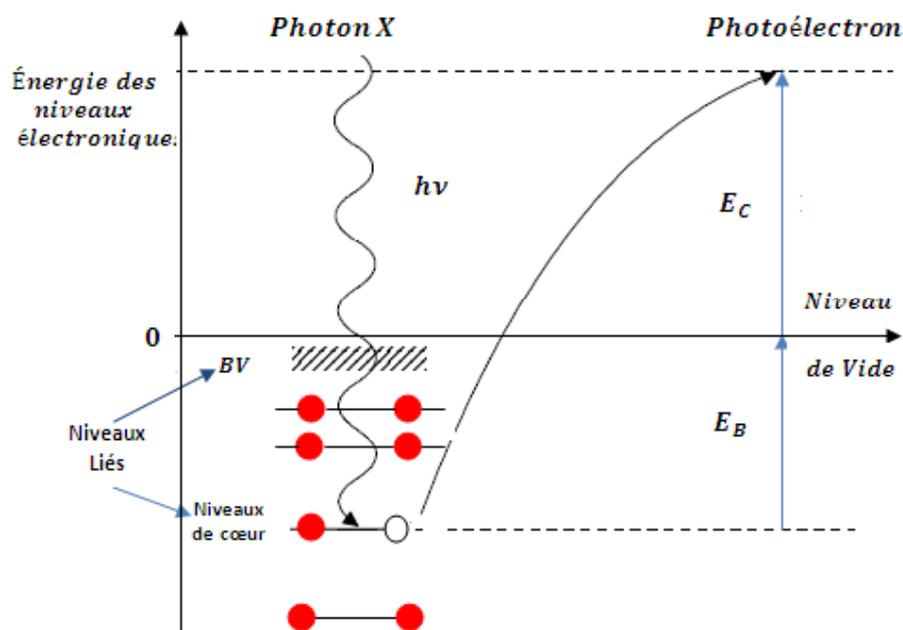


Figure II. 7 Diagramme énergétique de la photo émission

Références Bibliographiques

- [1] S. Djokic "Electrodeposition and Surface Finishing Fundamentals and Applications"
Springer Science and Business Media New York (2014)
- [2] F.Nasirpouri "Electrodeposition of Nanostructured Materials" Springer International Publishing Switzerland (2017)
- [3] G. Staikov «Electrocrystallization in Nanotechnology » Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2007)
- [4] A.E. Rakhshani and H. A. Ramazaniyan Phys. Stat. Sol. (a) 172, 379 (1999).
- [5] K.Byrappa and Masahinoyoshimura; Handbook of Hydrothermal Technology a Technology for Crystal Growth and Materials Processing; Park Ridge, New Jersey, U.S.A (2001).
- [6] J. Wang "Analytical electrochemistry" J. Wiley & Sons, Inc. (2006)
- [7] A. J. Bard, L. R. Faulkner "Electrochemical methods Fundamentals and applications" J. Wiley & Sons. Inc 2nd ed.(2001)
- [8] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction, Second ed.* Wiley, New York, (1978).
- [9] Powder Diffraction File PDF data base sets. JCPDS, International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A., U.S.A. (1994).
- [10] L. Olivier Thèse Doctorat U. Sherbrooke, Quebec- Canada (2014)
- [11] H. J. R., Paqueton ; Microscopie électronique à balayage (Principe et équipement).
Techniques de l'ingénieur, (2006). P865
- [12] J. Faerber, Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique, ICPMS, Strasbourg, (2004).
- [13] J.Räty, K.E.Peiponen, T.Asakura "Series: Springer Series in Optical Sciences 92" Publisher: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Year: (2004)
- [14] H. R. Verma « Atomic and nuclear analytical methods" Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).

Chapitre III

Elaboration des oxydes de
cuivre Cu_xO_y

III.1 Introduction

Les oxydes de cuivre existent sous trois formes, principalement la cuprite (oxyde cuivreux (Cu_2O)[1], la paramélaconite (Cu_4O_3)[2] et la ténorite (oxyde cuivrique (CuO)[3]. Ils sont fascinants en raison de leurs propriétés physiques remarquables et plusieurs applications importantes ont déjà été trouvées pour ces matériaux, allant des dispositifs optiques aux systèmes à haute conductivité thermique[4]. A cet effet, un état des connaissances assez exhaustif est présenté dans le premier chapitre.

Parmi les différentes stratégies développées pour produire des cristaux de Cu_2O , de type dendrite, l'électrodéposition est considérée comme la plus appropriée. Cette technique donne en effet, la possibilité de contrôler la morphologie, la stœchiométrie, la structure cristalline, l'orientation cristallographique des noyaux en ajustant les paramètres de l'électrodéposition tels que la composition du bain d'électrolyse, le pH et le potentiel de dépôt. De nombreux électrolytes ont été utilisés pour le dépôt de Cu_2O . On peut citer le citrate de cuivre [5,6], le lactate de cuivre[7,8], l'acétate de cuivre[9] et le tartrate de cuivre[10]. Pour induire la croissance dendritique, plusieurs auteurs [11-14] ont choisi une solution tampon à base d'acétate de cuivre.

Il s'agit, dans ce chapitre de décrire l'étude expérimentale et la caractérisation des oxydes de cuivre élaborés par voie électrochimique à partir d'un bain d'électrolyse à base d'acétate de cuivre(II). Cependant, la stabilité de ces ions en solution dépend fortement du *pH* de la solution ce qui impose, au préalable, une étude thermodynamique du bain d'électrolyse pour mieux appréhender les différentes réactions susceptibles de se produire lors du déroulement du processus d'électrodéposition.

III.2 Structure des acétates de cuivre neutre

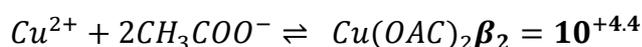
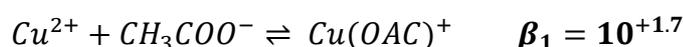
L'acétate de cuivre neutre (acétate de cuivre monohydraté) présente, à l'état solide, une structure bi-nucléaire dans laquelle les atomes de cuivre sont liés par paire à 4 groupes acétate avec 2 molécules d'eau en position terminale [15]. Les deux atomes de cuivre sont distants de 2.64 \AA . Cette distance est légèrement plus grande que celle présente dans le cuivre métallique (2.56 \AA). Dans cette structure, les deux groupes acétate bidentés sont pontant et assurent une structure coplanaire. La maille élémentaire contient 4 molécules de $Cu_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ avec une symétrie monoclinique (groupe spatial $C2/C$; $a =$

13.16Å° ; $b = 8.56$; $c = 13.86Å°$; $\beta = 117°$ [16]. Les propriétés et le comportement supramoléculaire des carboxylates de cuivre (II) ont fait l'objet de nombreuses études suite à la caractérisation de J. N. van Niekerk et al [15]. De plus, l'acétate de cuivre monohydraté est largement utilisé comme précurseur pour la préparation des dépôts de cuivre et ses oxydes (Cu_2O , Cu_4O_3 et CuO) [4,17]. C'est justement dans un bain acétate (Tableau III.1) que nous les avons préparés. Le dépôt électrochimique en milieu aqueux est possible à partir de solutions d'électrolytes contenant les cations métalliques. Par conséquent, un diagramme de spéciation est établi pour mettre en évidence les domaines de prédominance des espèces.

Sels	Concentration ($mol. L^{-1}$)
$Cu (CH_3(COO))_2 \cdot H_2O$	0.03, 0.05 et 0.1
$Na (CH_3(COO))$	0.1

Tableau III.1 Composition du bain d'électrolyse

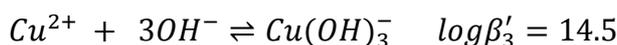
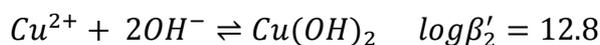
III.2.1 Complexes du cuivre en milieu acétate



où

$$\beta_1 = \frac{[Cu(OAC)]^+}{[Cu^{2+}][CH_3COO^-]}, \quad \beta_2 = \frac{[Cu(OAC)_2]}{[Cu^{2+}][CH_3COO^-]^2}, \quad \beta_3 = \frac{[Cu(OAC)_3]^-}{[Cu^{2+}][CH_3COO^-]^3}, \quad \beta_4 = \frac{[Cu(OAC)_4]^{2-}}{[Cu^{2+}][CH_3COO^-]^4}$$

III.2.2 Complexe de cuivre hydroxylé



Où

$$\beta'_1 = \frac{[Cu(OH)]^+}{[Cu^{2+}][OH^-]}, \quad \beta'_2 = \frac{[Cu(OH)_2]}{[Cu^{2+}][OH^-]^2}, \quad \beta'_3 = \frac{[Cu(OH)_3]^-}{[Cu^{2+}][OH^-]^3}, \quad \beta'_4 = \frac{[Cu(OH)_4]^{2-}}{[Cu^{2+}][OH^-]^4}$$

La conservation de masse est établie selon:

$$\begin{aligned}
[Cu^{2+}]_{tot} = & [Cu^{2+}] + \beta_1[Cu^{2+}][OAc] + \beta_2[Cu^{2+}][OAc]^2 + \beta_3[Cu^{2+}][OAc]^3 \\
& + \beta_4[Cu^{2+}][OAc]^4 + \beta'_1[Cu^{2+}][OH^-] + \beta'_2[Cu^{2+}][OH^-]^2 \\
& + \beta'_3[Cu^{2+}][OH^-]^3 + \beta'_4[Cu^{2+}][OH^-]^4
\end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned}
[Cu^{2+}]_{tot} = & [Cu^{2+}] + (1 + \beta_1[OAc] + \beta_2[OAc]^2 + \beta_3[OAc]^3 + \beta_4[OAc]^4 + \beta'_1[OH^-] \\
& + \beta'_2[OH^-]^2 + \beta'_3[OH^-]^3 + \beta'_4[OH^-]^4)
\end{aligned}$$

et

$$[Cu^{2+}]_{libre} = \frac{[Cu^{2+}]_{tot}}{(1 + \beta_1[OAc] + \beta_2[OAc]^2 + \beta_3[OAc]^3 + \beta_4[OAc]^4 + \beta'_1[OH^-] + \beta'_2[OH^-]^2 + \beta'_3[OH^-]^3 + \beta'_4[OH^-]^4)}$$

$$[Cu(OAc)]^+ = \beta_1[Cu^{2+}][CH_3COO^-]$$

$$[Cu(OAc)_2] = \beta_2[Cu^{2+}][CH_3COO^-]^2$$

$$[Cu(OAc)_3]^- = \beta_3[Cu^{2+}][CH_3COO^-]^3$$

$$[Cu(OAc)_4]^{2-} = \beta_4[Cu^{2+}][CH_3COO^-]^4$$

$$[Cu(OH)]^+ = \beta'_1[Cu^{2+}][OH^-]$$

$$Cu(OH)_2 = \beta'_2[Cu^{2+}][OH^-]^2$$

$$Cu(OH)_3^- = \beta'_3[Cu^{2+}][OH^-]^3$$

$$Cu(OH)_4^{2-} = \beta'_4[Cu^{2+}][OH^-]^4$$

III.2.3 Spéciation du cuivre dans le milieu acétate faiblement acide

La Figure III.1 présente la distribution des complexes de cuivre(II) dans un bain acétate. On note que pour $p(OAc) < 0.5$, ($[OAc] > 3.16M$), il y a la coexistence des deux espèces $Cu(OAc)_4^{2-}$ et $Cu(OAc)_3^-$. L'ion $Cu(OAc)_4^{2-}$ est majoritaire par rapport à $Cu(OAc)_3^-$. Lorsque $p(OAc) > 0.5$, ($[OAc] < 3.16M$), on remarque la coexistence des

espèces $Cu(OAC)_3^-$, $Cu(OAC)_2$, $Cu(OAC)^+$ et Cu^{2+} avec différentes proportions. L'espèce Cu^{2+} devient prédominante dans le bain lorsque $p(OAC)$ augmente.

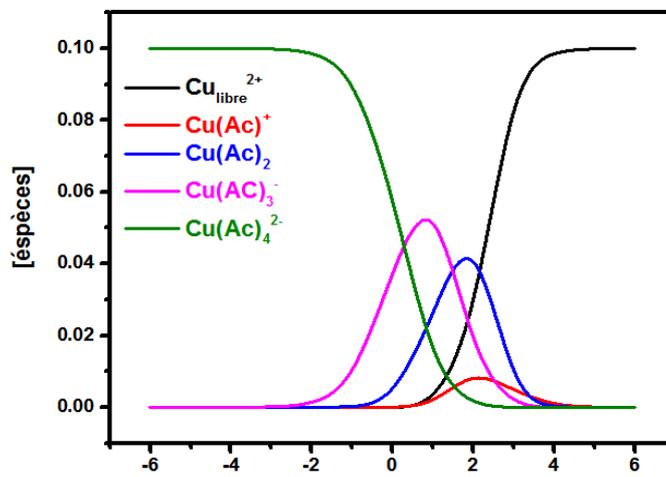


Figure III.1 Distribution des complexes de cuivre dans le bain acétate

La Figure III.2 présente la distribution des complexes de cuivre(II) dans le bain acétate en fonction du pH. On note que pour $pH < 6$, il y a coexistence de $Cu(OAC)_4^{2-}$ et $Cu(OAC)_3^-$ tandis que pour $pH > 6$, on observe la coexistence des espèces $Cu(OAC)_3^-$.

$Cu(OAC)_2$, $Cu(OAC)^+$, Cu^{2+} avec une forte présence des hydroxydes de cuivre tels que $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_4^{2-}$, $Cu(OH)_3^-$ et $Cu(OH)_4^{2-}$. Lorsque le pH de la solution augmente, $Cu(OH)_2$ devient prédominant. A partir de ce diagramme, on peut constater que pour $pH < 6$, il ya prédominance des complexes d'acétate et au-delà, ce sont les hydroxydes de cuivre qui prédominent.

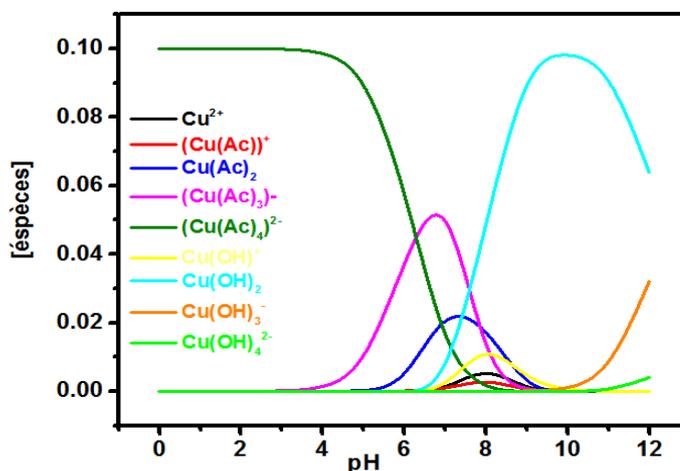


Figure III. 2 Distribution des complexes de cuivre dans un bain acétate

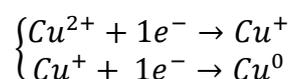
Les ligands acétate interviennent dans le maintien des ions Cu^+ en solution[15]empêchant ainsi la précipitation de $Cu(OH)_2$ en présence des ions Cu^{2+} [16].Le ligand acetato peut être substitué par (OH^-) pour former les hydroxydes de cuivre qui, après déshydratation entrainera la formation des différents oxydes de cuivre ou bien la création du *système binaire cuivre- oxygène*.

L'exposé ci-dessus a mis en exergue la nature des espèces électroactives présentes dans le bain et leur domaine de prédominance. Partant du diagramme E-pH présenté dans le chapitre premier, consacré à la description de l'aspect bibliographique sur la question, il est opportun de proposer un diagramme potentiel-pH qui intégrerait les différentes espèces de cuivre mise en évidence à la suite de l'étude thermodynamique. Compte tenu des résultats de cette étude, nous avons choisi le pH du bain d'électrolyse pour l'élaboration des oxydes de cuivre, en l'occurrence $pH = 5.8$

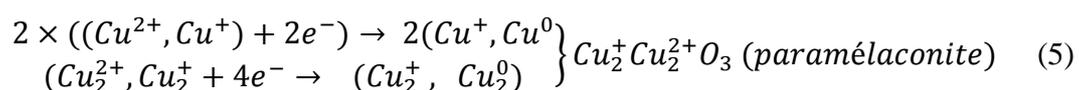
III.3 Electrodeposition du système cuivre-oxygène

III.3.1 Influence de la concentration en ion Cu^{2+}

L'influence des ions Cu^{2+} a été étudiée pour trois concentrations différentes (0,03, 0,05 et 0,1 $mol.L^{-1}$). La figure III.3a présente le voltammogramme cyclique de l'oxydoréduction du cuivre sur un substrat *ITO* en contact d'un bain acétate à $C = 0.03 mol.L^{-1}$. Lors du balayage aller, en direction cathodique, on observe l'apparition d'un courant cathodique à partir de $-0.1V/Ag/AgCl$ correspondant au dépôt de Cu_2O . On observe ensuite un pic, large, attribué à la réduction de Cu^{2+} en Cu^+ puis Cu^+ en Cu^0 . Autrement dit, le dépôt de la paramélaconite (Cu_4O_3) selon :



Ou bien



Lors du balayage retour, on observe deux «crossovers» qui caractérisent la formation de deux nouvelles phases. Le premier correspond à la formation de la phase Cu_4O_3 qui recouvre la couche de Cu_2O et le second est attribué à la formation d'une autre phase, Cu^0 , sur la couche de Cu_4O_3 . Le pic qui apparaît à $-0.13 V$ est attribué au dépôt de $Cu - OH_{ads}$ qui se dépose

probablement sous forme d'îlots selon le modèle de Volmer Weber 3D[18] et ne recouvre donc pas toute la surface de Cu^0 (insert de la Figure III.3a'). La réaction électrochimique conduisant à OH_{ads}^- peut s'écrire [19]:



La formation de la couche $Cu - OH_{ads}$ évolue ensuite vers $Cu(OH)_2$ en présence de OH^- . La formation d'une couche duplex $CuO/Cu(OH)_2$ a également été rapportée par certains auteurs lors de l'examen des voltammogrammes obtenus sur des électrodes de *Pt* et *Cu* en contact d'une solution électrolytique [20,21]. Le schéma 1 (insert de la Figure III.3a') illustre les étapes de formation des oxydes de cuivre.

Dans la partie anodique du voltammogramme (Figure III.3a), on note la formation de deux pics: le premier correspond à l'oxydation de (Cu_2O) et de la paramélaconite (Cu_4O_3) (dissolution des deux phases). Le second correspond à la dissolution de la couche duplex $CuO - Cu(OH)_2$. De plus, l'observation in situ révèle l'apparition d'une couleur bleu pâle mettant en évidence la présence de $Cu(OH)_2$. Les voltammogrammes enregistrés, pour les concentrations de 0,05 et 0,1 $mol L^{-1}$, (Figure III. 3(b et c)) présentent pratiquement le même comportement cathodique. Lors du balayage aller, des courants cathodiques apparaissent, ils sont attribués au dépôt de Cu_2O , Cu_4O_3 et Cu^0 . Lors du balayage retour, (dans la partie cathodique des voltammogrammes) on note la présence des pics de réduction à $-0.05V$, qui peuvent être attribués à $Cu - OH_{ads}$. Dans la portion anodique, on note un épaulement à 0.25 V correspondant à la dissolution de Cu_2O . A 0.63 V, on observe le pic correspondant à la dissolution de Cu_4O_3 suivi de deux épaulements à 0.89 V et 1.0 V attribués respectivement à la dissolution de CuO et $Cu(OH)_2$.

Il est intéressant de noter que le courant d'électrolyse et la position du pic de $Cu - OH_{ads}$ sont affectés par la concentration de Cu^{2+} . Le courant d'électrolyse augmente avec la concentration et la position du pic de $Cu - OH_{ads}$ passe de -0,13 à -0,05V lorsque la concentration augmente de 0,03 à 0,1 $mol.L^{-1}$. Ce décalage du potentiel a pour origine le phénomène d'adsorption sur lequel on reviendra lors de l'étude morphologique qui sera développée un peu plus loin.

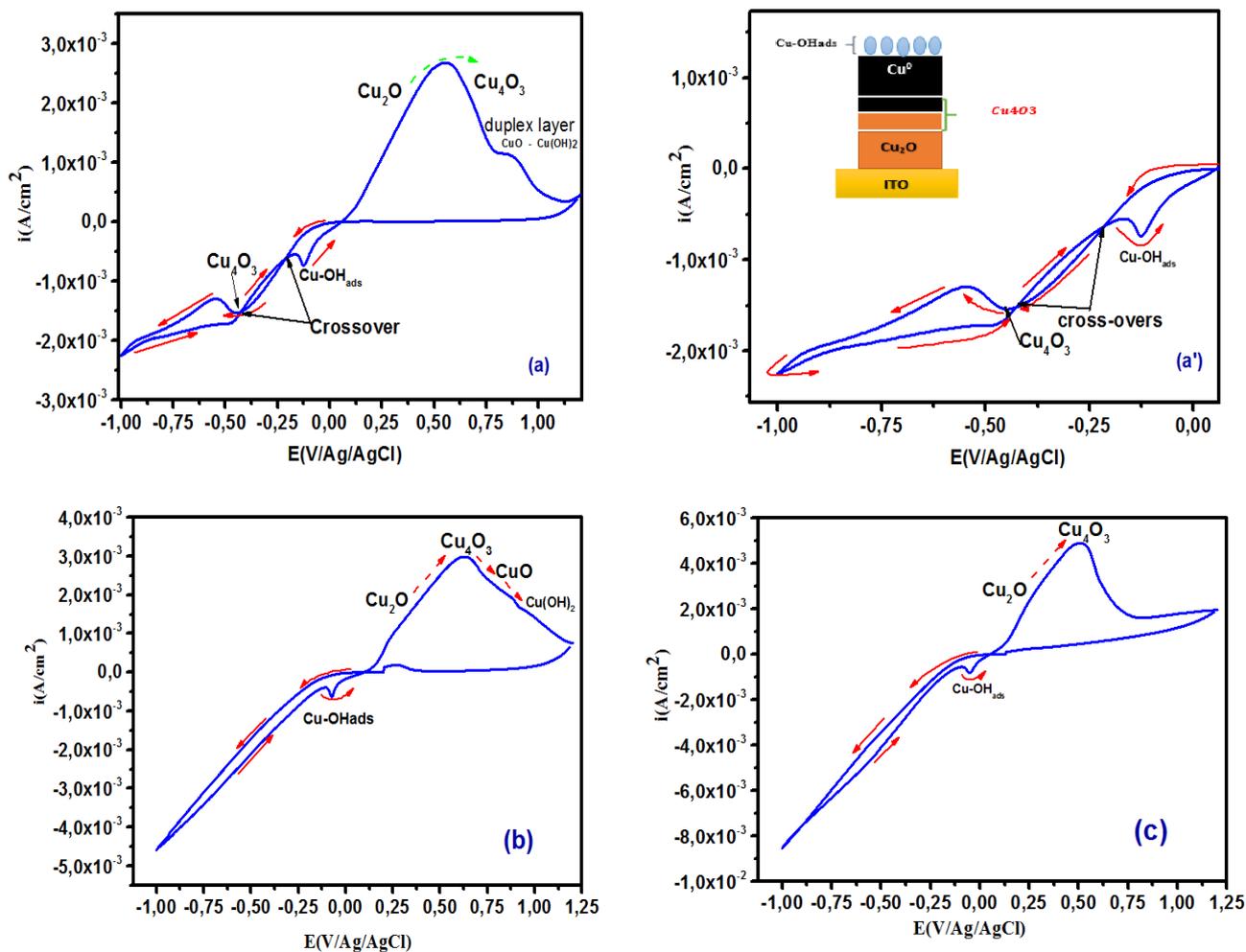


Figure III.3 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat ITO dans un bain acétate ($Cu(CH_3COO)_2, H_2O (x mol.L^{-1}) + CH_3COONa(10^{-1} mol.L^{-1})$) (a) : $x = 0.03 mol.L^{-1}$; (b) : $x = 0.05 mol.L^{-1}$; (c) : $x = 0.1 mol.L^{-1}$; $v_b = 10 mV.s^{-1}$

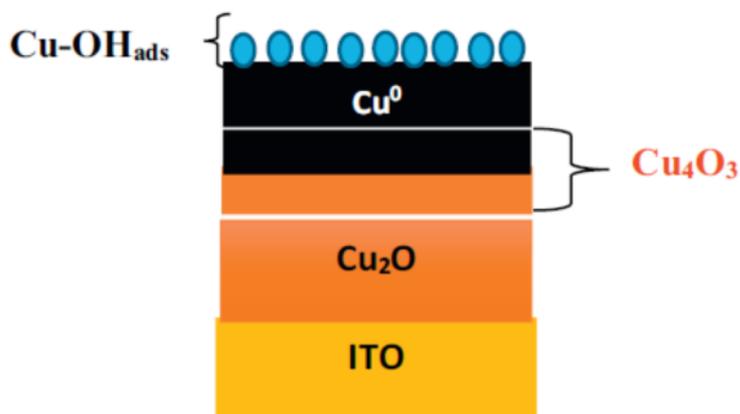


Schéma III.1 Illustration des étapes de formation des oxydes de cuivre.

III.3.2 Étude chrono-ampérométrique et mécanisme de nucléation des films de Cu_2O

III.3.2.1 Étude chrono-ampérométrique

Dans les paragraphes suivant, nous décrivons le processus de nucléation lors de l'électrodéposition de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) dans un bain acétate contenant respectivement: 0.03, 0.05 et 0.1 $mol.L^{-1}$ en ions cuivre en fonction du potentiel appliqué ($-0.16V, -0.17V, -0.18V$ et $-0.19V$). Le choix de ces potentiels est dicté par le fait que le processus de nucléation et la croissance des films de Cu_2O peuvent très probablement se produire dans cette plage, qui correspond au domaine de potentiel du premier pic cathodique. De plus, une gamme similaire de potentiels de dépôt a été rapportée dans des conditions pratiquement identiques pour former des films de Cu_2O . Les potentiels de dépôt ont été contrôlés dans la plage de $-0,1V$ à $-0,2V/Ag/AgCl$ [12, 22-23].

La figure III.4 présente les transitoires de courant enregistrées pour différents potentiels. On note, sur cette figure, que les transitoires de courant présentent une même allure. Deux zones liées à des phénomènes physiques différents peuvent être clairement distinguées. Ainsi, la première zone (*domaine* : $t < t_{max}$) où la chute de la densité de courant correspond à la décharge de la double couche et la formation des premiers germes. Dans la seconde zone (*domaine* $t_{max} > t$), on note une diminution du courant, ce qui caractérise l'étape de croissance des germes [24].

Au-delà, l'augmentation du temps de dépôt conduit à la stabilisation de la densité du courant, qui atteint environ $-10 mA.cm^{-2}$. Il est intéressant de noter qu'à court terme, la diminution de la densité du courant indique que le système est sous contrôle de la diffusion selon l'équation de Cottrell (7):

$$i = \frac{nFD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (7)$$

où, i est la densité de courant; n le nombre d'électrons concernés; F la constante de Faraday; D est le coefficient de diffusion et C_0 est concentration des espèces Cu^{2+} dans le bain; t est le temps (sec). Pour une concentration en ions Cu^{2+} de $0,03mol.L^{-1}$ (Figure III.4a), la croissance des germes est plus importante aux potentiels appliqués de $-0,16V, -0,18V$ et $-0,19V$ comparativement à celle observée pour $-0,17V$ où le régime de diffusion est atteint plus rapidement.

Lorsqu'on augmente la concentration en ion Cu^{2+} à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure III.4b), la croissance des germes est plus importante à $-0,17 \text{ V}$, $-0,18 \text{ V}$ et $-0,19 \text{ V}$, comparée à celle des germes obtenus à $-0,16 \text{ V}$. Ainsi, à $-0,16 \text{ V}$, la croissance des germes n'est pas encore limitée par diffusion. Lorsque la concentration en Cu^{2+} est de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure III.4c), les transitoires de courant enregistrés à $-0,16$, $-0,17$ et $-0,18 \text{ V}$ présentent une même allure. En revanche, à $-0,19 \text{ V}$, on remarque que la croissance des films de Cu_2O est très faible (leur croissance est rapidement limitée par la diffusion).

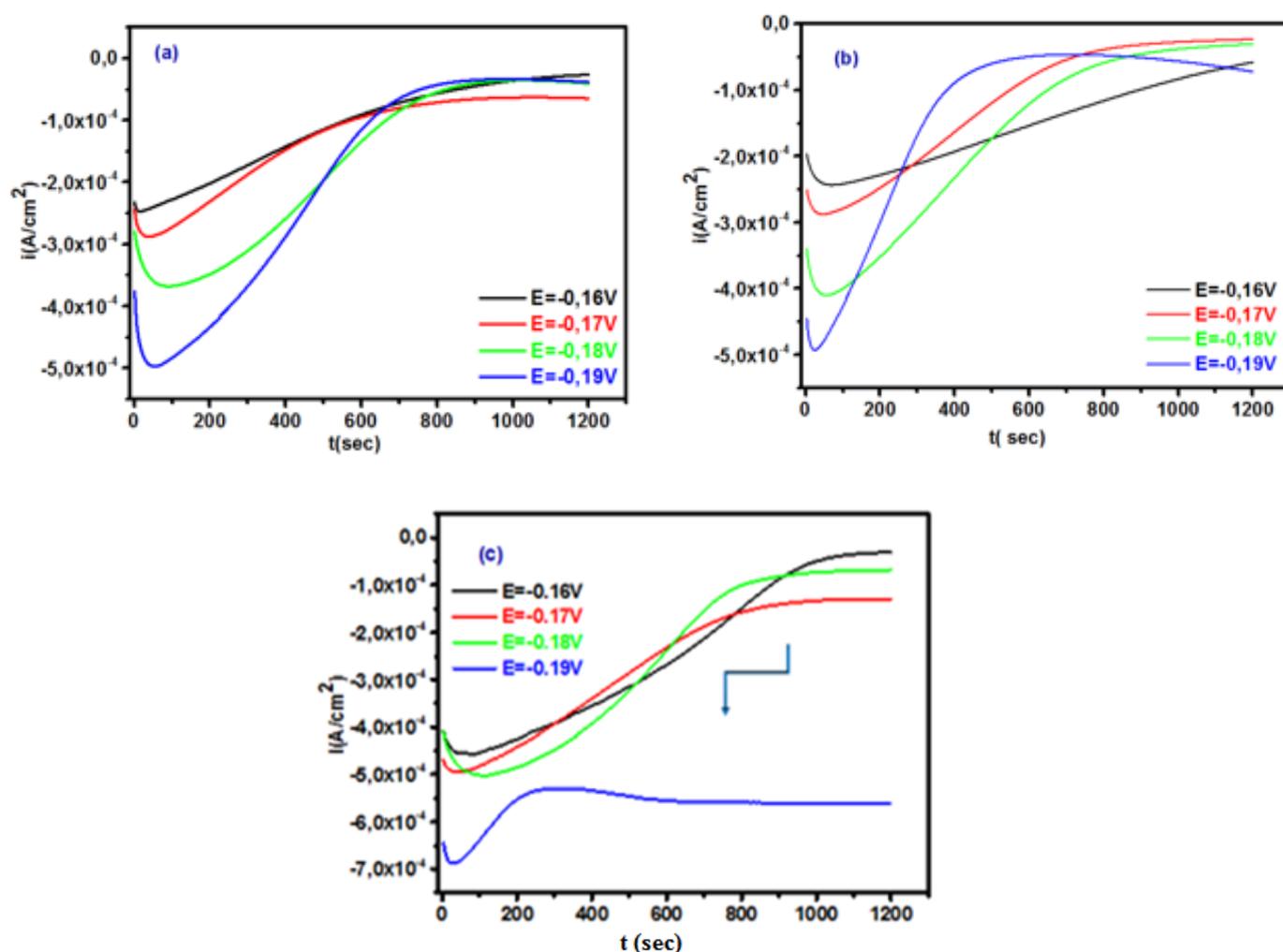


Figure III. 4 Transitoires de courant enregistrés pour les dépôts de Cu_2O sur ITO dans un bain acétate ($Cu(CH_3COO)_2, H_2O(x \text{ mol.L}^{-1}) + CH_3COONa(10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$) (a) : $x = 0.03 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) : $x = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) : $x = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$; pour différents potentiels appliqués

III.3.2.2 Mécanisme de nucléation des films de Cu_2O

Pour obtenir des informations sur la nucléation et le mécanisme de croissance des films de Cu_2O , les transitoires de courant présentées ci-dessus sont comparés au modèle théorique tridimensionnel de Scharifker et Hills [25].

La cinétique de nucléation et la croissance des premiers germes formés sur le substrat sont des étapes déterminantes pour les propriétés physico-chimiques et morphologiques des matériaux déposés par électrolyse.

Etant donné qu'il y a deux modes de nucléation: (i) instantanée, ce qui correspond à une croissance lente des germes sur un petit nombre de sites actifs, tous activés en même temps et (ii) progressive, ce qui correspond à une croissance rapide des germes sur de nombreux sites actifs, tous activés pendant le dépôt électrochimique. Les expressions de la nucléation instantanée et progressive sont données par les équations (8) et (9) respectivement.

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1.9542}{t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \right] \right\}^2 \quad (8)$$

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1.2254}{t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (9)$$

où i_{max} et t_{max} sont respectivement la densité de courant maximale et le temps correspondant à i_{max} .

La Figure III.5(a-c) compare les courbes expérimentales et les courbes théoriques non dimensionnelles du modèle Scharifker et Hills (3D) pour $C = 0,03, 0,05$ et $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ et pour différents potentiels. On peut noter que pour $t < t_{max}$, les courbes expérimentales suivent le modèle 3D instantané pendant le processus d'électrocristallisation. Pour des temps de réaction plus longs (au-delà de t_{max} ($t > t_{max}$)), les courbes expérimentales s'écartent du modèle et les données calculées s'éloignent des mécanismes instantanés. Les vraies raisons de l'écart par rapport au modèle ne sont pas clairement définies, il semble que la morphologie en dépend fortement. Grujicic et Pesic [26] suggère que la morphologie d'un nuclei est une explication plus probable pour ce type de déviation. Selon ces auteurs, les modèles de

nucléation sont établis pour une géométrie hémisphérique et tout écart par rapport à cette morphologie entraînera un écart par rapport au modèle.

Cet écart par rapport au modèle est attribué par ailleurs [27] à la croissance dendritique des noyaux de Cu_2O . Dans notre cas, la morphologie des noyaux est plus dendritique (comme nous le verrons plus loin), ainsi l'écart observé par rapport au modèle théorique est vraisemblablement lié à la géométrie des noyaux.

Une autre approche peut être envisagée pour caractériser le mode de nucléation de la première étape de l'électrocristallisation qui consiste en le tracé $i = f(t^{1/2})$ (Figure III.5(a₁-c₁)), selon l'équation suivante :

$$i(t) = nFC D^{3/2} N_0 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (10)$$

où N_0 est la densité des noyaux, M la masse molaire du dépôt et ρ la densité du dépôt. On constate de manière claire, qu'un bon degré de linéarité est obtenu à chaque potentiel et concentration en ions Cu^{2+} . Ce qui confirme que les noyaux se forment instantanément sur la surface de l'électrode au premier temps du dépôt.

D et N_0 peuvent être calculés à partir des valeurs de i_{max} et t_{max} relevés sur les courbes expérimentales enregistrées. Ainsi, pour le mode de nucléation instantanée, D et N_0 peuvent être estimés selon les équations (11) et (12) et les paramètres expérimentaux déduits de l'analyse des transitoires sont regroupés dans le Tableau III.2.

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(nFC)^2} \quad (11)$$

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{nFC}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (12)$$

où : N_0 : densité des germes, C : concentration des espèces Cu^{2+} , M : masse molaire du dépôt, ρ : densité du matériau (dépôt), n : nombre d'électrons échangé, F : constante de Faraday.

Les résultats présentés dans le Tableau III.2 indiquent, une variation systématique des paramètres D , N_0 , i_{max} et t_{max} des films de Cu_2O en variant le potentiel de dépôt et la concentration des ions Cu^{2+} . En augmentant le potentiel d'électrodéposition, la valeur

maximale de la densité de courant augmente considérablement. Notons également que pour $C = 0,03 \text{ mol. L}^{-1}$, N_0 diminue avec l'augmentation de la surtension de $-0,16 \text{ V}$ à $-0,18 \text{ V}$ et augmente légèrement de $-0,18$ à $-0,19 \text{ V}$. Dans la plupart des théories de nucléation électrochimique, on considère que les sites actifs sont des endroits physiques à la surface de l'électrode et leur nombre est instantanément fixé après l'application du potentiel [28,29]. De ce fait, la légère augmentation de N_0 peut être gouvernée par les phénomènes de surface et interface. Selon Rezaei et al. [30], des sites actifs peuvent "apparaître à l'interface et disparaître" de la surface de l'électrode en raison de certaines réactions électrochimiques parallèles indépendantes (oxydoréduction, phénomènes de transformation de surface à l'intérieur des couches déposées en (UPD), adsorption/désorption d'anions, molécules) pendant la formation du nuclei.

Il est également important de signaler que N_0 n'augmente pas lorsque la concentration passe de $0,03$ à $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$. En conséquence, le nombre de sites favorables est à peu près indépendant de la concentration. Ce comportement est typique de la nucléation instantanée, dans laquelle tous les nuclei sont formés sur tous les sites de croissance possibles en très peu de temps et leur croissance ultérieure est indépendante de la quantité d'espèces électroactives présentes dans la solution [31]. De plus, Scharifker et Hills suggèrent, dans l'analyse des transitoires pour une nucléation tridimensionnelle, qu'il faut que le produit $(i_m^2 \times t_m)$ reste constant, ou ne change pas de manière significative avec le potentiel appliqué. En ce qui nous concerne, les données expérimentales déduites de l'analyse des transitoires (Tableau III.2) ne remplissent pas ces conditions en raison de la présence du phénomène d'adsorption. En effet, ce phénomène a une forte influence sur le mécanisme de nucléation de Cu_2O et donc sur la variation de $(i_m^2 \times t_m)$ avec le potentiel appliqué.

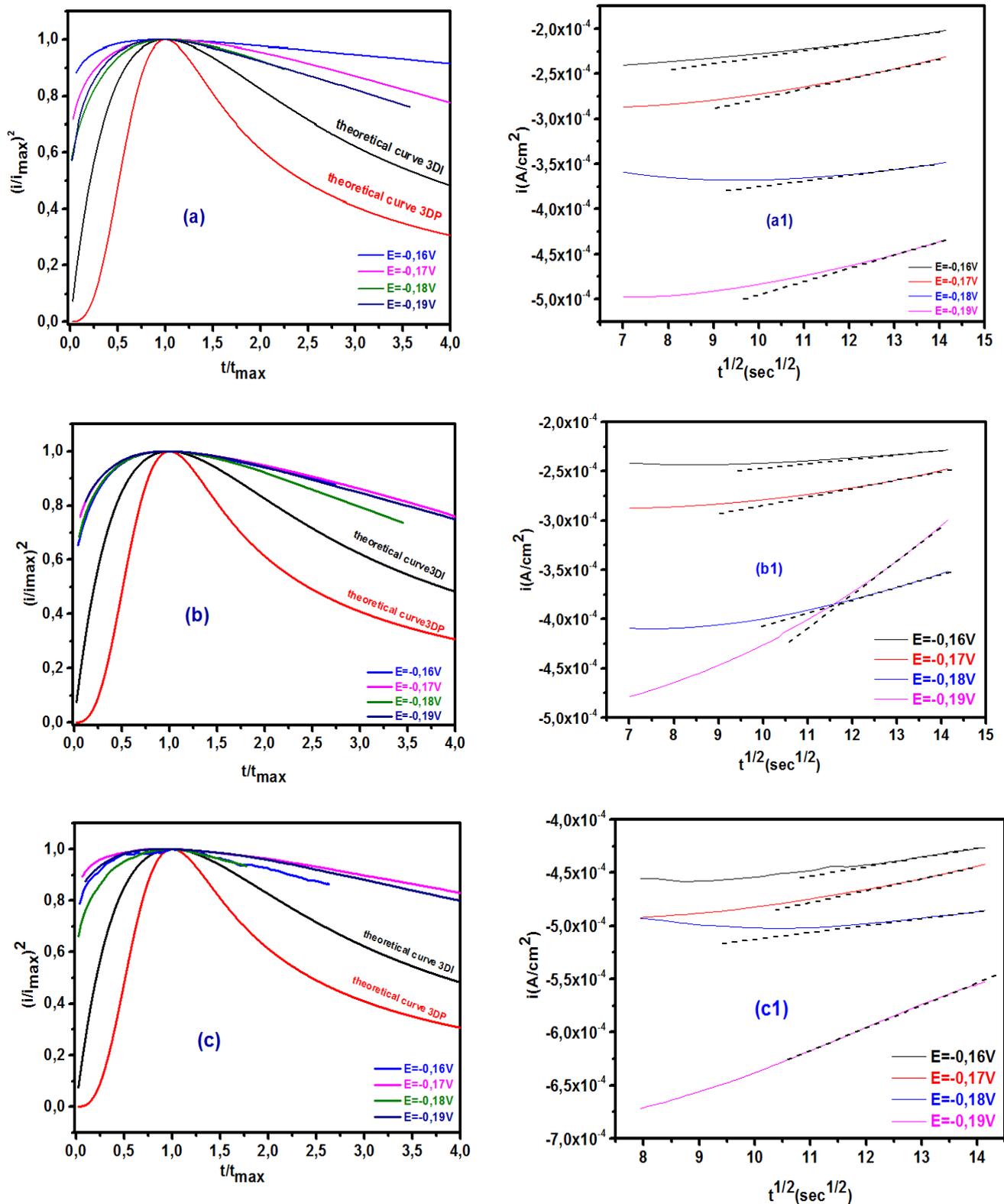


Figure III.5 (a,b,c) Tracé non dimensionnel $(i/i_{max})^2 = f(t/t_{max})$ des transitoires de courant des courbes (figure III.5 (a, b etc.)). (a1, b1, c1). $i = f(t^{1/2})$ Pour les étapes initiales de dépôt de Cu_2O sur ITO pour différents potentiels et à différentes concentrations.

C (mol.cm ⁻³)	C = 3 × 10 ⁻⁵ (mol.cm ⁻³)					C = 5 × 10 ⁻⁵ (mol.cm ⁻³)					C = 10 × 10 ⁻⁵ (mol.cm ⁻³)				
	-i _{max} (mA.cm ⁻²)	t _{max} (sec)	i _{max} ² × t _{max} ((mA.cm ⁻²) ² × sec)	D (cm ² .sec ⁻¹)	N ₀ (cm ⁻²)	-i _{max} (mA.cm ⁻²)	t _{max} (sec)	i _{max} ² × t _{max} ((mA.cm ⁻²) ² × sec)	D × 10 ⁺⁶ (cm ² sec ⁻¹)	N ₀ (cm ⁻²)	-i _{max} (mA.cm ⁻²)	t _{max} (sec)	i _{max} ² × t _{max} ((mA.cm ⁻²) ² × sec)	D (cm ² sec ⁻¹)	N ₀ (cm ⁻²)
E=-0.16V	0.247	16	0.976	7.14 E-7	2.77 E5	0.243	73	4.31	1.13	2.80 E4	0.458	76	15.942	1.05 E-6	2.05 E4
E=-0.17V	0.277	37	2.838	2.07 E-6	3.90 E4	0.287	48	3.953	3.63	1.67 E4	0.495	45	11.026	7.26 E-7	5.02 E4
E=-0.18V	0.368	89	12.052	8.82 E-6	3.81 E3	0.409	58	9.702	2.55	1.56 E4	0.502	113	28.476	1.87 E-6	7.74 E3
E=-0.19V	0.497	56	13.832	1.01 E-5	5.28 E3	0.492	25	6.051	1.59	5.82 E4	0.687	31	14.631	9.64 E-7	5.49 E4

Tableau III.2 Paramètres cinétiques calculés à partir du modèle de Scharifker et Hills

III.4 Étude morphologique

La Figure III.6 présente les images MEB du film de Cu_2O déposé sur ITO dans des solutions d'acétate de cuivre contenant différentes concentrations en ions Cu^{2+} (0.03, 0.05 et 0.1 $mol.L^{-1}$) en fonction du potentiel de dépôt. Ces images révèlent une influence nette tant de la concentration en ions Cu^{2+} dans le bain d'électrolyse que du potentiel de dépôt sur la morphologie des films de Cu_2O déposés.

On peut remarquer que pour $C = 0,03 mol.L^{-1}$, à $-0,16 V$ (Figure III.6a₁), la croissance latérale des dendrites de Cu_2O a lieu et la surface du substrat n'est pas totalement recouverte. Lorsque $C = 0,05 mol.L^{-1}$ (Figure III.6a₂), on observe une croissance latérale et verticale des dendrites de Cu_2O , les branches sont sensiblement plus longues et la surface n'est pas entièrement recouverte.

Dans le bain à 0,1 $mol.L^{-1}$ (Figure III.6a₃), la surface du substrat est totalement recouverte et la longueur des ramifications des dendrites diminue. Il est important de noter le changement de couleur du bleu au bleu pâle lors du passage de 0,03 à 0,05 $mol.L^{-1}$, qui peut être attribué à la présence de la phase $Cu(OH)_2$, comme le confirmera l'analyse par diffraction des rayons X.

Si on observe le film déposé à $-0,17 V$ à 0,03 $mol.L^{-1}$ (Figure III.6b₁), il faut distinguer que les dendrites ont une croissance verticale avec des ramifications très courtes car le processus est limité par diffusion. La surface du substrat est partiellement recouverte, alors que pour les concentrations plus élevées (0,05 et 0,1 $mol.L^{-1}$) (Figure III.6(b₂ et b₃)), les ramifications sont reliées entre elles et on note que la surface des substrats est totalement recouverte. De plus, des dendrites plus longues sont obtenues à des concentrations de 0,1 $mol.L^{-1}$. Une dendrite simple consiste en un tronc central d'environ 5 – 6 μm de longueur, qui est composé de sous-branches d'environ 1 – 2 μm . On note également l'apparition d'une couleur bleu pâle attribuée à la présence de la phase $Cu(OH)_2$. Pour le film déposé à $-0,18 V$ (Figure III.6 (c₁, c₂ et c₃)), de grandes structures dendritiques sont représentées. On remarque des branches et des troncs plus longs à 0,1 $mol.L^{-1}$ et on obtient une couverture superficielle plus faible à 0,03 $mol.L^{-1}$.

La morphologie des films déposés à $-0,19 V$ à 0,03 $mol.L^{-1}$, révèle une couverture presque totale de la surface avec une croissance dendritique latérale et verticale (Figure III.6 d1). De plus, le dépôt de $Cu(OH)_2$ sur le film déposé est également marqué. A 0,05 $mol.L^{-1}$ (Figure III.6d₂), on peut noter une croissance dendritique latérale et verticale avec un recouvrement total de la surface du substrat. Pour une concentration plus élevée en ions Cu^{2+} (0,1 $mol.L^{-1}$),

la ramification a presque disparu et le film exhibe une morphologie distincte, ce qui indique que la croissance du film dendritique de Cu_2O a été fortement influencée par le potentiel de dépôt et la concentration de ions Cu^{2+} simultanément. Le dépôt de $Cu(OH)_2$ sur le film de Cu_2O se fait sous forme d'îlot et la surface du substrat est totalement recouverte (Figure III.6d₃). Selon Zhao et al [23], une croissance plus abrupte des ramifications a été stabilisée à de plus faibles surtensions. Pour une surtension plus élevée (c.-à-d. un potentiel appliqué plus négatif), thermodynamiquement les branches ne peuvent pas être formées ou maintenues car elles peuvent se transformer en morphologies à facettes plus stables sur le plan énergétique par les processus de dissolution et de re-précipitation.

A la lumière des résultats préliminaires présentés ci-dessus, nous pouvons suggérer qu'un potentiel appliqué de $-0,18 V$ représente un potentiel de dépôt idéal pour la formation d'un film de Cu_2O dendritique et pour le recouvrement total de la surface.

La Figure III.7 illustre les morphologies des sections transversales des films de Cu_2O déposés à différentes concentrations de Cu^{2+} ($0,03, 0,5$ et $0,1 mol.L^{-1}$) pour trois potentiels de dépôt ($-0,16 V, -0,18 V$ et $-0,19 V$). On peut remarquer que le dépôt présente une forme pyramidale-triangulaire avec différentes épaisseurs en fonction de la concentration et du potentiel appliqué. L'épaisseur moyenne du film reste inférieure à $3 \mu m$.

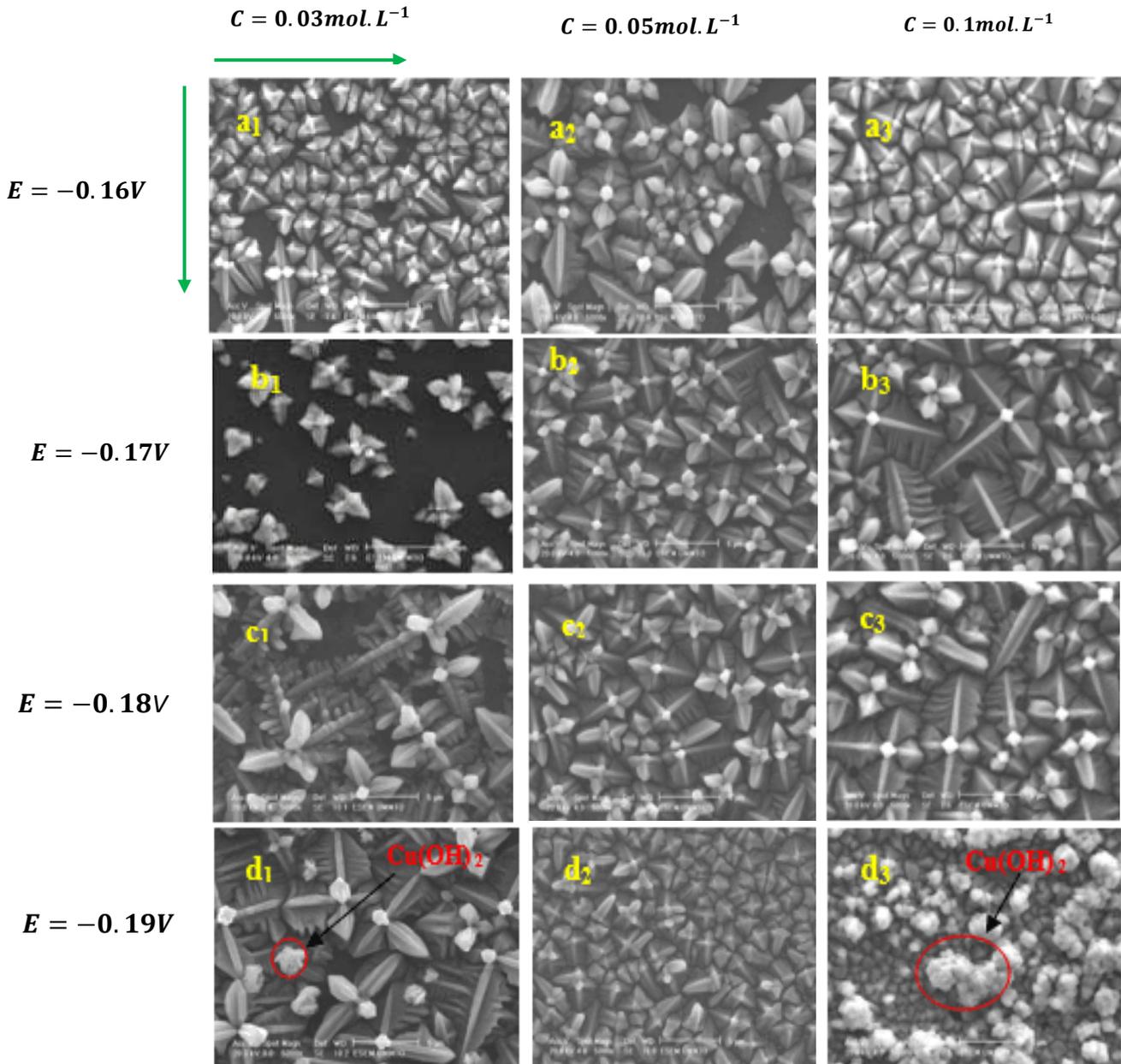


Figure III.6 Images MEB des films de Cu_2O déposés à différentes concentrations $0.03, 0.05$ et 0.1 mol.L^{-1} et pour différents potentiels de dépôt : a) $E = -0.16 \text{ V}$, b) $E = -0.17 \text{ V}$, c) $E = -0.18 \text{ V}$ et d) $E = -0.19 \text{ V}$.

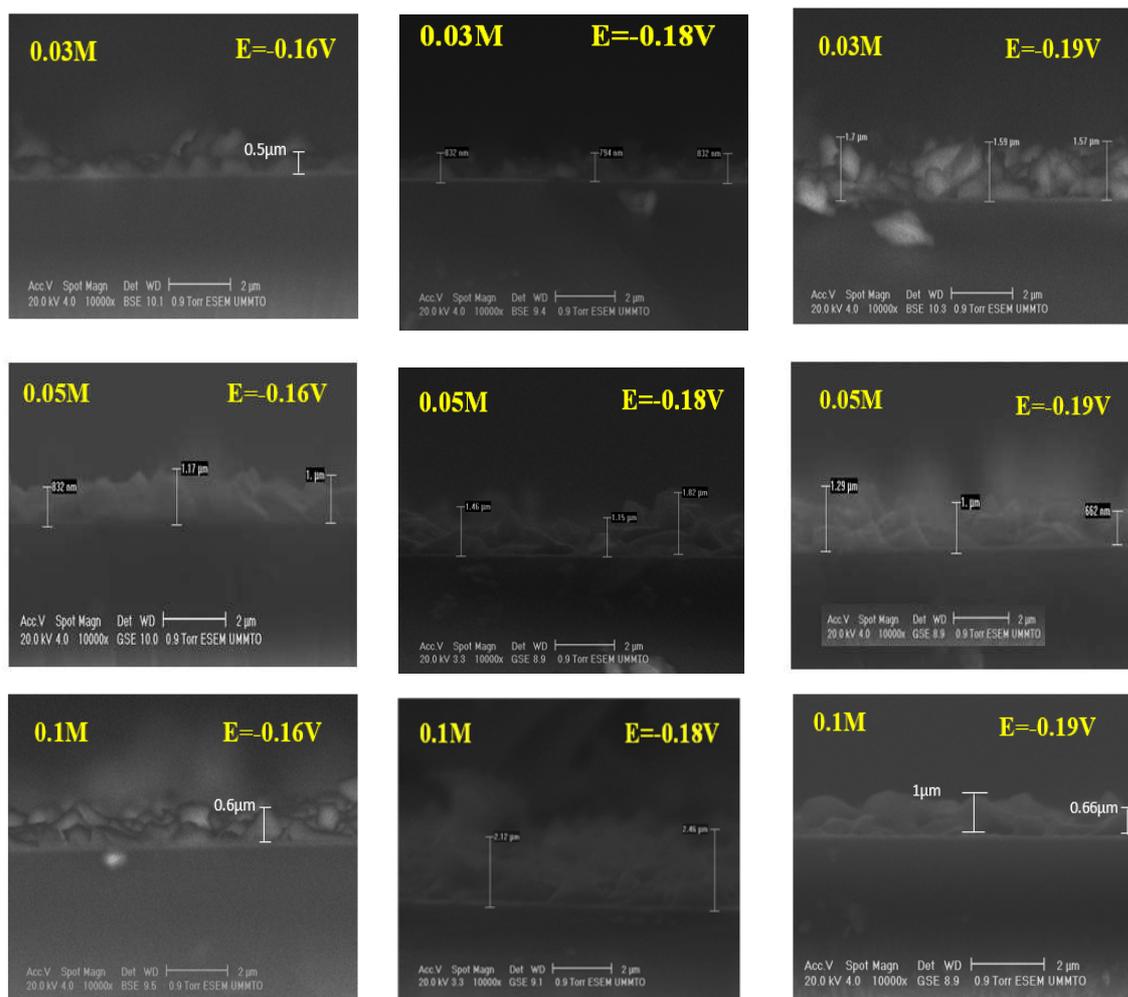
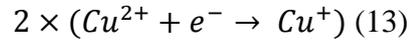


Figure III.7 Morphologies des vues en coupe des couches minces de Cu_2O déposées à différentes concentrations (0,03, 0,05 et 0,1 $mol.L^{-1}$ et à trois potentiels appliqués $-0,16V$, $-0,18V$ et $-0,19V$.

III.5 Mécanisme proposé pour la formation de la dendrite de Cu_2O

L'électrodéposition de Cu_2O se produit probablement en deux étapes, l'ion Cu^{2+} est tout d'abord réduit en ion Cu^+ selon:



Dans la seconde étape, les ions Cu^+ précipitent sous forme de Cu_2O grâce à la faible solubilité de cet ion [23,24] selon:



Le processus de nucléation tridimensionnelle de Cu_2O se produit avec une forme dendritique. Selon les réactions (13) et (14), les ions au voisinage des noyaux de Cu_2O sont consommés en formant un champ de diffusion concentrique dans l'étape initiale de dépôt [28,32]. Cela conduit à la formation d'une zone d'appauvrissement autour de Cu_2O [23,33] où le taux de dépôt est supérieur à celui de la diffusion des ions Cu^{2+} . Autrement dit, le transport de masse est l'étape limitant [28,34] et une fois la zone de déplétion formée, les sommets des cristaux polyédriques qui se déplacent dans la région de plus forte concentration ont une croissance plus rapide que les parties des facettes générant ainsi la formation des dendrites (Schéma III.2).

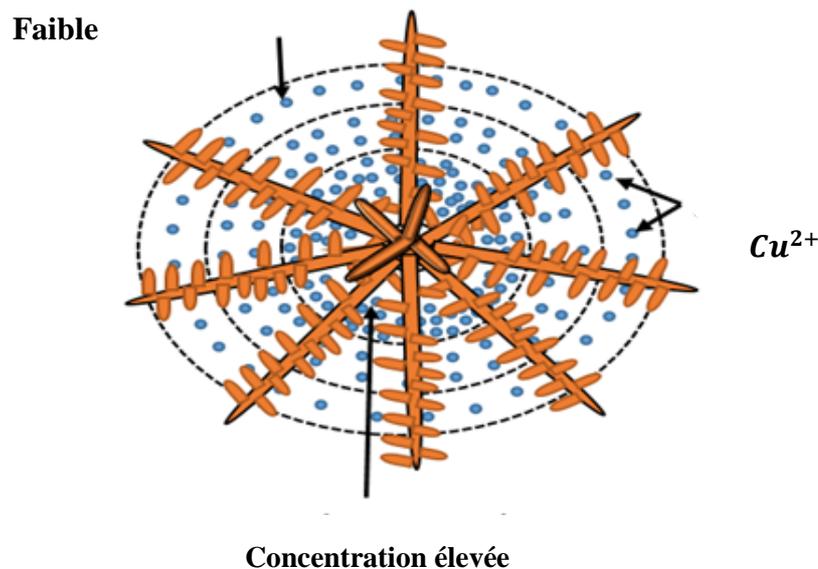


Schéma III.2 Aspect des dendrites Cu_2O

III.6 Caractérisation structurale

La Figure III.8 présente les spectres de diffraction des rayons X des films déposés en fonction de la concentration en ions Cu^{2+} et du potentiel appliqué. On observe la présence des pics correspondant à Cu_2O , au substrat ITO , à Cu , Cu_4O_3 , CuO et $Cu(OH)_2$. Les pics de diffraction de Cu_2O , Cu , Cu_4O_3 , CuO , et $Cu(OH)_2$ sont identifiés en utilisant respectivement les JCPDS (78-2076), JCPDS (01-070-3039), JCPDS (01-083-1665), JCPDS (01-089-2530) et JCPDS (01-080-0656). Les pics de diffraction de ce composé sont étroitement situés, par rapport aux pics cubiques. En raison de leur proximité, les pics se chevauchent presque et, pour mieux les visualiser, des inserts de l'angle 2θ entre (41° - 42°), (60° - 61°), (63° - 64°) et (74° - 76°) ont été insérés dans les spectres DRX de la Figure. III.8 (a₁)-(b₁)-(d₁) et (d₂), où il est possible de distinguer les pics de diffraction du substrat ITO et ceux de Cu_xO_y . Les spectres présentés révèlent que les films déposés présentent plusieurs textures liées à la croissance dendritique (propriétés d'anisotropie) de Cu_2O . Les différentes orientations des films de Cu_2O en fonction de la concentration des ions Cu^{2+} et du potentiel de dépôt sont regroupés dans le Tableau III.3.

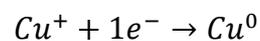
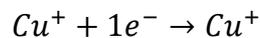
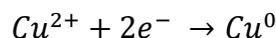
Potentiel (V/Ag/AgCl)	Orientation (texture) (hkl)	Concentration $C=0.03mol.L^{-1}$	Concentration $C=0.05mol.L^{-1}$	Concentration $C=0.1mol.L^{-1}$
$E=-0.16V$		(200)	(200)	(111)
		(220)	(220)	(200)
$E=-0.17V$		(111)	(200)	(200)
		(200)	(220)	(220)
		(220)		
$E=-0.18V$		(200)	(200)	(110)
		(220)	(220)	(111)
				(200)
				(220)
$E=-0.19V$		(111)	(200)	(200)
		(200)	(220)	(220)
		(311)	(221)	(221)
		(222)		

Tableau III. 3 Orientations préférentielles des films de Cu_2O déposés à partir de bain acétate de différentes concentrations et pour différents potentiels de dépôt.

A $-0,16 V$ (Figure III.8 a₁,a₂ et a₃), les spectres DRX révèlent deux orientations préférentielles des films de Cu_2O le long des plans (200) et (220). Alors que pour $0,1 mol.L^{-1}$, une nouvelle texture dans la direction (111) apparaît. A $-0,17 V$, les films déposés à $0,03 mol.L^{-1}$, (Figure III.8b₁) présentent trois orientations dans les directions (111), (200) et (220) correspondant à $2\theta = 36,05^\circ, 41,85^\circ$ et $60,68^\circ$ respectivement, tandis que pour les concentrations en ions Cu^{2+} , $0,05$ et $0,1 mol.L^{-1}$, (Figure III.8b₂ et b₃), les spectres DRX montrent principalement des pics provenant des plans (200) et (220). A $-0,18 V$, pour $0,03$ et $0,05 mol.L^{-1}$ (Figure III.8c₁ et c₂), on observe deux orientations préférentielles le long des plans (200) et (220), tandis que pour $0,1 mol.L^{-1}$ (Figure III.8c₃), on distingue quatre pics à $2\theta = 29,1^\circ, 36,05^\circ, 41,85^\circ$ et $60,68^\circ$ correspondant aux plans (110), (111), (200) et (220) respectivement. Les films de Cu_2O déposés à $-0,19 V$ et $0,03 mol.L^{-1}$ (Figure III.8d₁) présentent quatre plans (111), (200), (311) et (222), tandis que pour $0,05$ et $0,1 mol.L^{-1}$ (Figure III.8d₂ et d₃), les spectres de diffraction des rayons X présentent principalement des pics résultant des plans (200), (220) et (221) correspondant à $2\theta = 41,85^\circ, 60,68^\circ$ et $65,11^\circ$ respectivement.

Les Tableaux III.4 et 5 synthétisent la transition des différentes phases du cuivre en fonction de la concentration et du potentiel de dépôt conformément aux spectres de diffraction des rayons X. En accord avec les résultats des rayons X, on constate que différentes phases coexistent indépendamment des concentrations en ions Cu^{2+} et du potentiel appliqué. Selon des études pertinentes [23,35-40], les mécanismes de formation de Cu^0 , $Cu(OH)_2$ peuvent être traduits par les réactions suivantes:

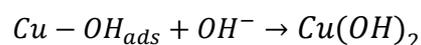
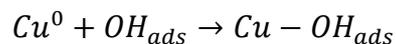
(i) Formation de Cu^0



Puisque Cu^+ peut subir des réactions de dismutation:



(ii) Formation de $Cu(OH)_2$

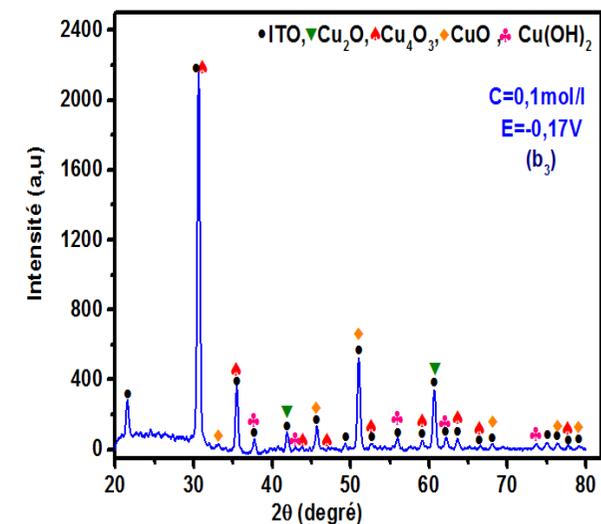
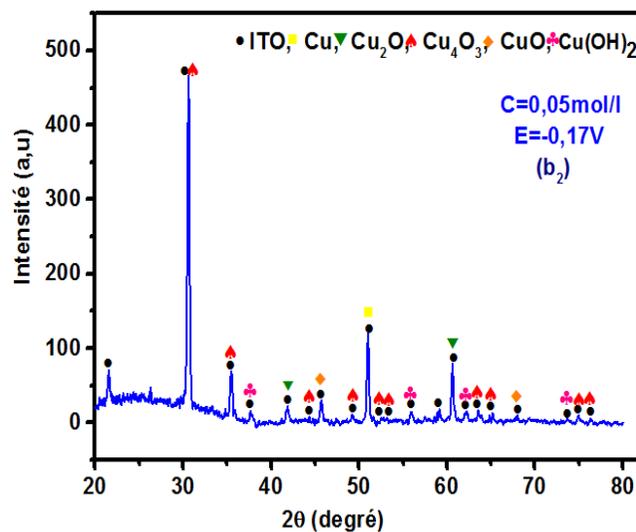
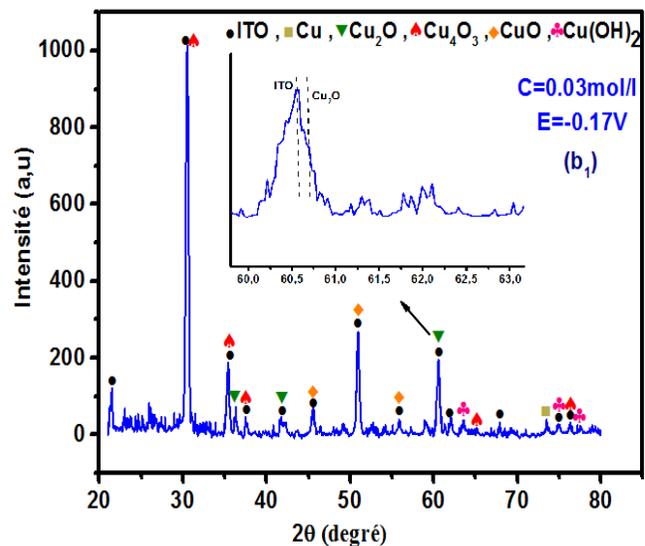
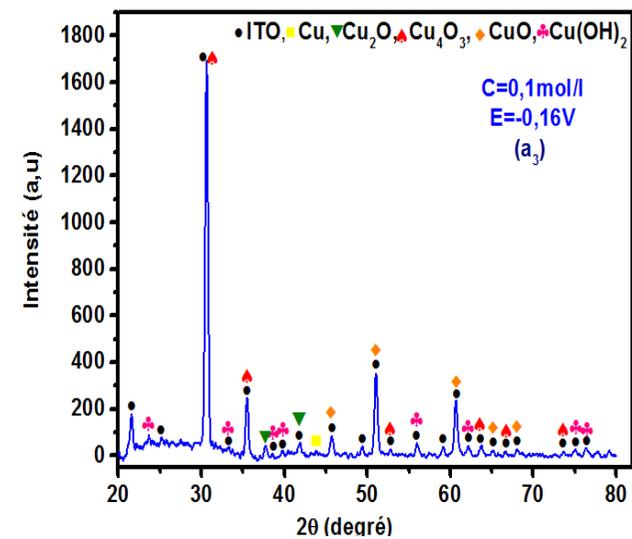
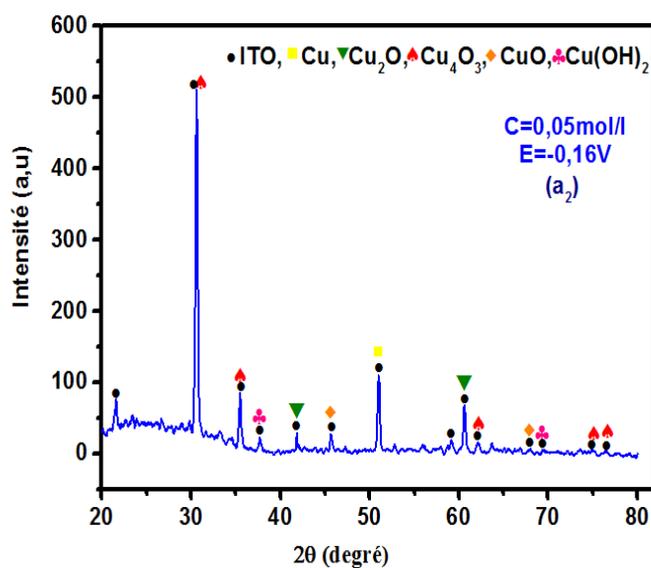
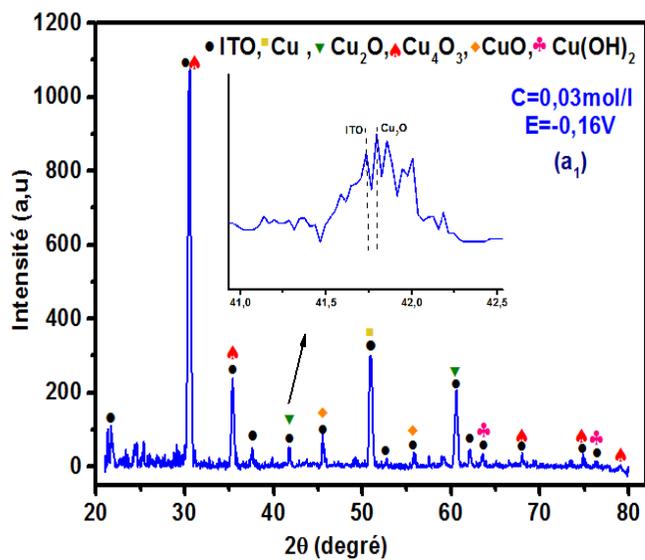


Potentiel	Concentration	Transition de phase	spectres	2 theta
$E=-0.16V$ ↓ $E=-0.17V$	$0.03mol.L^{-1}$	$Cu \longrightarrow CuO$	$a_1 \longrightarrow a_2$	51.03°
$E=-0.18V$ ↓ $E=-0.19V$	$0.03mol.L^{-1}$	$Cu_2O \longrightarrow CuO$	$c_1 \longrightarrow d_1$	60.68°
$E=-0.18V$ ↓ $E=-0.19V$	$0.05mol.L^{-1}$	$Cu_4O_3 \longrightarrow CuO$	$c_2 \longrightarrow d_2$	35.5°
$E=-0.16V$ ↓ $E=-0.17V$	$0.1mol.L^{-1}$	$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO$	$a_3 \longrightarrow b_3$	31.3°

Tableau III.4 Transition des phases de *Cu* en fonction du potentiel appliqué

Potentiel	Concentration ($mol.L^{-1}$)	Phase de transition	spectres	2 theta
$E=-0.16V$	$0.05 \longrightarrow 0.1$	$Cu \longrightarrow CuO$	$a_2 \longrightarrow a_3$	51.03°
		$Cu_2O \longrightarrow CuO$	$a_2 \longrightarrow a_3$	60.68°
$E=-0.17V$	$0.05 \longrightarrow 0.1$	$Cu \longrightarrow CuO$	$b_2 \longrightarrow b_3$	51.03°
$E=-0.18V$	$0.05 \longrightarrow 0.1$	$Cu \longrightarrow CuO$	$c_2 \longrightarrow c_3$	51.03
$E=-0.19V$	$0.03 \longrightarrow 0.05$	$Cu_4O_3 \longrightarrow CuO$	$d_1 \longrightarrow d_2$	35.5°
	$0.05 \longrightarrow 0.1$	$Cu \longrightarrow CuO$	$d_2 \longrightarrow d_3$	51.03°

Tableau III.5 Transition de phases de *Cu* en fonction de la concentration



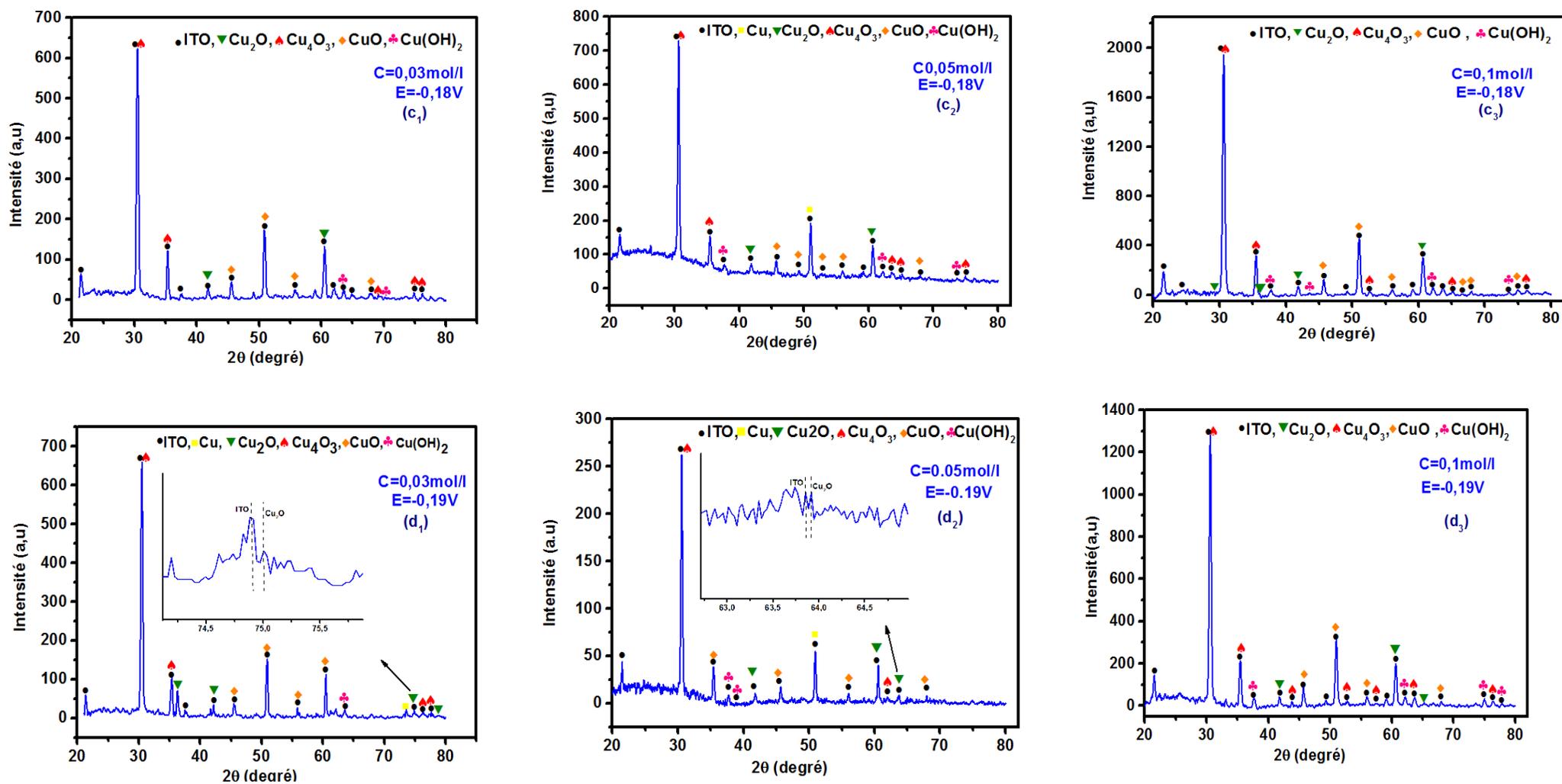


Figure III. 8 Spectres DRX des films de Cu_2O déposés à différentes concentrations $x = 0.03, 0.05$ et 0.1 mol. L^{-1}) pour différents potentiels de dépôt : a1,a2,a3) $E=-0,16 \text{ V}$; b1,b2,b3) $E=-0,17 \text{ V}$; c1,c2,c3) $E = 0,18 \text{ V}$ et d1,d2,d3) $E=-0,19 \text{ V}$; $t = 20 \text{ min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A travers des mesures électrochimiques nous avons tenté, dans les paragraphes ci-dessus, de comprendre le processus d'oxydoréduction et d'acquérir la série de paramètres éventuels pour le dépôt de films de Cu_xO_y .

Ainsi, des films de Cu_2O composés de cristaux dendritiques ont été produits électrochimiquement sur un substrat d'*ITO* à partir d'un bain acétate de $Cu(II)$ légèrement acide en modifiant à la fois le potentiel de dépôt et la concentration en ions Cu^{2+} .

La croissance des films de Cu_2O est fortement influencée par les conditions expérimentales. Les résultats présentés révèlent ainsi que la morphologie et la texture de ces films varient en fonction du potentiel de dépôt et de la concentration en ions Cu^{2+} .

Les conditions optimales de formation des films dendritiques de Cu_2O et les facteurs d'influence ont été étudiés. La morphologie dendritique est observée pour tous les films électrodéposés sauf celui obtenu à $-0,19 V$ à $0,1 molL^{-1}$, la ramification a presque disparu et le film présente une morphologie distincte. Des films dendritiques de Cu_2O avec une couverture de surface plus élevée ont été formés à $-0,18 V$.

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que les films de Cu_2O croissent de préférence le long du plan (200), indépendamment du potentiel de dépôt et de la concentration en ions Cu^{2+} .

Quels que soient le potentiel de dépôt et la concentration en ions Cu^{2+} , l'électrodéposition des films de Cu_2O , dans un bain d'acétate acide, est gouverné par une nucléation instantanée tridimensionnelle. Le potentiel de dépôt et la concentration en ions Cu^{2+} ont un impact direct sur la densité de nucléation. Notons enfin, que les résultats présentés ici met en exergue l'apparition d'un nouveau matériau dans les films déposés, en l'occurrence, à la paramélaconite (Cu_4O_3) qui est oxyde mixte entre Cu_2O et CuO .

Références Bibliographiques

- [1] A. Kirfel, K. Eichhorn *Acta Crystallogr.* A46 (1990) 271–284.
- [2] M. O'Keefe, J.O. Bovin *Am. Mineral.* 63 (1978) 180–185.
- [3] S. Asbrink, A. Waskowska *J. Phys. Condens. Matter* 3 (1991) 8173–8180.
- [4] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-zadeh *J. Mater. Chem.* 2 (2014) 5247.
- [5] Y. E. Gu, X. Su, Y. Du, C. Wang *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5862–5866
- [6] Y. Yang, Y. Li, M. Pritzker *Electrochim. Acta* 213 (2016) 225–235
- [7] P. E. d. Jongh, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly *Chem. Mater.* 11(1999) 3512–3517
- [8] H. Yang, J. Ouyang, A. Tang, Y. Xiao, X. Li, X. Dong, Y. Yu *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 1310–1318
- [9] L. Wan, Z. Wang, Z. Yang, W. Luo, Z. Li, Z. Zou *J. Cryst. Grow.* 312 (2010) 3085–3090.
- [10] R. P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala *Thin Solid Films* 500 (2006) 241–246
- [11] J. Xue, W. Liang, X. Liu, Q. Shen, B. Xu *Cryst Eng Comm.* 14 (2012) 8017–8022.
- [12] W. Zhao, W. Fu, H. Yang, C. Tian, M. Li, Y. Li, L. Zhang, Y. Sui, X. Zhou, C. Chen, G. Zou *Cryst Eng Comm.* 13 (2011) 28712.
- [13] C. M. M. Shane, K-S. Choi *J. Am. Chem. Soc.* 131(2009) 2561–2569
- [14] A. El-Shaer, A. R. Abdelwahed, M. M. Mosaad, A. Tawfik, D. Hemada *J. Am. Sci.* 11(2015)49–53.
- [15] J. N. van Niekerk and F. R. L. Schoening *Acta Cryst.* 6 (1953) 227–232 .
- [16] C. Santoro, Thèse PHD, Université de Cergy Pontoise France (2013).
- [17] F. Sun, Y. Guo, Y. Tian, J. Zhang, X. Lv, M. Li, Z. Wang *J. Cryst. Grow.*, 310 (2) (2008) 318–323.
- [18] S. K. Nayak, S. Mohanty and S. K. Nayak *J. Electro. Growth by Alexander Milchev* Kluwer Academic Publishers NY, Boston, Dordrecht, London, Moscow 2002.
- [19] V. Maurice, H. H. Strehblow, P. Marcus *Surf. Sci.* 458 (2000) 185–194.
- [20] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3232–3236.
- [21] F. C. Briones, J. M. Artès, I. D. Pèrez, P. Gorostiza, F. Sanz *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1028–1036.
- [22] A. El-Shaer, A. R. Abdelwahed, M. M. Mosaad, A. Tawfik, D. Hemada *J. Am. Sci.* 11(2015)49–53.

- [23] N. Arifin, F. Mohamad, C. H. Ling, N. Zina, A. S. MohdHanif, N. H. Muhd Nor, M. Izaki *Mater. Sci. Forum*, 890 (2017) 303-307.
- [24] F. Otálora, M. L. Novella, J. A. Gavira, B. R. Thomas, J. M. García Ruiz *Acta Cryst. D* 57 (2001) 412-417.
- [25] B. Scharifker, and G. Hills *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879-889.
- [26] D. Gruzicic, B. Pesic *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2901-2912
- [27] Y. Hakim, D. Jeang, U. Chung, H. Park, H.H. Chun, W. Chung *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (2007) 279 –286.
- [28] L. Heerman, A. Tarallo *J. Electroanal. Chem.* 470 (1999) 70.
- [29] M. V. Mirkin, A.P. Nilov *J. Electroanal. Chem.*, 283(1990)35-51.
- [30] M. Rezaei, S. H. Tabaian, D. F. Haghshenas *Electrochim. Acta* 87 (2013) 381– 387.
- [31] M. M. Tylka, J. L. Willit, M. A. Williamson *J. Electrochem. Soc.* 164 (8) (2017) H5327-H5335.
- [32] Y.E. Gu, X. Su, Y. Du, C. Wang *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5862 –5866.
- [33] J. Zheng, A.P. Jadhav, G. Song, C. Kim, Y. Kang *Thin Solid Films* 524 (2012) 50 – 56.
- [34] M. J. Seigfreid and K. Shin Choi *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008)368-372.
- [35] D. S. Murali, A. Subrahmanyam *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016) 375102.
- [36] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 208–337.
- [37] L. Cao, Z. Li, X. Hao, Y. Zhang, W. Wang *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 600 – 607 .
- [38] R. Ebrahim A. Zomorrodian, N. Wu, A. Ignatiev *Thin Solid Films* 539 (2013) 337 –341.
- [39] J. M. Valtierra, C. F. Reyes, G. C. Martinez, J.A. R. Ortiz *Appl. Catal. A* 356 (2009) 36 –42.
- [40] P. He, X. Shen, H. Gao *J. Colloid Interf. Sci.* 284 (2005) 510 – 515

Chapitre IV

Electrodéposition de

Cu₄O₃ et Cu₂O :

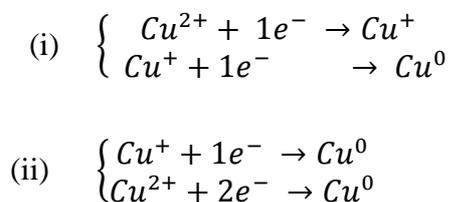
Application en Photocatalyse

Dans l'étude présentée dans le chapitre trois, nous avons constaté, lors de la caractérisation de l'électrodépôt par *DRX*, l'apparition d'un nouveau matériau, la paramélaconite (Cu_4O_3), oxyde mixte entre le Cu_2O et CuO . Il s'agit pour nous, ici, de mettre à profit le bain d'électrolyse utilisé pour l'élaboration des oxydes de cuivre Cu_xO_y , en s'appuyant sur l'étude thermodynamique pour préparer cet oxyde qui, à notre connaissance, n'a pas été élaboré par voie électrochimique. De ce fait, la caractérisation de la paramélaconite nous permettra d'accéder aux différentes propriétés de Cu_2O et CuO simultanément.

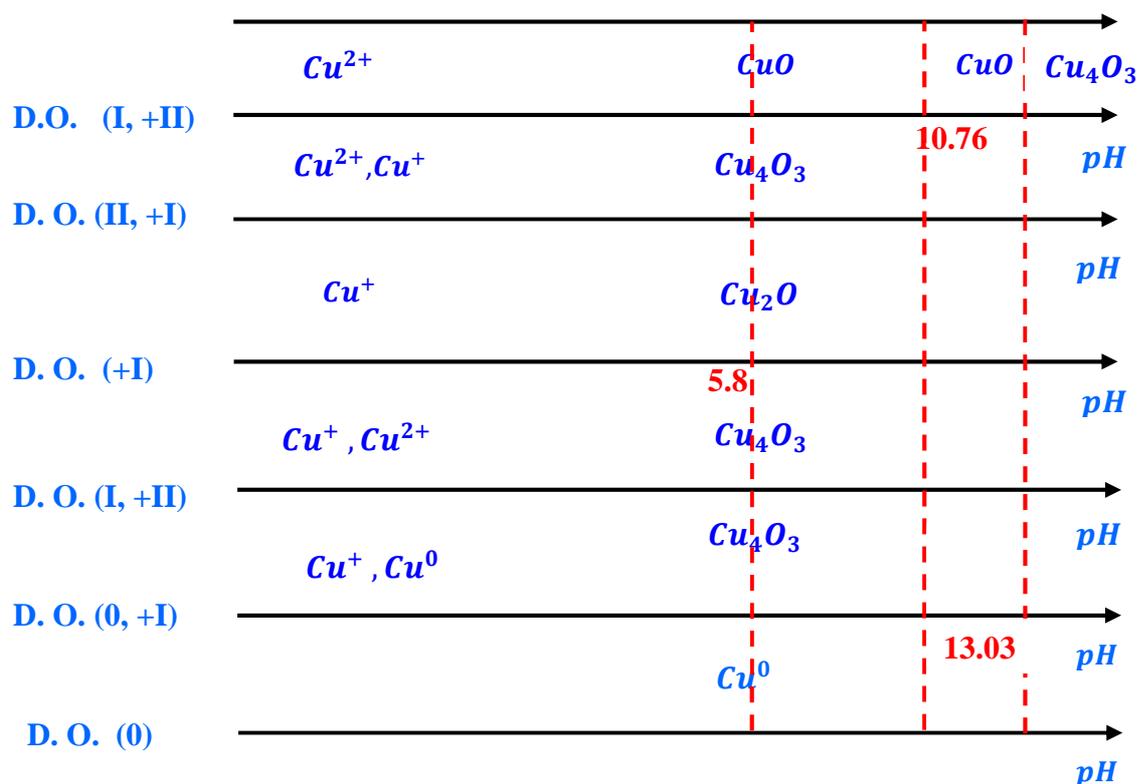
IV.1 Diagramme $E - pH$ du système $Cu - H_2O$

Le diagramme $E - pH$ du système $Cu - H_2O$ décrit dans la littérature tient compte de trois degrés d'oxydation seulement, en l'occurrence, ($Cu(0)$, $Cu(I)$ et $Cu(II)$), ainsi que la précipitation de Cu_2O . Dans certains cas, les hydroxydes de cuivre sont considérés. Cependant, avec la caractérisation de la paramélaconite, il était nécessaire de mettre en évidence le domaine de stabilité thermodynamique de cette phase où les ions Cu^{2+} et Cu^+ sont présents simultanément dans le bain d'électrolyse qui a permis son élaboration. Même si plusieurs travaux rapportent que cette forme d'oxyde de cuivre est instable et sa synthèse est difficile.

Si on considère la composition de la paramélaconite; c'est un oxyde intermédiaire entre Cu_2O et CuO . Il faut, par conséquent, étudier les différents couples qui ont tendance à se former pour les intégrer dans le diagramme $E - pH$ du système $Cu - H_2O$. A cet effet, il est donc opportun de prendre en compte les deux degrés d'oxydation qui caractérisent la paramélaconite simultanément. Deux situations peuvent alors être envisagées :



La paramélaconite est définie comme étant l'oxyde intermédiaire entre Cu_2O et CuO , c'est à dire, la présence de Cu^+ et Cu^{2+} simultanément [1]. Par ailleurs, lors de l'oxydation, Cu^0 se transforme directement en ions Cu^{2+} [2] d'où la formation de la paramélaconite (Cu^+, Cu^0) donc on peut avoir (Cu^+, Cu^{2+}). A partir de là, on peut suggérer les différents degrés d'oxydation regroupés dans le diagramme unidimensionnel suivant:



Il s'agit pour nous d'introduire la paramélaconite dans le diagramme E-pH du cuivre avant d'observer l'influence du phénomène d'adsorption des ions OH^- sur le dépôt. Pour ce faire, le calcul des potentiels standards des espèces considérées est nécessaire.

IV.1.1 Détermination des potentiels standards

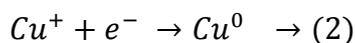
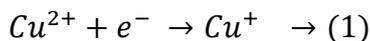
a) Diagramme de Latimer [3]

Le diagramme de Latimer (Figure IV.1) est obtenu en portant sur un axe de gauche à droite les différentes espèces par nombre d'oxydation croissant. A partir de là, en utilisant la relation suivante, on peut calculer le potentiel d'un couple en considérant les valeurs déjà connues, soit :

$$E_j = \frac{\sum_i n_i E_i}{n_j}$$

où $n_{i,j}$ représente les électrons échangés. Il se produit une dismutation lorsque l'espèce située à droite a un potentiel inférieur. Ainsi, partant des espèces de cuivre dont les potentiels rédox standards sont connues:

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0.34V ; E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0.16V ; E_{Cu^+/Cu^0}^0 = 0.52V,$$



On calcule les degrés d'oxydation intermédiaires entre Cu²⁺ et Cu⁺ d'une part et d'autre part, entre Cu⁺ et Cu⁰. Le diagramme de Latimer ci-dessous regroupe les différentes espèces et degrés d'oxydation du cuivre. Les potentiels des différents couples rédox sont reportés dans le Tableau IV.1.

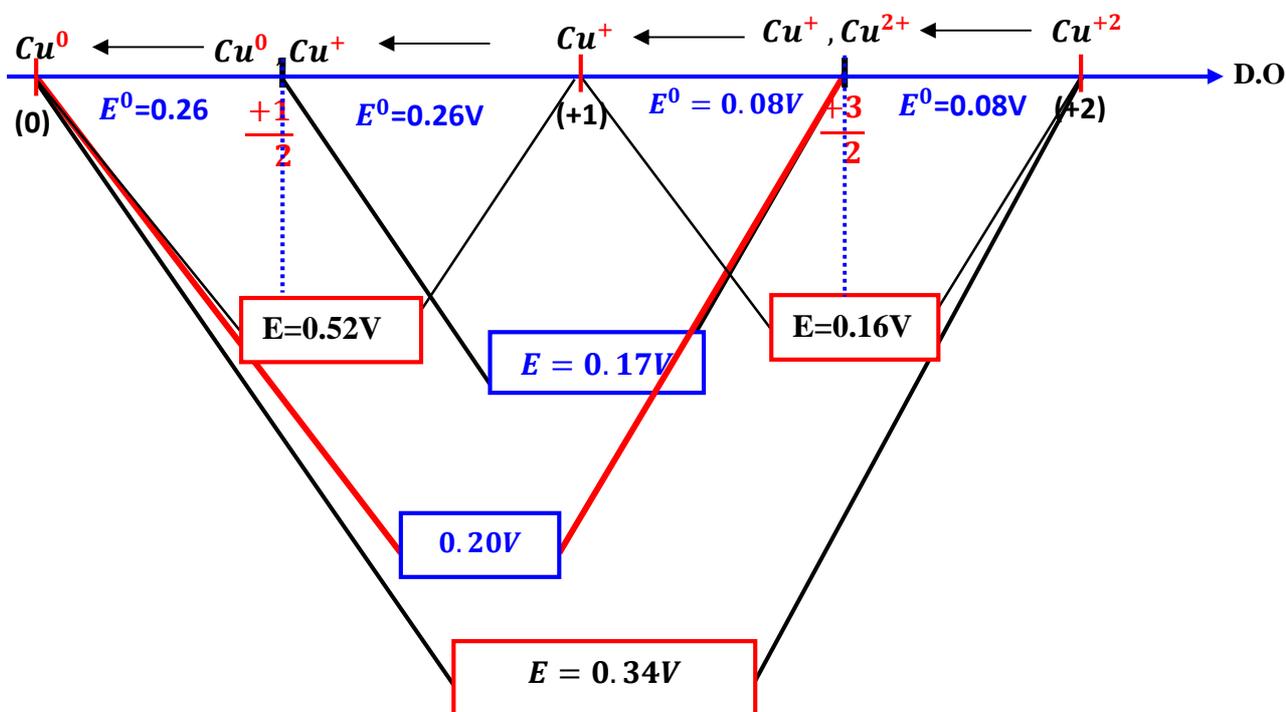


Figure IV.1 Diagramme de Latimer des espèces de cuivre

couples Ox/Red	$E^0(V)$
E_{Cu^{2+}/Cu^0}^0	0.34V
E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0	0.16V
E_{Cu^+/Cu^0}^0	0.52V
$E_{Cu^{2+}/Cu^{2+},Cu^+}^0$	0.08V
$E_{(Cu^{2+},Cu^+)/Cu^+}^0$	0.08V
$E_{(Cu^{2+},Cu^+)/Cu^+,Cu^0}^0$	0.17V
$E_{(Cu^+/Cu^+,Cu^0)}^0$	0.26V
$E_{(Cu^+,Cu^0)/Cu^0}^0$	0.26V
$E_{(Cu^{2+},Cu^+)/Cu^0}^0$	0.20V

Tbleau IV.1 Potentiels standards des différents couples des espèces de cuivre déduites à partir du diagramme de Latimer

b) Diagramme de Frost

Le diagramme de Frost fait partie des outils graphiques permettant de prévoir les réactions d'oxydoréduction. Sur le plan thermodynamique, la variation de l'enthalpie libre ΔG d'une réaction d'oxydoréduction dont le potentiel redox standard (réaction dans le sens de la réduction) est égale à E^0 et pour laquelle le nombre d'électrons échangé, n , est égale à :

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

avec $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. Autrement dit, si on considère une demi-réaction d'un élément aux degrés d'oxydation x et y ($x - y = n$), alors :

$$\Delta G^0(x \rightarrow y) = -nFE^0(x/y)$$

Ainsi, la variation de l'enthalpie libre de la réaction relative au passage d'un degré d'oxydation quelconque au degré d'oxydation 0, pour un élément donné, s'écrit selon le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta G^0(x \rightarrow 0) = \Delta G^0(0) - \Delta G^0(x)$$

Comme $\Delta G^0(0) = 0$, alors :

$$\Delta G^0(x \rightarrow 0) = -\Delta G^0(x) = -nFE^0(x/y)$$

soit :

$$\frac{\Delta G^0(0)}{F} = nE^0(x/0)$$

On remarque finalement qu'à une constante près, l'ordonnée du diagramme de Frost représente l'enthalpie libre de formation de l'espèce de degré d'oxydation x . Ce qui permet de déterminer la variation de l'enthalpie libre entre 2 degrés d'oxydation quelconques et donc le potentiel redox associé. Notons que l'application du premier principe de la thermodynamique permet de mettre en exergue la stabilité thermodynamique de tel ou tel degré d'oxydation en étudiant la variation d'enthalpie libre des réactions de dismutation qui y mènent.

Si on considère l'élément Cu métallique, l'établissement du diagramme de Frost en milieu HNO_3 prédit que l'état d'oxydation résultant sera $Cu(II)$ et non $Cu(I)$. L'intermédiaire $Cu(I)$ est instable [2]. Il se dismute en $Cu(0)$ et $Cu(II)$, (Figure IV.2) avec l'introduction de deux degrés d'oxydation intermédiaires ((Cu^{2+}, Cu^+) et (Cu^+, Cu^0)). on peut remarquer que Cu^+ est plus stable par rapport aux espèces (Cu^{2+}, Cu^+) et (Cu^+, Cu^0) simultanément. Ce qui suggère le classement de stabilité suivant : $CuO > Cu_2O > Cu_4O_3$. On peut noter aussi que Cu_4O_3 qui provient du couple (Cu^+, Cu^0) est plus stable par rapport à Cu_4O_3 qui provient du couple (Cu^{2+}, Cu^+)

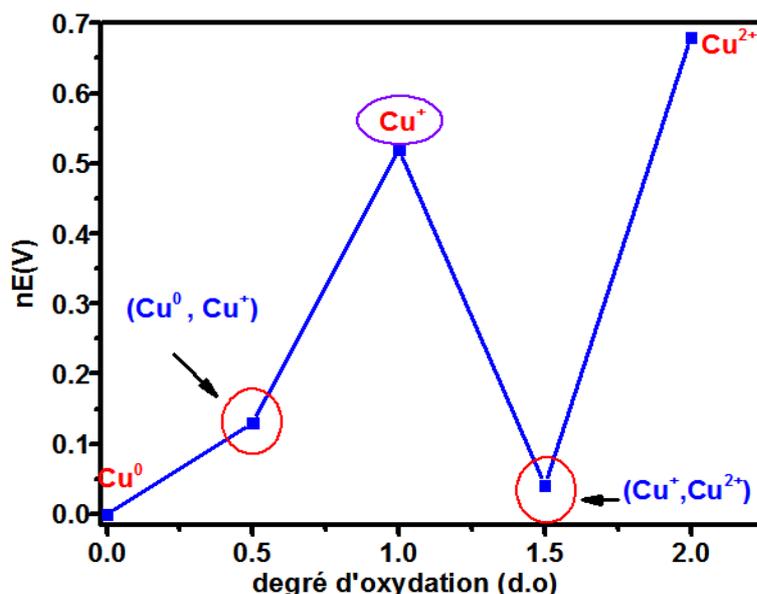
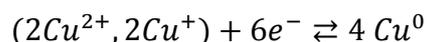
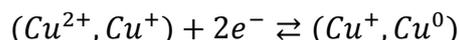
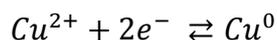
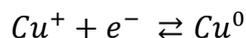
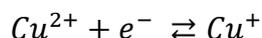


Figure IV. 2 Diagramme de Frost du cuivre en milieu acide

IV.1.2 Equilibres acido-basiques

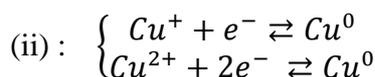
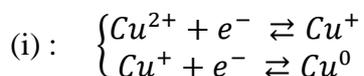
IV.1.2.1 pH de précipitation des oxydes de cuivre (Cu_2O , Cu_4O_3 et CuO)

Si on considère les équilibres redox suivants :

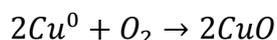
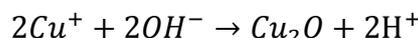


ou bien : $(Cu^{2+}, Cu^+) + 3e^- \rightleftharpoons 2Cu^0$

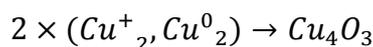
Deux situations peuvent alors se présenter :



Etant donné que la présence des ions Cu^+ d'une part et celle de Cu^0 d'autre part, en présence de l'oxygène, peuvent engendrer la formation des oxydes Cu_2O et CuO respectivement selon le mécanisme suivant :



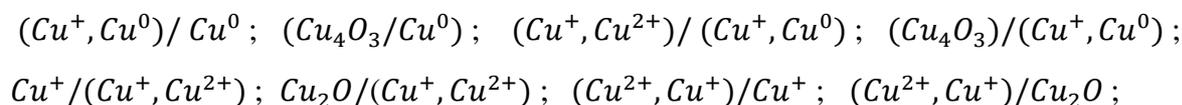
La présence simultanée des deux espèces de cuivre peut engendrer la formation de la paramélaconite, soit :

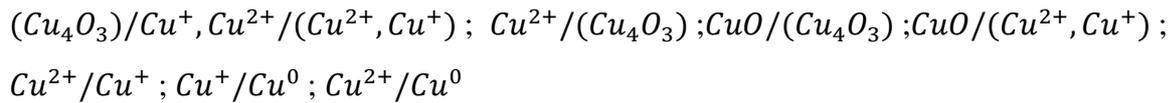


En fait, initialement on est en présence des ions Cu^{2+} qui se réduisent en Cu^+ , ensuite les ions Cu^+ se réduisent en Cu^0 . De plus, les ions Cu^{2+} peuvent être réduits directement en Cu . Ces trois situations sont très fréquentes et à partir de là, on peut avoir le dépôt de cuivre métallique, ainsi que le dépôt des oxydes CuO (II) et Cu_2O (I).

Que se passe-t-il alors si les deux degrés d'oxydation de l'élément cuivre sont présents simultanément ?

Soit, en considérant (i) et (ii) ci-dessus, en plus du fait que Cu^+ peut se dismuter en Cu^{2+} et Cu^0 ; les différents couples redox suivants peuvent se former :

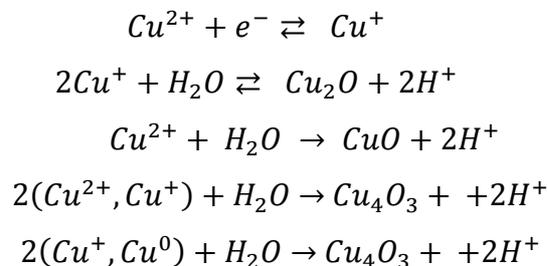




Il faut donc calculer les différents pK_s relatifs aux différents produits. Pour ce faire, il nous faut déterminer tout d'abord la concentration des différentes espèces de cuivre présentes dans le bain d'électrolyse soit : $(Cu^+, (Cu^{2+}; Cu^+); (Cu^+, Cu^0); Cu^0)$. Rappelons que nous avons considéré une solution à base d'acétate de cuivre dont la concentration initiale et le pH sont respectivement : $[Cu^{2+}] = 0.1 mol.L^{-1}$, $pH = 5.8$

1) Concentration des ions Cu^+ , $[Cu^{2+}, Cu^+]$, $[Cu^+, Cu^0]$:

Considérons les équilibres suivants :



Selon Matthew J. Seigfreid et *al.*[4], la concentration des ions Cu^+ peut s'exprimer à partir de l'équation suivante :

$$\log[Cu^+] = -0.84 - pH$$

Soit : $\log(Cu^+) = -0.84 - 5.8 = -6.64 \Rightarrow \log(Cu^+) = -6.64$

D'où : $[Cu^+] = 2.29 \times 10^{-07}$

Si on suppose qu'à $pH = 5.8$, il ya un point où $[Cu^+] = [Cu^{2+}]$, sachant qu'initialement $[Cu^{2+}] = 0.1 mol.L^{-1}$ quelle est la concentration des ions $[Cu^{2+}, Cu^+]$ simultanément, à ce point d'équilibre ?

2) Calcul de la concentration de $[Cu^{2+}, Cu^+]$

Selon l'équilibre chimique l'espèce $C_1 = C_2$ à un point donné et à une valeur de pH fixe [5].

Considérons cette hypothèse et les résultats obtenus dans le chapitre trois, on peut supposer que l'équilibre est à une valeur de $pH = 5.8$. On aura un point où $C_1 = C_2$, sachant que $C_1 + C_2 = C_3$. soit : $\log(C_1 + C_2) = \log 2C_1 = \log C_3$, avec :

$C_1 = [Cu^{+2}]$ et $C_2 = [Cu^+]$ et $C_3 = [Cu^{2+}, Cu^+]$ simultanément.

Pour les concentrations : $C_1 = 0.1 mol.L^{-1}$ et $C_2 = 2.29 \times 10^{-7} mol.L^{-1}$, on aura $C_1 + C_2 = C_3$; soit :

$$\begin{aligned}\log(C_1 + C_2) &= \log(2C_1) = \log(C_1) + \log 2 = (0.3 + \log(C_1)) = \log(C_3) \\ \log(C_3) &= -0.69\end{aligned}$$

d'où :

$$(C_1 + C_2) = (C_3) = 0.20417 mol.L^{-1}$$

Autrement dit, la concentration des ions (Cu^{2+}, Cu^+) est de $2.0417 \cdot 10^{-1} mol.L^{-1}$

3) Calcul de la concentration de $[Cu^+, Cu^0]$

A l'équilibre, et pour $pH = 5.8$, $C_3 = C_4$

donc :

$$\log(C_3) = \log(C_4) \Rightarrow \log(C_3 + C_4) = \log 2C_3$$

Pour une concentration $C_3 = 2.29 \times 10^{-7} mol.L^{-1}$ et $C_4 = ? mol.L^{-1}$, on aura :

$$C_3 + C_4 = C_5.$$

Soit :

$$\log(C_3 + C_4) = \log(2C_3) = \log(C_5) = 0.3 + \log(C_3) \Rightarrow \log(C_5) = -6.34$$

D'où :

$$(C_3 + C_4) = (C_5) = [Cu^+, Cu^0] = 4.57 \times 10^{-7} mol.L^{-1}$$

4) Calcul des pK_{s1} , pK_{s2} , pK_{s3} et pK_{s4}

$$-\log K = -\log [A] + mpH$$

$$mpH = pk + \log [A]$$

où $[A]$ est la concentration de l'espèce considérée et m : le coefficient stœchiométrique.

Donc :

$$\begin{cases} pH_1 = -\log[Cu^+] - 0.84 \\ pH_2 = -\log[Cu^{2+}] - x \end{cases}$$

À l'équilibre,

$$pH_1 = pH_2$$

Autrement dit :

$$-\log[Cu^+] - 0.84 = -\log[Cu^{2+}] - x$$

Soit :

$$x = 8.48$$

Donc :

$$pK_{s1} \equiv pK_{s(Cu^{2+})} = +8.48 ;$$

$$pK_{s2} \equiv pK_{s(Cu^+)} = +0.84 ;$$

Et on appliquant le même principe on trouvera :

$$pK_{s3} \equiv pK_{s(Cu^{2+}, Cu^+)} = 6.49$$

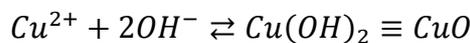
$$pK_{s4} \equiv pK_{s(Cu^+, Cu^0)} = 12.14$$

IV.1.2.2 pH de Précipitation des couples : $(Cu^+, Cu^0)/(Cu_4O_3)$, $(Cu^+, Cu^{2+})/(Cu_4O_3)$, $(Cu^+)/Cu_2O$, $(Cu^+, Cu^{2+})/(Cu_4O_3)$, $(Cu^{2+}, Cu^+)/(Cu_4O_3)$, $(Cu^{2+})/CuO$

Les pH de précipitation des trois oxydes sont calculés en assimilant l'oxyde à l'hydroxyde (pour simplifier les calculs) pour les trois composés.

- **pH de Précipitation de CuO**

On considère l'équilibre chimique suivant :



Et, par définition du K_s et du produit ionique de l'eau(K_e) :

$$K_{s1} = [Cu^{2+}] \times [OH^-]^2$$

$$K_e = [OH^-] \times [H^+]$$

$$K_e = \left[\frac{K_{s1}}{[Cu^{2+}]} \right]^{1/2} \times [H^+]$$

$$-\log K_e = -\log \left[\frac{K_{s1}}{[Cu^{2+}]} \right]^{1/2} \times [H^+]$$

Soit :

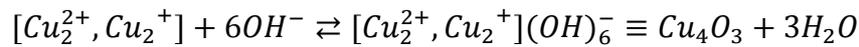
$$pH = 10.76$$

1) pH de précipitation de Cu₂O

Le pH du milieu est égal à 5.8 ; donc le pH de précipitation de Cu₂O est 5.80

2) pH de précipitation de Cu₄O₃

Considérons l'équilibre chimique suivant :



Et par définition du K_s et du produit ionique de l'eau (K_e)

$$K_{s3} = [Cu_2^{2+}, Cu_2^+] \times [OH^-]^6$$

$$K_e = [OH^-] \times [H^+]$$

$$[OH^-] = \left[\frac{K_{s3}}{[Cu_2^{2+}, Cu_2^+]} \right]^{1/6}$$

$$K_e = \left[\frac{K_{s3}}{[Cu_2^{2+}, Cu_2^+]} \right]^{1/6} \times [H^+]$$

$$-\log K_e = -\log \left[\frac{K_{s3}}{[Cu_2^{2+}, Cu_2^+]} \right]^{1/6} \times [H^+]$$

$$pK_e = -\frac{1}{6} \log K_{s3} + \frac{1}{6} \log [Cu_2^{2+}, Cu_2^+] - \log [H^+]$$

$$pK_e = \frac{1}{6} pK_{s3} + \frac{1}{6} \log [Cu_2^{2+}, Cu_2^+] + pH$$

$$14 = \frac{1}{6} (6.49) + \frac{1}{6} \log [0.20417] + pH$$

$$14 = \frac{1}{6} (6.49) + \frac{1}{6} \log [0.20417] + pH$$

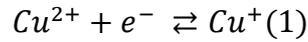
$$14 = 1.08166 + (-0.0050) + pH$$

$$\Rightarrow pH = 13.03$$

Donc le pH de précipitation de Cu₄O₃ :

$$pH = 13.03$$

IV.1.3 Equilibres redox

1) Couple1 : (Cu⁺)/ Cu⁰

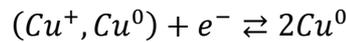
$$E_{Cu^{+}/Cu^0} = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[O]}{[R]}$$

$$E_{Cu^{+}/Cu^0} = E^{\circ} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[Cu^{+}]}{[Cu^0]}$$

$$E_{Cu^{+}/Cu^0} = E^{\circ} + 0.06 \log[Cu^{+}]$$

$$E_{Cu^{+}/Cu^0} = 0.52 + 0.06 \log[2.29 \times 10^{-7}]$$

$$E_{Cu^{+}/Cu^0} = \mathbf{0.1215V} \rightarrow (1)$$

2) Couple2: (Cu⁺, Cu⁰)/ Cu⁰

$$E_{Cu^{+}, Cu^0/Cu^0} = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[O]}{[R]}$$

$$E_{Cu^{+}, Cu^0/Cu^0} = E^{\circ} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[Cu^{+}, Cu^0]}{[Cu^0]^2}$$

$$E_{Cu^{+}, Cu^0/Cu^0} = E^{\circ} + 0.06 \log[Cu^{+}, Cu^0]$$

$$E_{Cu^{+}, Cu^0/Cu^0} = 0.26 + 0.06 \log[4.57 \times 10^{-7}]$$

$$E_{Cu^{+}, Cu^0/Cu^0} = \mathbf{-0.1204V} \rightarrow (2)$$

3) Système (Cu²⁺, Cu⁺)/(Cu⁺, Cu⁰)

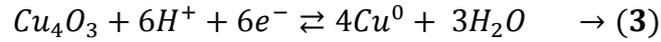
$$E_{DF4} = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[(Cu^{2+}, Cu^{+})]}{[Cu^{+}, Cu^0]}$$

$$E_{DF4} = E^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[(Cu^{2+}, Cu^{+})]}{[Cu^{+}, Cu^0]}$$

$$E_{DF4} = E^{\circ} + 0.03 \log \frac{[(Cu^{2+}, Cu^{+})]}{[Cu^{+}, Cu^0]} \rightarrow (I)$$

$$E_{DF4} = \mathbf{0.17V} + 0.03 \log \frac{0.20417}{4.57 \times 10^{-7}} \Rightarrow E_{DF4} = \mathbf{0.33950V}$$

4) Système Cu₄O₃/Cu⁰



$$E_{df3} = E^0 + 0.06 \log[H^+]$$

$$E_{df3} = E^0 - 0.06pH \rightarrow (3)$$

Pour $pH = 5.8 \Rightarrow E_2 = E_3$

$$E_{df3} = E_3^0 - 0.06pH = -0.1204 \rightarrow (3)$$

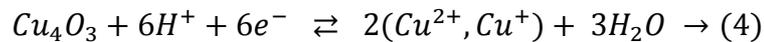
D'où :

$$E_3^0 = (0.06 \times 5.8) - 0.1204$$

$$E_3^0 = 0.227V$$

$$E_{df3} = 0.227 - 0.06pH \rightarrow (4)$$

5) système Cu₄O₃/(Cu²⁺, Cu⁺) :



$$E_{df4} = E_4^0 - 0.06pH - 0.02 \log(Cu^{2+}, Cu^+) \rightarrow (4)$$

$$E_{df4} = E_4^0 - 0.06pH - 0.02 \log(0.20417) \rightarrow (4)$$

$$E_{df4} = E_4^0 - 0.06pH + 0.0138 \rightarrow (4)$$

Pour $pH = 5.8$, on aura :

$$E_{df4} = E_{(Cu^{2+}, Cu^+) / (Cu^+, Cu^0)}$$

$$E_4^0 - 0.06pH + 0.0138 = 0.3395$$

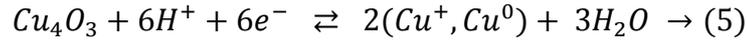
$$E_4^0 - 0.348 + 0.0138 = 0.3395$$

$$E_4^0 - 0.3342 = 0.3395$$

$$E_4^0 = 0.6737V$$

$$E_{df4} = 0.6875 - 0.06pH \rightarrow (4)$$

6) système Cu₄O₃/(Cu⁺, Cu⁰) :



$$E_{df5} = E_4^0 - 0.06pH - 0.02 \log(Cu^+, Cu^0) \rightarrow (5)$$

$$E_{df5} = E_5^0 - 0.06pH - 0.02 \log(4.57 \times 10^{-7}) \rightarrow (5)$$

$$E_{df5} = E_5^0 - 0.06pH + 0.1268 \rightarrow (5)$$

Pour pH = 5.8, on aura :

$$E_{df5} = E_{(Cu^{2+}, Cu^+)/(Cu^+, Cu^0)}$$

$$E_5^0 + 0.1268 - 0.06(5.8) = 0.3395$$

$$E_5^0 = 0.5607V$$

$$E_{df5} = 0.6875 - 0.06pH \rightarrow (5)$$

7) système Cu₄O₃/Cu₂O



$$E_{df6} = E_6^0 - 0.06pH \rightarrow (6)$$

Pour pH = 5.8, on aura :

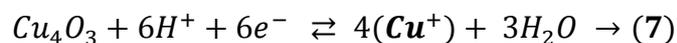
$$E_{df6} = E_{(Cu^{2+}, Cu^+)/(Cu^+,)}$$

$$E_6^0 - 0.06(5.8) = 0.835V$$

$$E_6^0 = 1.183V$$

$$E_{df6} = 1.183 - 0.06pH \rightarrow (6)$$

8) système Cu₄O₃/(Cu⁺) :



$$E_{df7} = E_7^0 - 0.06pH - 0.04\log(\mathbf{Cu}^+) \rightarrow (7)$$

$$E_{df7} = E_7^0 - 0.06pH - 0.04\log(2.29 \times 10^{-7}) \rightarrow (7)$$

$$E_{df7} = E_7^0 - 0.06pH + 0.265 \rightarrow (7)$$

Pour $pH = 5.8$, on aura :

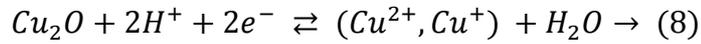
$$E_{df7} = E_{(\mathbf{Cu}^{2+}, \mathbf{Cu}^+)/(\mathbf{Cu}^+)}$$

$$E_7^0 - 0.06(5.8) + 0.265 = 0.835$$

$$E_6^0 = 0.918V$$

$$E_{df7} = 1.183 - 0.06pH \rightarrow (7)$$

9) $\mathbf{Cu}_2\mathbf{O}/(\mathbf{Cu}^{2+}, \mathbf{Cu}^+)$



$$E_{df8} = E_8^0 - 0.06pH - 0.03\log(\mathbf{Cu}^{2+}, \mathbf{Cu}^+) \rightarrow (8)$$

Pour $pH = 5.8$, on aura :

$$E_{df7} = E_{(\mathbf{Cu}^{2+}, \mathbf{Cu}^+)/(\mathbf{Cu}^+)}$$

$$E_{df8} = E_8^0 - 0.06(5.8) - 0.03\log(0.20417) \rightarrow (8)$$

$$E_{df8} = E_8^0 - 0.348 + 0.0207 \rightarrow (8)$$

$$E_{df8} = E_8^0 - 0.327 = 0.835$$

$$E_8^0 = 1.162V$$

$$E_{df8} = 1.182 - 0.06pH \rightarrow (8)$$

Pour $pH > 5.8$

1) Système $(\mathbf{Cu}^{2+}, \mathbf{Cu}^+)/(\mathbf{Cu}^0)$

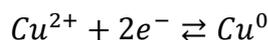
$$E_{DF5} = E^\circ + \frac{0.06}{6} \log[\mathbf{Cu}^{2+}, \mathbf{Cu}^+]$$

$$E_{DF5} = E^\circ + 0.01 \log[\mathbf{Cu}^{2+}, \mathbf{Cu}^+]$$

$$E_{DF5} = 0.2 + 0.01\log[0.20417]$$

$$E_{DF5} = 0.193V$$

2) Couple Cu^{2+}/Cu^0

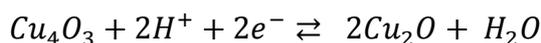


$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = E^\circ + 0.03 \log[Cu^{2+}]$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0.34 + 0.03 \log[0.1]$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0.31V$$

3) système Cu_4O_3/Cu_2O



$$E_{df6} = E_9^0 - 0.06pH \rightarrow (9)$$

Pour $pH = 13.03$, on aura :

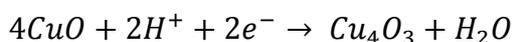
$$E_{df9} = E_{(Cu^{2+},Cu^+)/(Cu^+)}$$

$$E_9^0 - 0.06(13.03) = 0.835V$$

$$E_9^0 = 1.6180V$$

$$E_{df6} = 1.618 - 0.06pH \rightarrow (9)$$

4) système CuO/Cu_4O_3



$$E_{df10} = E_{10}^0 - 0.06pH \rightarrow (10)$$

Pour $pH = 10.76$, on aura :

$$E_{df10} = E_{10}^0 - 0.06pH = 0.0014V$$

$$E_{10}^0 = 0.647V$$

$$E_{df10} = 0.647 - 0.06pH \rightarrow (10)$$

Pour $pH = 13.03$, on aura:

$$E_{df10} = 0.7832 - 0.06pH \rightarrow (11)$$

La Figure IV.3 présente le diagramme $E - pH$ du système $Cu - H_2O$ en introduisant la paramélaconite (Cu_4O_3). Cet oxyde a été défini, initialement, comme un oxyde mixte entre Cu_2O et CuO (présence simultanée des deux degrés d'oxydation du cuivre (Cu^{2+} , Cu^+)). Les résultats de l'étude expérimentale que nous avons réalisée nous a permis de caractériser cet

Signalons aussi qu'une partie de $(\text{Cu}^+, \text{Cu}^0)$ est instable dans H_2O ce qui confirme la transformation de Cu_4O , qui provient de $(\text{Cu}^+, \text{Cu}^0)$, en Cu_4O_3 . Ainsi, une grande partie de la phase $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_4\text{O}_3$ et une phase pure de Cu_4O_3 à des potentiels plus positifs sont instables dans le H_2O d'où leur transformation en CuO (Figure IV.3b). Le domaine de potentiel entre 0 et 1,23 V, correspond au domaine de stabilité thermodynamique de H_2O . Autrement dit, tous les composés qui y ont présents sont stables et peuvent donc coexister.

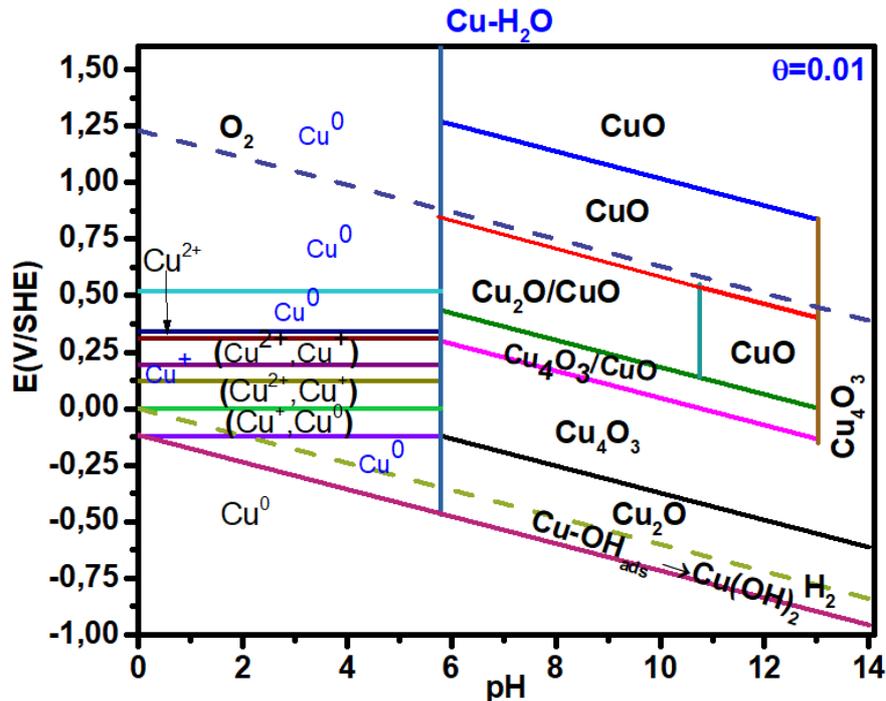


Figure IV.4 Diagramme $E - pH$ du système $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$ en présence du phénomène d'adsorption

Les réactions de surface impliquant l'ion hydroxyle adsorbé à la surface de Cu sont de nature différente que celles impliquant les composés tridimensionnels $\text{Cu} - \text{O}(\text{OH})$. Les diagrammes $E - pH$ présentés sur les Figures (IV.4, 5 et 6) sont différents du diagramme $E - pH$ classique du système $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$ [6-8]. Cependant, la superposition des trois configurations de diagrammes est utile pour mettre en exergue des effets possibles de la couche d'hydroxyle adsorbée sur le comportement électrochimique du cuivre. Pour un pH donné, l'ion hydroxyle s'adsorbe non seulement en dessous du potentiel d'équilibre du couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$, mais aussi à un potentiel bien en dessous du potentiel de formation du premier oxyde de cuivre Cu_2O (Figure IV.4). Cela reflète l'excès de stabilité des espèces chimisorbées (2D) par rapport au composé 3D. Ce qui corrobore avec l'observation que la chimisorption de l'hydroxyle, sur le cuivre, est la première étape du processus de formation de l'oxyde dans le bain [9].

Selon le diagramme de la Figure IV.4, pour un pH donné, la surface métallique de Cu doit être recouverte d'une demi-monocouche d'hydrogène. Pour un taux de recouvrement $\theta = 0.5$ (Figure IV.5), la couche d'hydroxyde déposée forme un composite avec la paramélaconite (Cu_4O_3). De plus, l'hydroxyde se dépose sur une couche de paramélaconite contrairement à la situation où le taux de recouvrement est $\theta = 0.01$ (Figure IV.4) et, la couche d'hydroxyde se dépose sur le cuivre métallique (Cu).

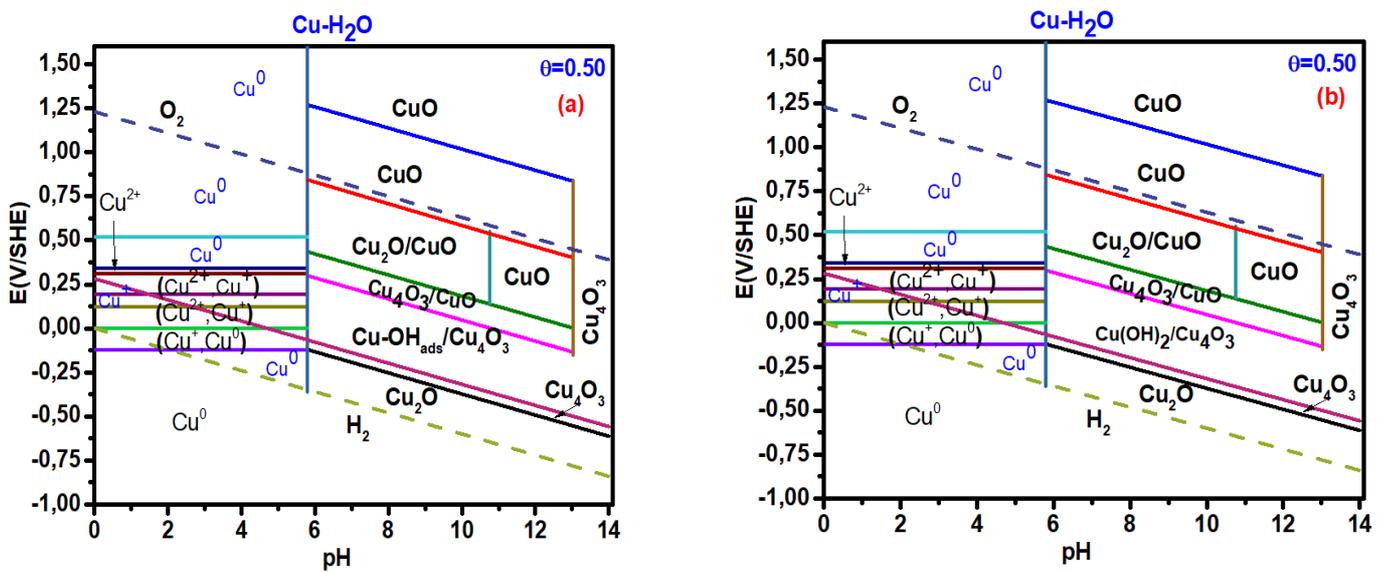
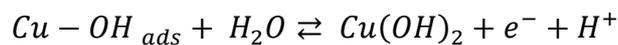


Figure IV.5 Diagramme $E - \text{pH}$ du système $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$ en présence du phénomène d'adsorption

La Figure IV.6 présente la configuration du diagramme $E - \text{pH}$ dans la situation où le taux de recouvrement est $\theta = 0.99$. On remarque que la couche d'hydroxyde s'adsorbe sur la paramélaconite (Cu_4O_3) à des potentiels très positifs. Etant donné que cette phase aussi est instable dans l'eau ce qui conduit à la formation de l'hydroxyde selon:



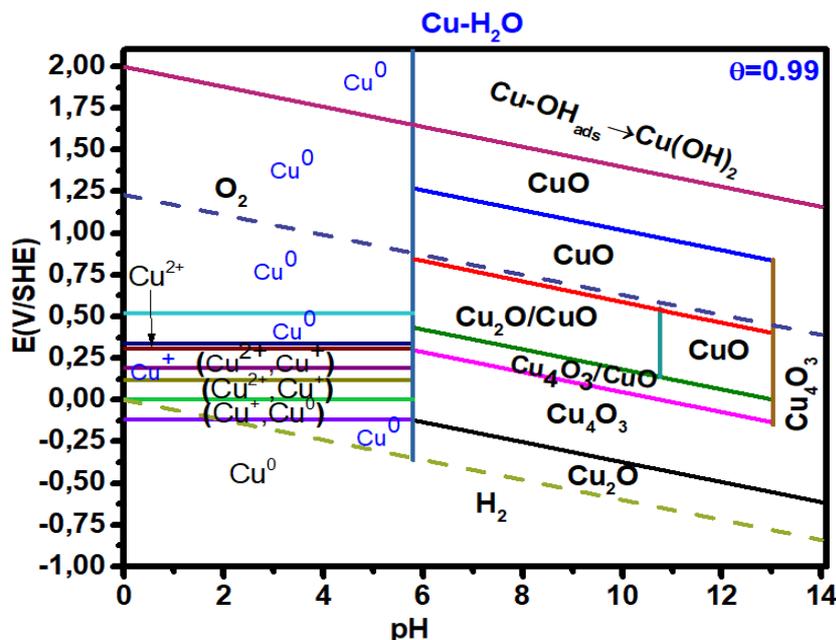


Figure IV.6 Diagramme $E - pH$ du système $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$ en présence du phénomène d'adsorption

IV. 2 Elaboration électrochimique de la paramélaconite (Cu_4O_3)

Dans le chapitre trois, nous avons exposé les différentes propriétés des oxydes de cuivre en passant par la plage de potentiels de leur électrodéposition et les conditions expérimentales qui ont permis leur obtention. Dans les paragraphes suivants, on décrira la démarche expérimentale adoptée pour l'élaboration de couches minces de paramélaconite (Cu_4O_3) à partir du bain d'électrolyse et les résultats exposés dans le chapitre précédent.

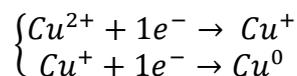
Ainsi, des couches minces de Cu_4O_3 ont été déposées durant 60sec à $-0,2 \text{ V} / \text{Ag} / \text{AgCl}$ à partir d'un bain acétate dans des conditions ambiantes sur un disque en carbone vitreux ($\varnothing = 4 \text{ mm}$) préalablement poli, soigneusement lavé sous ultrasons et séché. Le bain d'électrolyse est constitué d'une solution d'acétate de Cu(II) légèrement acide ($\text{pH} = 5,8$) contenant ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ mol. L}^{-1}$) + CH_3COONa ($0,1 \text{ mol. L}^{-1}$)).

IV. 2.1 Étude Cinétique

IV. 2.1.1 Étude par voltammétrie cyclique

La Figure IV.7 présente le voltammogramme cyclique enregistré avec une électrode en carbone vitreux à partir d'un bain acétate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ mol. L}^{-1}$) + CH_3COONa ($0,1 \text{ mol. L}^{-1}$)) $\text{pH} = 5,8$ à température ambiante avec une vitesse de balayage de 5 mV/s .

Lors du balayage en direction cathodique, on observe un large pic correspondant à la réduction de la paramélaconite selon le mécanisme suivant [10]:



Soit:

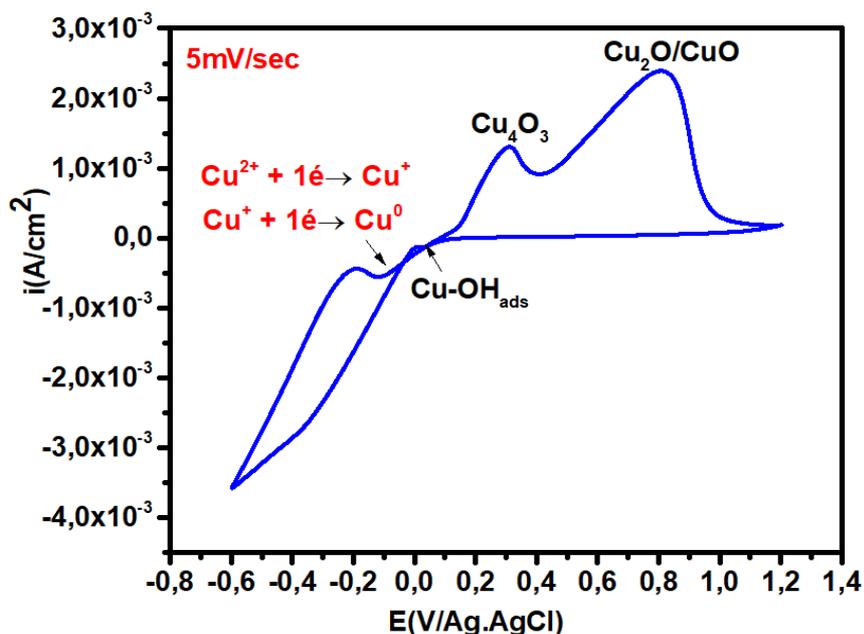
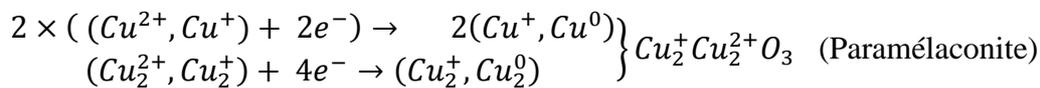


Figure IV.7 Voltammogramme cyclique enregistré avec une électrode en carbone vitreux ($\varnothing = 4\text{mm}$) à partir d'un bain acetate $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0,1\text{mol. L}^{-1}$) + CH_3COONa ($0,1\text{mol. L}^{-1}$) $\text{pH} = 5,8$, $v_b = 5\text{mV/s}$.

Lors du balayage retour, en direction anodique, deux pics apparaissent. Le premier, à $+0,3\text{V}$, correspond à l'oxydation de Cu_4O_3 ; le second à $+0,8\text{V}$ est attribué à l'oxydation du composite $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ selon le mécanisme suivant :

- Oxydation du cuivre en cuprite



- Oxydation de la Cu^+ et du cuivre métallique simultanément en paramélaconite



IV. 2.1.2 Influence de la vitesse de rotation

La Figure IV.8 présente l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur les voltammogrammes cycliques enregistrés à partir d'un bain acétate ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ($0,1 mol.L^{-1}$) + CH_3COONa ($0,1 mol.L^{-1}$)) avec une vitesse de balayage $v_b = 10mV/s$. Dans la partie anodique des voltammogrammes, un large pic apparaît entre 0.3 et 0.8 V qui peut être attribué à l'oxydation de la couche $Cu_2O/Cu_4O_3/CuO$ (couche multiplex de $Cu_2O/Cu_4O_3/CuO$). De plus, on observe un déplacement du pic anodique vers des potentiels plus positifs lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente. Par ailleurs, la corrélation entre le courant du pic (i_p^a) et la vitesse de rotation (Ω) peut être mise en exergue par le graphe $i_p^a = f(\Omega)^{1/2}$ (insert de la Figure (IV.8)). En fait, on observe une augmentation de la densité de courant d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation, ce qui est caractéristique du critère de Levich:

$$i_L = 0.62 \times nFD^{2/3}v^{-1/6}\Omega^{1/2}C$$

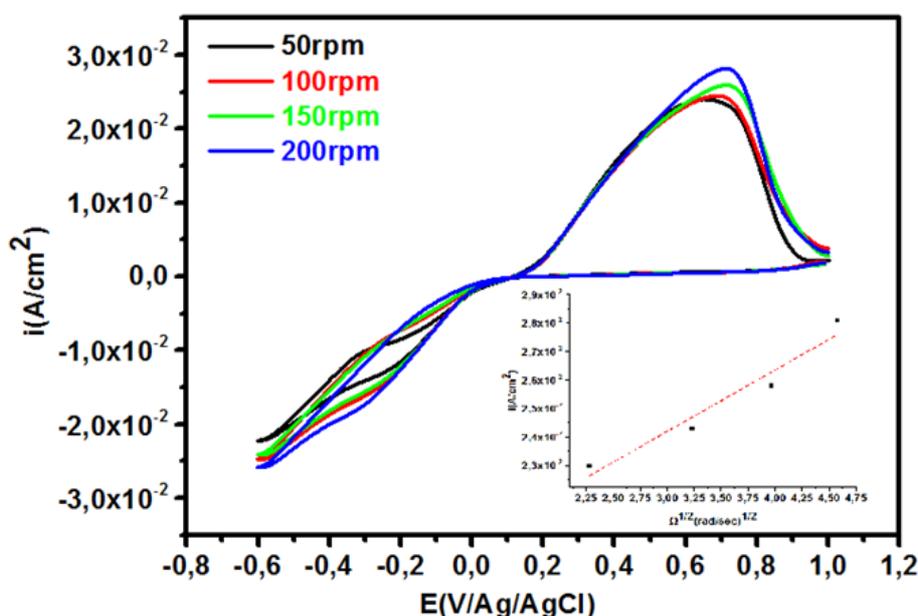


Figure IV.8 Voltammogramme cyclique enregistré avec une électrode en carbone vitreux ($\varnothing = 4mm$) , pour différentes vitesses de rotation de l'électrode, à partir d'un bain acétate ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ($0,1 mol.L^{-1}$) + CH_3COONa ($0,1 mol.L^{-1}$)) $pH = 5,8$, $v_b = 10mV/s$. $i_p^a = f(\Omega)^{1/2}$ (Insert dans la figure IV.8)

En effet, le lieu géométrique des points est une droite passant par l'origine, indiquant que le processus d'oxydation est sous contrôle de la diffusion. Par conséquent, le coefficient de diffusion peut être déduit à partir de la droite de Levich, soit :

$$D = 1.73 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}.$$

IV.3 Nucléation et croissance de Cu₄O₃

Le mécanisme du processus de nucléation, dans les premiers instants de l'électrodeposition de Cu₄O₃, est étudié par le tracé des transitoires de courant ($I = f(t)$). La Figure IV.9 met en évidence, dans l'étape initiale, une diminution de la densité de courant correspondant à la décharge de la double couche et à la formation des premiers germes ($t < t_{max}$). Dans la zone, $t > t_{max}$, la densité de courant diminue, ce qui caractérise l'étape de croissance des nucléis. Pour des temps de dépôt plus longs, la densité de courant évolue pour atteindre une valeur stable d'environ $-0.99 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Il est intéressant de noter que la diminution de la densité de courant indique que le système est sous contrôle de la diffusion selon l'équation de Cottrell [11].

Pour caractériser le mécanisme de croissance et de nucléation de la paramélaconite, le modèle théorique développé par Scharifker et Hills a été appliqué avec succès pour analyser les transitoires de courant déduites de l'étude chronoampérométrique [12-14]. Selon ces auteurs, la loi de vitesse de la croissance 3D des «îlots», lors du dépôt électrochimique, dépend du mécanisme de nucléation et de croissance. Les modèles de dépôt sur substrat étranger supposent généralement que la nucléation se produit en certains endroits spécifiques de la surface [15,16] et le mécanisme de nucléation est généralement décrit en termes de nucléation instantanée ou progressive. Si la vitesse de nucléation est rapide par rapport à la vitesse de croissance résultante, dans ce cas, les nucléis se forment sur tous les sites de croissance possibles en très peu de temps et la nucléation est considérée comme instantanée. D'autre part, si la vitesse de nucléation est lente, la nucléation continuera à avoir lieu à la surface pendant que d'autres amas sont en croissance et la nucléation est considérée comme progressive [17].

Pour distinguer les processus de nucléation instantanés et progressifs, les données chronoampérométriques expérimentales sont utilisées dans une représentation graphique non dimensionnelle pour les comparer avec les courbes théoriques (Figure IV.9b) résultant des équations suivantes :

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1.9542}{t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \right] \right\}^2 \quad (4)$$

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1.2254}{t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (5)$$

Où (i) représentent la densité de courant, (t) le temps de dépôt. i_{max} et t_{max} sont les maximum de la densité de courant et du temps correspondant à i_{max} respectivement.

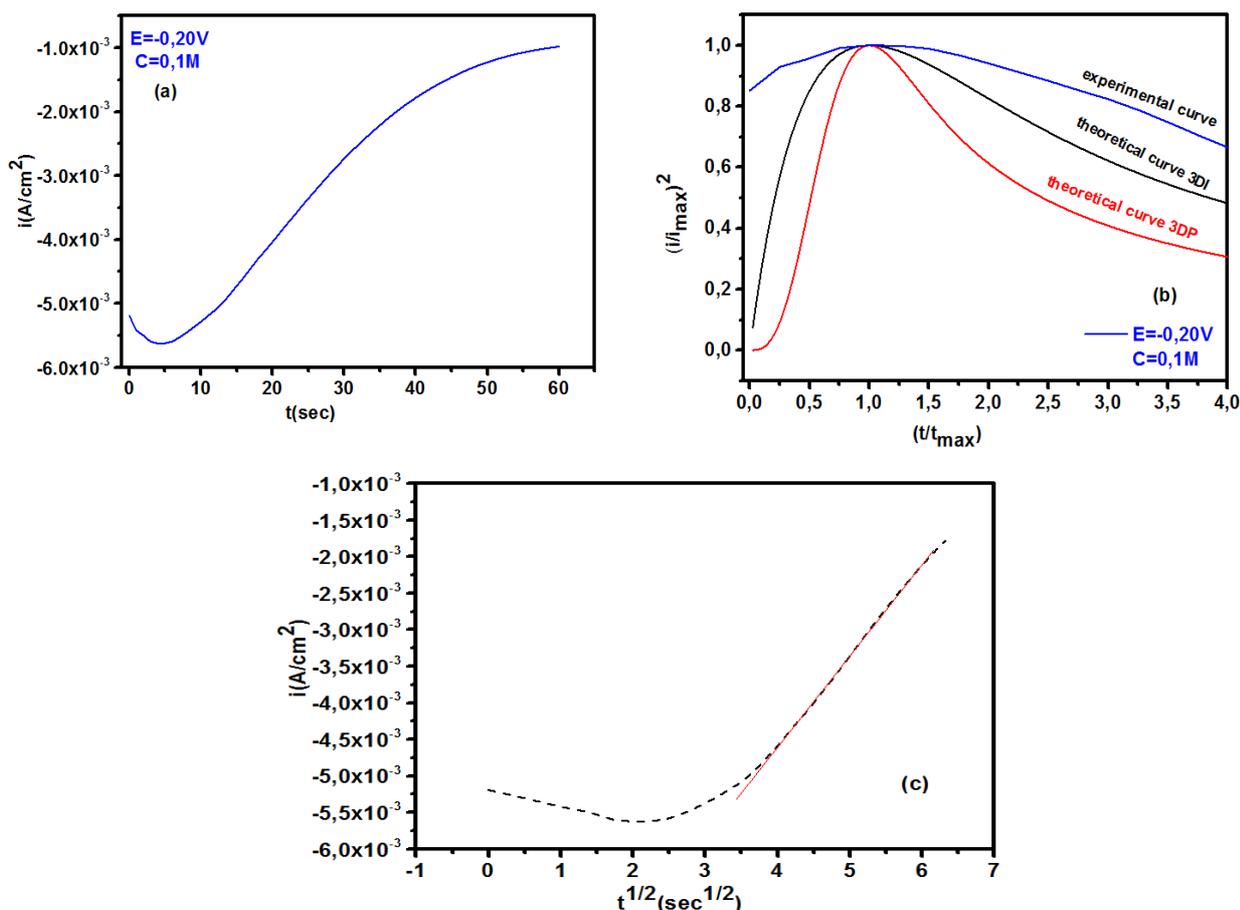


Figure IV.9 (a): Transitoires de courant de dépôt de Cu_4O_3 sur une électrode de carbone vitreux à $-0.2 V$ pour $t = 60 sec$; (b) tracé non dimensionnel $\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \left(\frac{t}{t_{max}}\right)$ de la transitoire de courant ; (c) graphe $i = f(t^{1/2})$ pour les premiers instants de dépôt de Cu_4O_3

Sur la base des données de l'étude chronoampérométrique et du mécanisme de nucléation, les paramètres caractéristiques tels que le coefficient de diffusion (D) et la densité des nucléis (N_0) sont donnés par les équations suivantes:

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(nFC)^2} \quad (6)$$

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{nFC}{i_{max} t_{max}}\right)^2 \quad (7)$$

Avec: n , le nombre d'électrons mis en jeu, F la constante de Faraday, C la concentration des ions Cu^{2+} dans le bain, M est la masse molaire du dépôt et ρ sa densité.

A partir des valeurs moyennes des produits ($i_{max}^2 \times t_{max}$), on calcule la valeur du coefficient de diffusion D et celle de la densité des noyaux N_0 pour Cu_4O_3 , soit :

$$D = 2.79 \times 10^{-6} cm^2 \cdot sec^{-1}$$

Et

$$N_0 = 1.62 \times 10^5 cm^{-1}$$

A partir de ces valeurs, on peut estimer qu'à $-0.2 V$, la densité des noyaux N_0 est faible ce qui indique que l'état de saturation est atteint. Une autre approche peut être envisagée pour caractériser le mode de nucléation lors des premiers instants du processus d'électrocrystallisation. En l'occurrence, le tracé du graphe $i = f(t^{1/2})$ (Figure IV.9c), selon l'équation suivante:

$$i(t) = zF c^{1/2} D^{3/2} N_0 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} t^{1/2} \quad (8)$$

On note de manière claire, sur cette courbe, un bon degré de linéarité, confirmant que les noyaux se forment instantanément sur la surface de l'électrode aux premiers instants du dépôt.

Si on considère la Figure IV.9b, on remarque que la courbe expérimentale s'écarte des courbes théoriques issues du modèle de Charifker et Hills qui suggèrent une forme sphérique pour les nucléis alors que dans notre cas, l'analyse morphologique révèle une forme dendritique et une déformation du rayon R selon le schéma suivant :

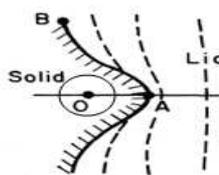


Schéma IV.1 Déformation de rayon R

Si on reprend maintenant la valeur du coefficient de diffusion calculé d'une part, par le critère de Levich et celle déduite du modèle de S. & H d'autre part. L'écart observé entre ces valeurs peut s'expliquer en considérant les conditions opératoires utilisées. En effet, D calculé à partir de l'étape initiale du processus de dépôt, le courant enregistré (modèle de S. & H.) est probablement dû à la décharge de la double couche électrochimique et des ions adsorbés sur

la surface de l'électrode. De plus, ce modèle considère le système à l'état stationnaire donc en absence de convection. En revanche, D déduit par l'équation de Levich, l'électrode est un disque tournant ; autrement dit, il ya la présence du phénomène de convection et c'est probablement ce dernier qui est à l'origine de l'écart observé.

En fin de compte, on peut suggérer que le processus cinétique de dépôt de la paramélaconite (Cu_4O_3) est sous contrôle mixte diffusion-convection dans le cas de l'électrode à disque tournant (Levich). En revanche, le processus de dépôt de Cu_4O_3 est sous contrôle de la diffusion si on considère le modèle de S. & H.

IV.4 Caractérisation morphologique et structurale

Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) et les images MEB de Cu_4O_3 , tel qu'il est préparé ($-0.2 V$ durant $60 sec$), sont présentés sur la Figure IV.10. Le spectre DRX des dendrites de Cu_4O_3 révèle (Figure IV.10d) des pics de diffraction 2θ à $36,14^\circ$ et $54,67^\circ$, correspondant aux plans de réseau (004) et (312) respectivement dans Cu_4O_3 tétragonal (Fichier JCPDS N° 01 – 083 – 1665), aucun autre pic n'a été observé en plus des pics du substrat. Autrement dit, l'absence de pics relatifs à Cu_2O et ou CuO suggère que le dépôt préparé correspond bien à la phase pure de Cu_4O_3 .

Le Tableau IV. 2 regroupe les résultats des paramètres calculés à partir du spectre DRX. On remarque que les paramètres de maille de Cu_4O_3 que nous avons calculés sont en bon accord avec les résultats donnés dans la littérature. De plus, les résultats obtenus confirment que Cu_4O_3 se forme par la substitution de quelques ions de Cu^{2+} par des ions Cu^+ , même si $r_{Cu^+} > r_{Cu^{2+}}$, ce qui a provoqué une expansion dans le volume de la maille de Cu_4O_3 . Autrement dit, la déformation de la structure de CuO (monoclinique) pour former une structure tétragonle de la paramélaconite (Cu_4O_3).

La Figure IV.10 (a, b, c) montre des images MEB du film de Cu_4O_3 . L'image à faible grossissement (Figure IV.10a) indique que le dépôt est dense (grande quantité de particules) alors qu'avec un fort grossissement, l'image (Figure IV.10b) indique clairement que les particules sont de forme dendritique. D'autres images agrandies (Figure IV.10a-c) indiquent que les dendrites de Cu_4O_3 sont composées de nombreuses nanopyramides et présentent une structure 3D multifacettes avec différentes orientations.

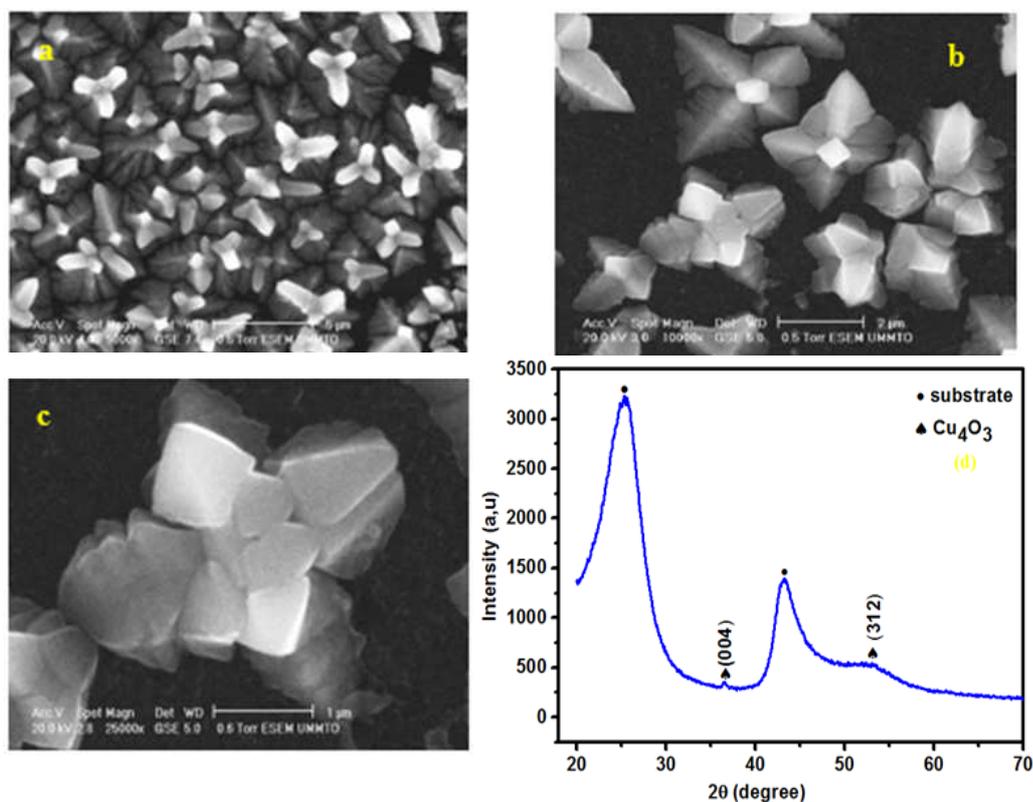


Figure IV.10 (a,b,c) : Images MEB du film de Cu_4O_3 , déposé à -0.2 V , sur une électrode de carbone vitreux à partir du bain acétate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ mol. L}^{-1}$) + CH_3COONa ($0,1 \text{ mol. L}^{-1}$)), $\text{pH} = 5,8$, d) : Spectre DRX du film de Cu_4O_3 .

Paramètres de maille de Cu_4O_3	Valeurs expérimentales	Valeurs expérimentales (littérature)	Valeur calculée (littérature)
a	5.837 \AA	5.873 \AA	5.595 \AA
b	5.837 \AA	5.873 \AA	5.595 \AA
c	9.932 \AA	9.932 \AA	9.650 \AA
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°	
Volume de la maille (\AA^3)	338.338	334.7 \AA^3	
r_{Cu^+}	0.96 \AA	[1]	
$r_{\text{Cu}^{2+}}$	0.72 \AA		
$r_{\text{O}^{2-}}$	1.4 \AA		

Tableau IV.2 Paramètres de maille de Cu_4O_3 déduit du spectre DRX de la figure IV.10d

IV. 5 Analyse XPS

La composition élémentaire de surface, l'état chimique et la structure électronique ont une influence sur les propriétés électroniques et optiques des couches minces. Ainsi, la sensibilité externe de la surface de la technique XPS et sa capacité à résoudre de petits changements dans la configuration de liaison locale ont été mises à profit pour mettre en évidence la composition chimique de surface et la structure électronique des couches minces de Cu_4O_3 .

L'analyse de la surface révèle, Figure IV.11, la présence de pics de niveau du cœur $\text{Cu}2P$ à (952.42 eV et 932.61eV); $\text{Cu}3s$ à 122.52 eV ; $\text{Cu}3P$ à 75.95eV ; $3d$ à 3.28eV et Cu(LMM) : les pics des spectres Auger ($L_3M_{45}M_{45}$) à 570.1eV ; $L_3M_{23}M_{45}$ à 650.09eV et $L_3M_{23}M_{23}$ à 715.82eV. Avec des pics supplémentaires $\text{N}1s$ à 400eV, $\text{C}1s$ à 285eV et O (KLL) à 977.2eV[18-20].

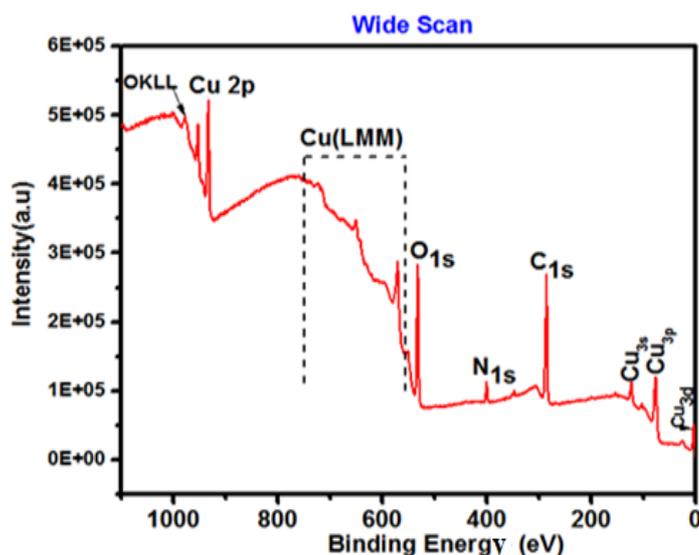


Figure IV.11 Spectre XPS de l'oxyde de cuivre

Les Figures IV.12 et 13 présentent les spectres XPS à haute résolution du niveau de cœur $\text{Cu}2P$ de Cu_4O_3 . On peut remarquer que $\text{Cu}2P^{1/2}$ et $\text{Cu}2P^{3/2}$ montrent, respectivement une division spin-orbite de 19 eV en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [21]. De plus, on note la présence de pics satellites à une énergie supérieure de 8 eV par rapport à l'énergie du pic principal $\text{Cu}2P$ et qui sont, à l'origine, dus à la présence de multiples excitations dans les oxydes de cuivre. Ils caractérisent aussi la présence de CuO [20]. Par ailleurs, il faut signaler l'absence du pic satellite de Cu^+ dont la cause est attribuée à la présence

de lacunes d'oxygène (déficit d'oxygène). Ce qui confirme la formation de la paramélaconite Cu_4O_3 .

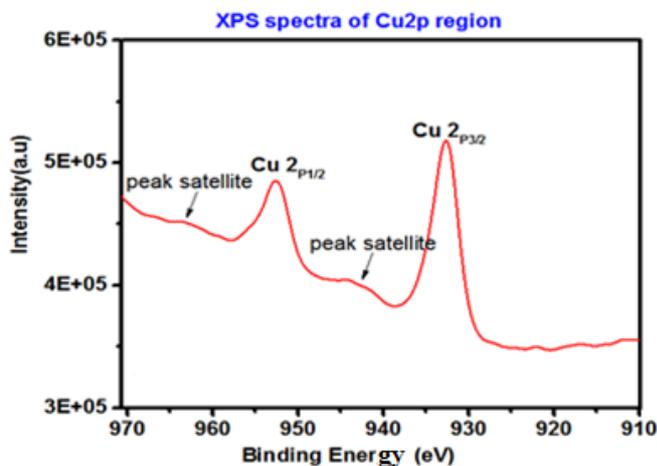


Figure IV.12 Spectres XPS de niveau du Cœur $Cu2P$ pour les couches minces de Cu_4O_3 .

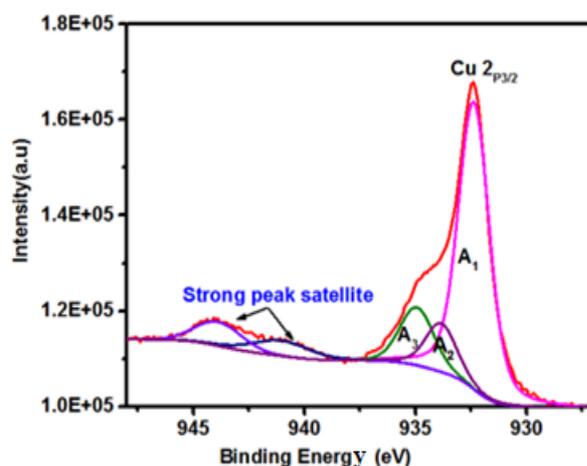


Figure IV.13 Spectres de niveau du cœur $Cu2P^{3/2}$ pour les espèces Cu^{2+}, Cu^+ en couche mince

La déconvolution du pic $Cu2P^{3/2}$ (Fig. IV.12) révèle la présence de trois pics (A_1 , A_2 , et A_3) (Figure IV.13). Le pic, A_1 à $932.4 eV$, correspond à l'état d'oxydation Cu^+ des films de Cu_2O [22]. Le second pic, A_2 , à $933.8 eV$ est attribué à Cu^{2+} de CuO et le troisième, A_3 à $934.9 eV$ correspond à Cu^{2+} de $Cu(OH)_2$. Notons par ailleurs, que la présence de Cu^{2+} est confirmée par l'observation de deux pics satellites centrés respectivement à $941.0 eV$ et $934.9 eV$ [22].

Le pic correspondant à l'état d'oxydation Cu^+ peut aussi être confirmé par le spectre Auger (XAES). Selon les résultats de la littérature, le pic $Cu2P^{3/2}$ correspondant à l'état d'oxydation Cu^+ est très proche de l'état Cu^0 du film de Cu centré à $932.4 eV$ [23]. De ce fait, et en absence de différence notable dans le spectre $Cu2P^{3/2}$ pour Cu et Cu_2O , il est difficile de déterminer la phase Cu^0 métallique dans la phase oxyde Cu_2O . Autrement dit, pour confirmer la formation de Cu^0 , des spectres excités aux rayons X (XAES) ont été également enregistrés. Cu métallique se distinguant de Cu_2O par les spectres $Cu(LMM)$, une distinction plus difficile à mettre en évidence avec $Cu2P$.

La figure IV.14 illustrant les spectres $Cu(LMM)$, les énergies de liaison de $Cu(LMM)$, la transition de $Cu(LMM)$ de Cu^+ à $570.1 eV$ (Figure insérée) est en accord avec les valeurs de la littérature [18]. La transition de Cu^0 à $568.1 eV$ [18] n'a pas été détecté.

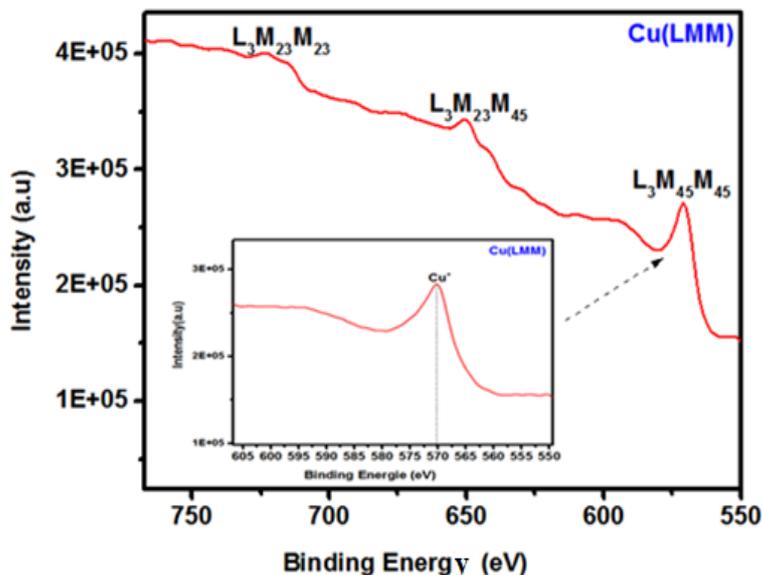


Figure IV.14 Spectres Auger Cu (LMM)

L'analyse XPS confirme l'élaboration électrochimique de la paramélaconite Cu_4O_3 présentée dans la première partie. En effet, l'analyse des spectres révèle la présence simultanée des deux phases Cu^+ et Cu^{2+} . La proportion des deux oxydes dans la phase paramélaconite est donnée par le rapport $\text{Cu}(I)/\text{Cu}(II)$ selon:

$$I_{932.4}/[I_{933.8}+I_{934.9}+I_{941}+I_{943.9}] = 1.7$$

Notons que le rapport est supérieur à la valeur théorique qui est de 1. Ce qui indique que la surface du film mince de Cu_4O_3 déposé est riche en phase $\text{Cu}_2\text{O}(\text{Cu}^+)$ par rapport à $\text{CuO}(\text{Cu}^{2+})$ [24]. Cette indication est confirmée par l'intensité du pic de (Cu^+) qui présente une intensité plus forte comparée à celle de Cu^{2+} dans (CuO) et Cu^{2+} dans $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$.

Il faut remarquer, par ailleurs, que l'analyse XPS du pic de cœur $1s$, des films déposés par voie électrochimique (Figure IV.15), révèle un pic principal intense situé à 531.67eV correspondant à Cu_2O , un pic à 530.87eV correspondant à CuO ; le pic à 533.07eV est attribué à l'hydroxyde (OH^-) qui contribue dans la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Pour les deux premiers pics, la composante principale du pic de cœur $\text{O}1s$ peut être attribuée aux anions O^{2-} présents au sein de chaque oxyde. La différence entre les deux énergies de

liaison ($E_L(O^{2-} \text{ dans } Cu_2O) > E_L(O^{2-} \text{ dans } CuO)$) est liée à la différence de l'ionicté moyenne de la liaison $Cu - O$ (donc à la différence de la charge réelle portée par l'atome d'oxygène q_0) au sein des deux composés (Cu_2O et CuO) [21]. Le troisième pic (Figure IV.15) observé à des énergies de liaison plus élevées, 533.07 eV, caractérise la présence de l'hydroxyde adsorbé à la surface de l'oxyde de cuivre [24].

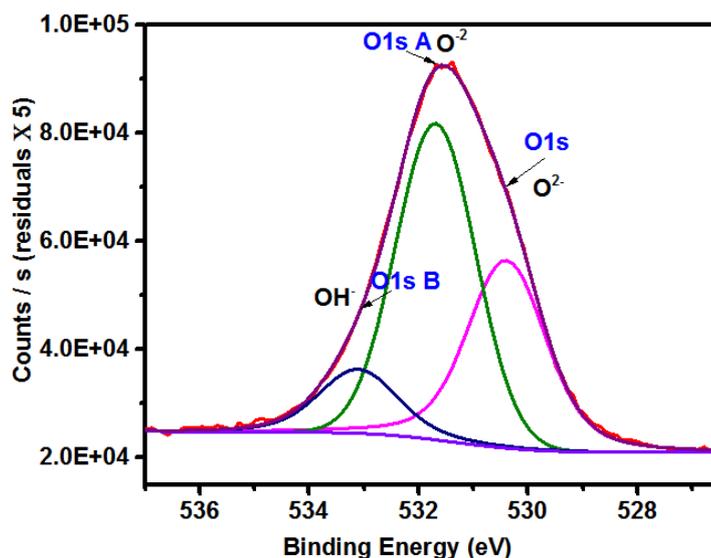


Figure IV.15 Spectres XPS de O1s

Signalons également (Figure IV.16) la présence d'impuretés de surface caractérisées pour les groupements de type $C = O$; $C - O$ et C-C, révélées à partir de l'analyse conjointe des pics de cœur O1s et C1s. Ce qui peut être attribué au dépôt d'acétates à la surface du film Cu_4O_3 .

Si on compare les analyses DRX et XPS effectuées sur les matériaux élaborés, l'écart entre ces analyses peut avoir pour origine les différentes profondeurs d'échantillonnage de ces outils de caractérisation analytique. Les écarts constatés suggèrent que la phase cristalline dans la région de la surface est différente. La différence entre la DRX et l'XPS est que cette dernière est une technique très sensible à la surface et qu'on ne peut obtenir l'information de composition qu'à partir de la première monocouche de la surface. La phase OH n'a pas été détectée par DRX parce que les sondes DRX n'existent qu'en phase cristalline.

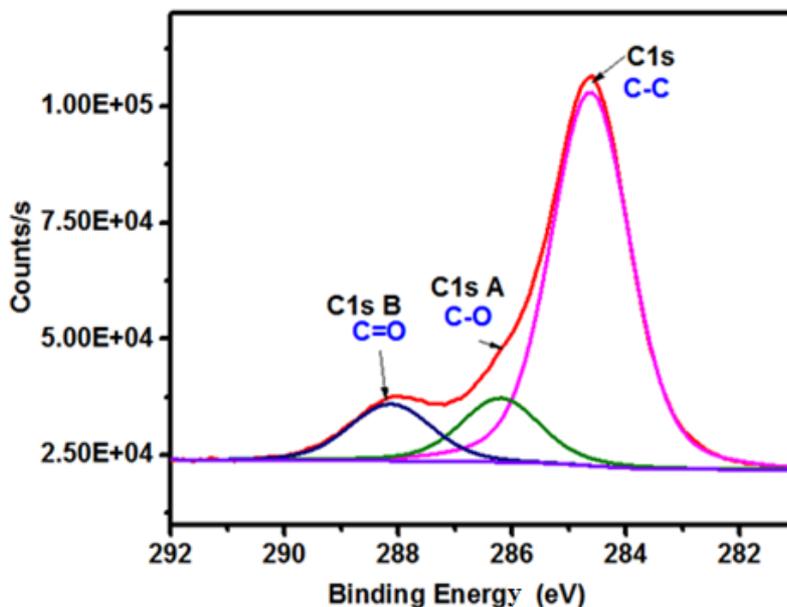
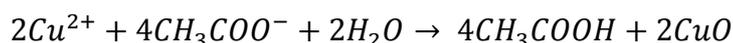


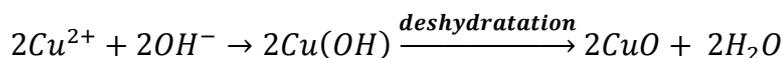
Figure IV.16 Spectres XPS de C1s

Au regard des résultats et constatations exposés dans les paragraphes précédents, on peut proposer les mécanismes dont une représentation schématique est présentée par le schéma IV.2 de formation des différents oxydes de cuivre élaborés par voie électrochimique à partir des bains d'électrolyse utilisés dans le cadre de cette thèse, soit :

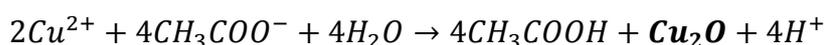
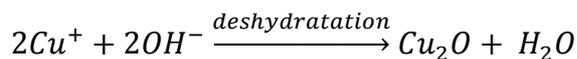
○ **Formation de la Ténorite CuO (mécanisme 1)**



- Pour la formation de 2CuO :



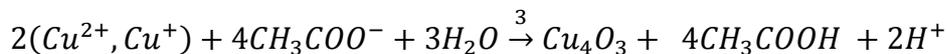
○ **Pour la formation de Cu_2O (mécanisme 2)**



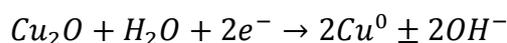
○ **Formation de la paramélaconite Cu_4O_3**

Partant de la caractérisation de surface par XPS, la régénération des acétates, la présence d'hydroxyde adsorbé en surface et compte tenu de l'étude thermodynamique du bain d'électrolyse on peut suggérer que la formation de Cu₄O₃ selon les mécanismes suivants :

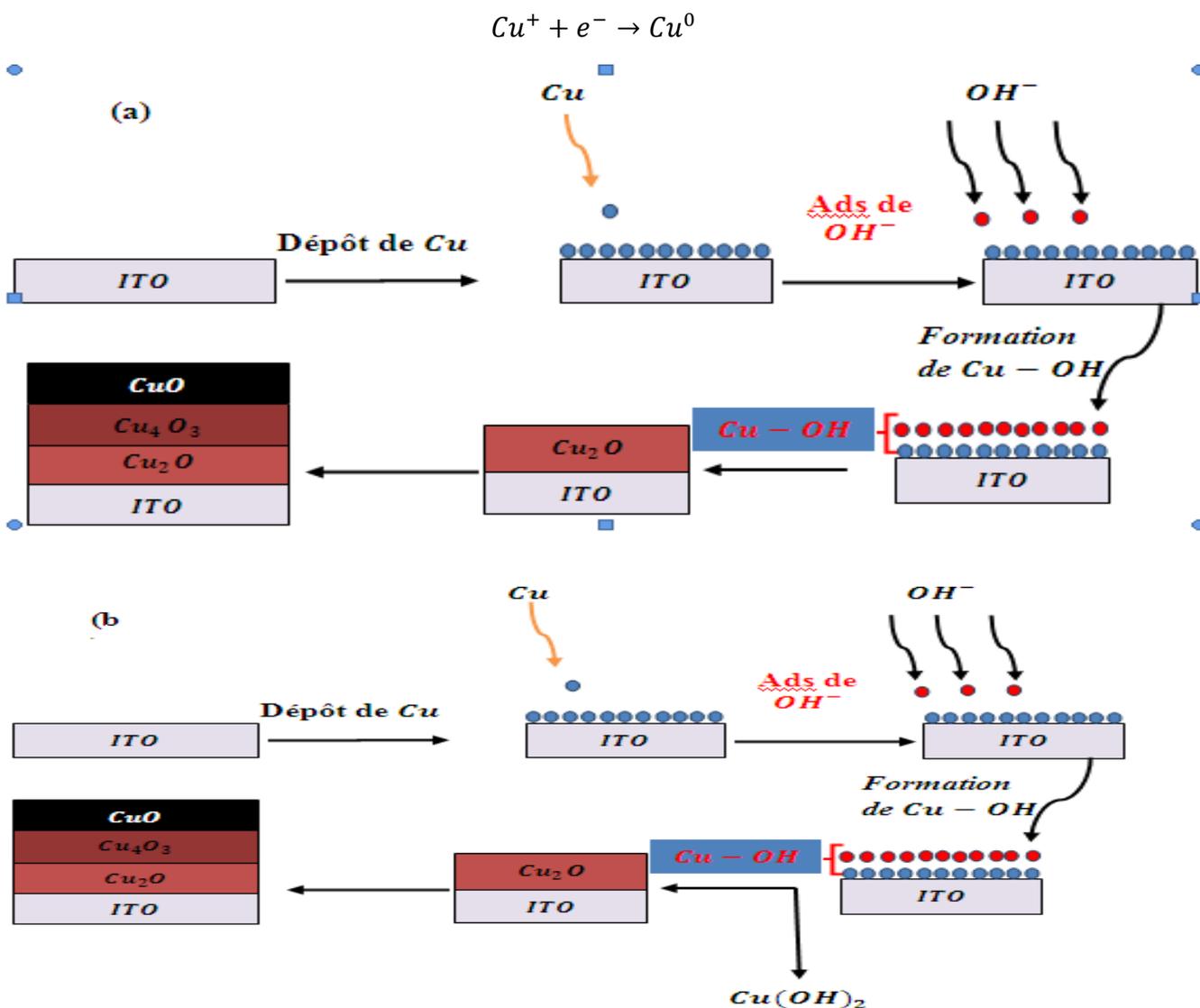
Mécanisme (3)



- o Formation du cuivre métallique Cu⁰



- Pour la formation de Cu⁰



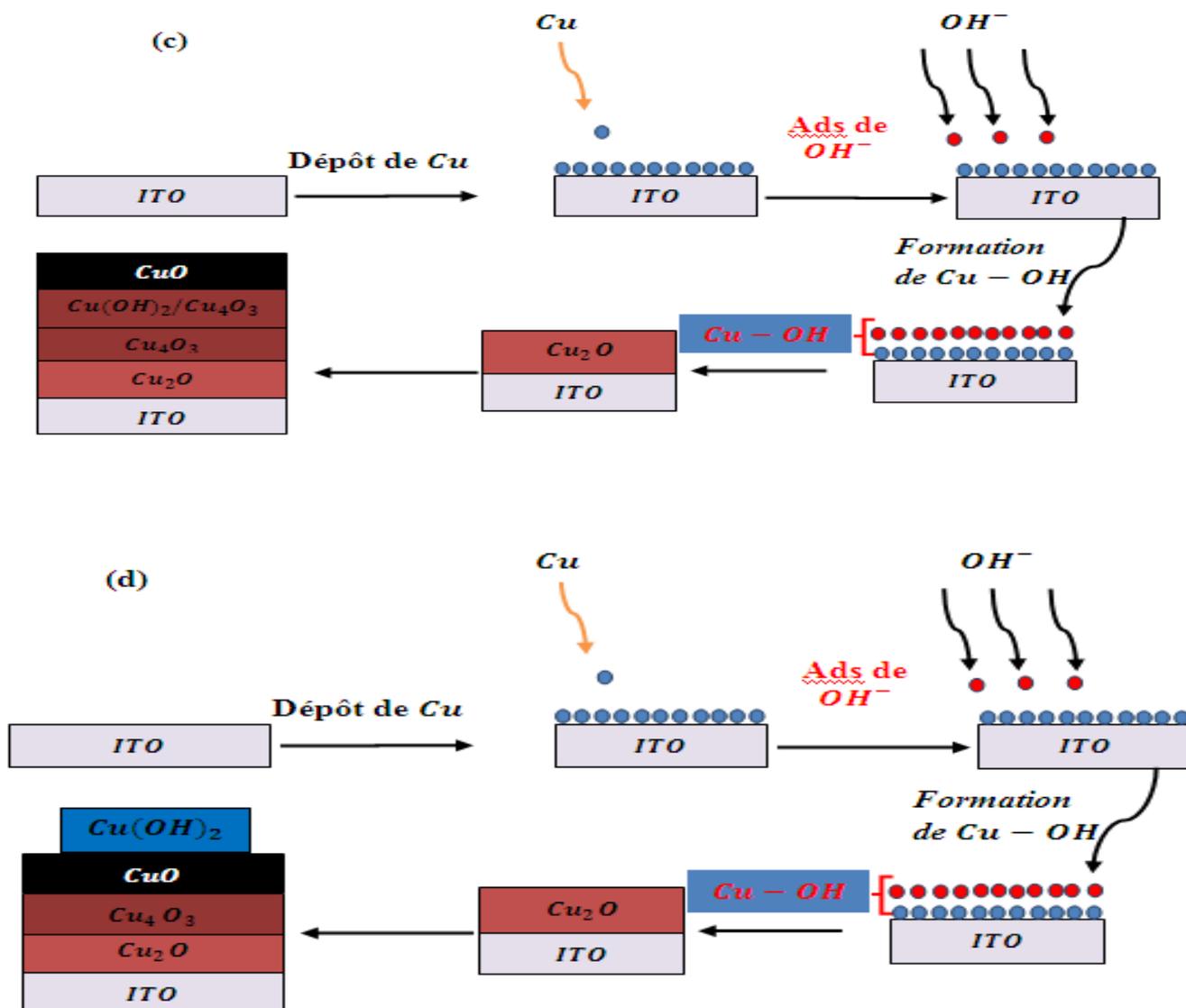


Schéma IV.2 Représentation schématique des mécanismes de formation des oxydes de cuivre Cu_xO_y : a) mécanisme de formation des oxydes de cuivre sans phénomène d'adsorption, b) présence du phénomène d'adsorption avec un taux de 0.01, c) présence du phénomène d'adsorption avec un taux de 0.5 ; d) présence du phénomène d'adsorption avec un taux de 0.99.

IV.6 Electrodéposition de couches minces de Cu_2O

L'étude thermodynamique, pour le tracé du diagramme potentiel pH du système ($\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$), présenté dans les paragraphes précédents, révèle que l'adsorption de l'ion hydroxyle représentait une étape importante dans le processus de formation des oxydes de cuivre. Par exemple, si on considère la formation de Cu_2O , deux situations peuvent être envisagées. Dans la première on remarque (Figure IV.3a, b) que l'hydroxyde adsorbé est très stable en solution. Autrement dit, Cu_2O se forme directement (c'est le premier oxyde de cuivre). En

revanche, en présence du phénomène d'adsorption, il faut considérer l'effet du taux d'adsorption sur la formation de Cu_2O . En d'autres termes, la stabilité de l'ion OH^- dans la solution et qui se transforme ensuite soit en Cu_2O ou bien en composite $Cu(OH)_2/Cu_2O$ (Figures IV.4,5 et 6). Ainsi :

➤ **OH^- adsorbé non stable en solution**

Lorsque l'ion hydroxyle adsorbé est instable en solution, il se forme $Cu(OH)_2 - Cu_2O$ situation illustrée sur la Figure IV.4 avec le taux de recouvrement $\theta = 0.01$ (schéma IV.2b)

➤ **OH^- adsorbé stable en solution**

Lorsque l'ion hydroxyle adsorbé est stable en solution, Cu_2O se forme directement quelque soit le taux de recouvrement; situation illustrée sur les figures Figure IV.5 et 6 avec les taux de recouvrement $\theta = 0.5$ et 0.9 (schéma IV.2 c et d)

En fin de compte, l'élaboration électrochimique des oxydes de cuivre à partir de bains d'électrolyse à base d'acétate de cuivre contenant $0.03 ; 0.05$ et 0.1 mol. L^{-1} en ions $Cu(II)$, nous a permis de mettre en évidence le temps(t) de dépôt.

Ainsi,

- ✓ $t = 1 \text{ min}$: dépôt de Cu_4O_3
- ✓ $t = 20 \text{ min}$: dépôt de Cu_xO_y
- ✓ $t = 10 \text{ min}$: dépôt de Cu_2O

IV.6.1 Caractérisation morphologique

La figure IV.17 présente les images MEB de films de Cu_2O déposés, sur un substrat d'ITO, à différents potentiels à partir du bain acétate contenant 0.1 mol. L^{-1} en ions $Cu(II)$. Ces images mettent en évidence l'influence du potentiel sur la morphologie des films déposés.

En effet, pour $E = -0.16 \text{ V/Ag/AgCl}$, on observe (Figure IV.17a) une croissance latérale de dendrites de Cu_2O ; la surface du substrat n'est pas totalement recouverte. A -0.17 V , on peut remarquer (Figure IV.17b) une croissance latérale des dendrites de Cu_2O avec des branches très longues; la surface du substrat est totalement recouverte. Lorsque le potentiel de dépôt est de -0.18 V , l'image du dépôt obtenu (Figure IV.17 c) montre une croissance des branches s'effectuant d'une manière verticale et latérale avec un recouvrement partiel de la surface. Lorsque le dépôt est élaboré à -0.19 V l'image de la surface (Figure IV.17d) présente une morphologie différente des précédentes. En effet, on observe une forme pyramide triangulaire avec un recouvrement total de la surface.

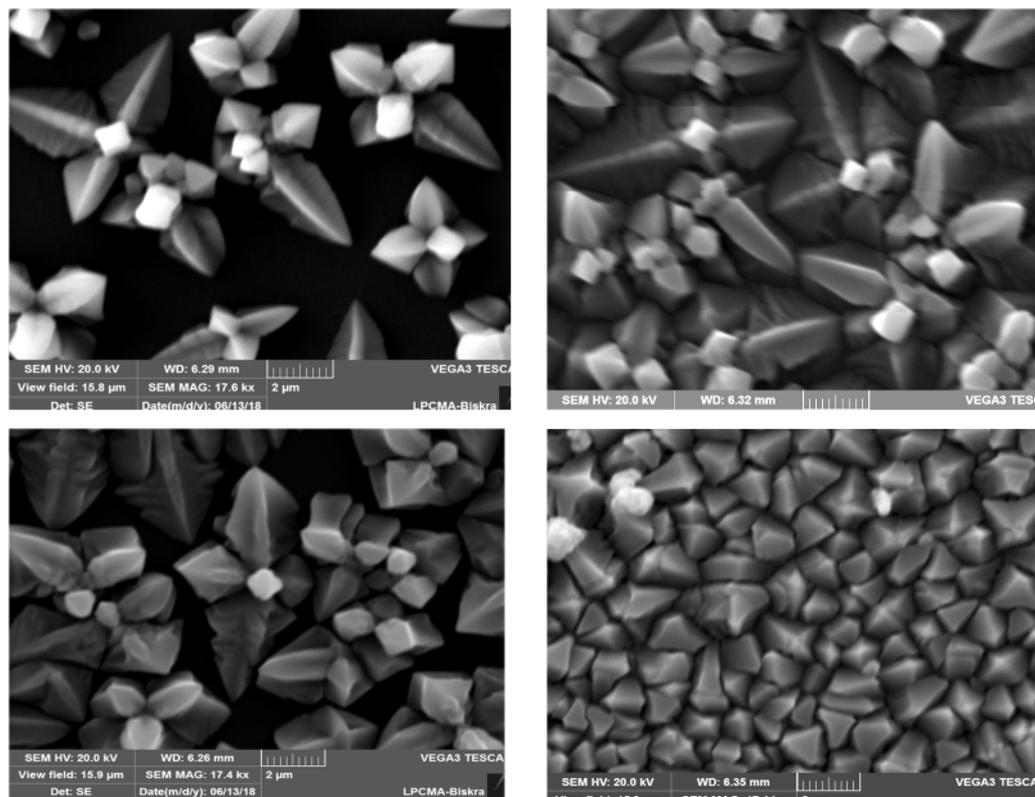


Figure IV.17 Images MEB des films de Cu_2O déposés sur ITO à partir d'un bain acétate à 0.1 mol. L^{-1} en ions Cu(II) , pour différents potentiels: a) $E = -0.16 \text{ V}$, b) $E = -0.17 \text{ V}$, c) $E = -0.18 \text{ V}$ et d) $E = -0.19 \text{ V}$.

L'évaluation moyenne de l'épaisseur des films déposés a été effectuée grâce à l'analyse des coupes transversales réalisées sur les surfaces des substrats. Les images MEB de la Figure IV.18 (a, b) illustrent les morphologies des coupes transversales des films de Cu_2O déposés à -0.17 V et -0.18 V . On note en effet, que les dépôts présentent une forme pyramide-triangulaire avec des épaisseurs différentes en fonction de la concentration et du potentiel appliqué avec une épaisseur moyenne du film qui reste inférieure à $3 \mu\text{m}$

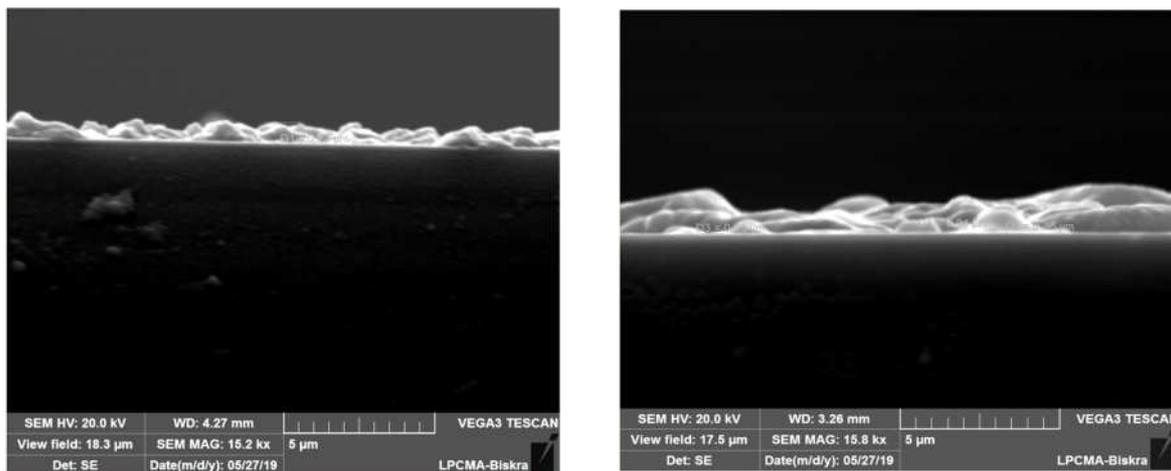


Figure IV.18 Images en coupe transversale des films de Cu_2O déposés à :a) $E = -0.17V$ et b) $E = -0.18V$

IV.6.2 Caractérisation structurale

La figure IV.19 présente les spectres *DRX* des films de Cu_2O déposés sur un substrat d'*ITO*, à partir du bain acétate contenant 0.1 mol.L^{-1} en ions Cu(II) , durant 10 min, en fonction du potentiel. Les spectres mettent en évidence, en plus des pics relatifs au substrat, des phases pures de Cu_2O avec différentes orientations préférentielles: (110), (111), (200), (220), (311) et (222). De plus, on peut marquer que les films se déposent préférentiellement selon l'orientation (111). On note que pour le dépôt élaboré à $-0.17V$, le pic qui suit le plan (111) est plus intense par rapport au film déposé à $-0.16V$. Ce résultat est relié au caractère semi-conducteur du matériau. En effet, à $E = -0.17V$, ce dernier se comporte comme un semi-conducteur de type *p* avec une préférence pour l'orientation (111) [25]. Pour le dépôt élaboré à $-0.16V$, on a une homojonction (*p-n*) et l'intensité du pic diminue étant donné que le type *p* préfère le plan (111). En revanche, le semi-conducteur de type *n* préfère l'orientation (100). Les films déposés à $E = -0.18V$ présentent un pic selon (111) plus intense tant il contient de Cu_2O (semi-conducteur de type *p*), alors qu'à $-0.19V$, le pic présente une faible intensité selon le plan (111) puisque le dépôt de Cu_2O est du type (*n*).

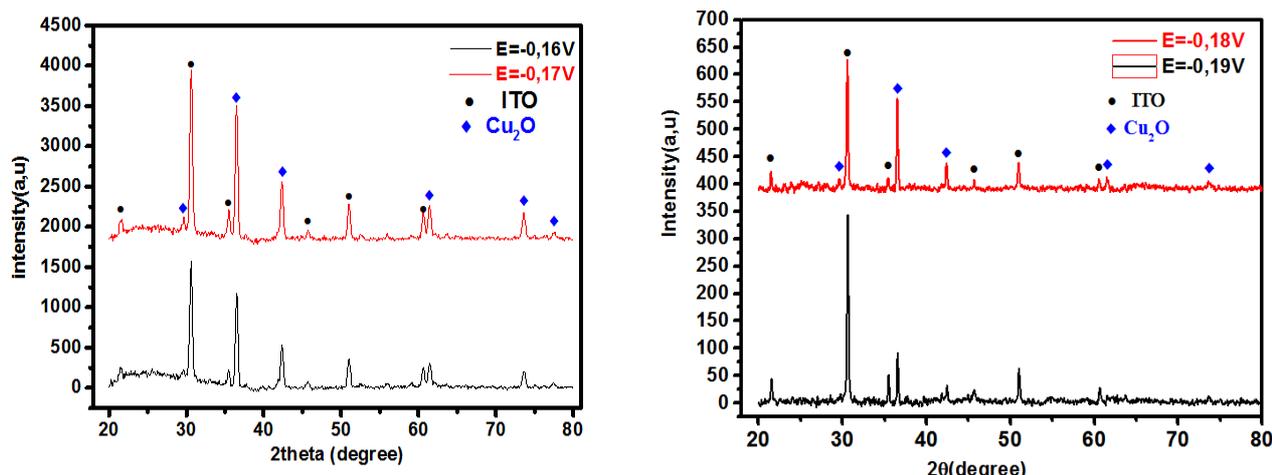
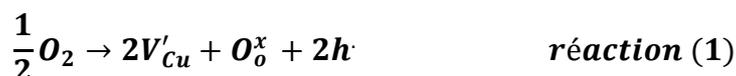


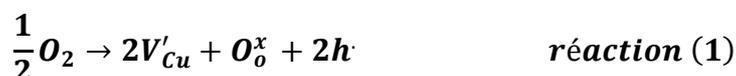
Figure IV.19 Spectres DRX des films de Cu_2O déposés sur ITO à partir d'un bain acétate à 0.1 mol. L^{-1} en ions Cu(II) , pour: $E = -0.16\text{V}$; -0.17V ; -0.18V et -0.19V .

IV.6.3 Propriétés électriques

La Figure IV.20 présente les courbes Mott-Schottky des films de Cu_2O , déposés sur ITO à partir d'un bain acétate à 0.1 mol. L^{-1} en ions Cu(II) pour différents potentiels, dans une solution de KOH à 1 mol. L^{-1} . Ainsi, à -0.17V , le tracé de la Figure IV.20b, présente une pente négative qui caractérise le dépôt d'un semiconducteur de type p . Ce qui peut s'expliquer soit par la présence de lacunes de cuivre (V_{Cu}) soit par l'insertion des ions oxygène dans les sites interstitiels selon les réactions (1) et (2) :



Si on observe les tracés Mott-Schottky de la Figure IV.20(a,c), on constate la présence de deux pentes, une positive et l'autre négative, pour les films de Cu_2O déposés à -0.16V et -0.18V . Ce résultat indique que les films déposés présentent deux caractères semiconducteur différents (type p et n) simultanément. Autrement dit, la formation d'une homojonction $p-n$ de Cu_2O . Tout d'abord, on a le dépôt d'une couche de Cu_2O de type p qui est attribué à la présence de lacunes de cuivre (V_{Cu}) selon:



Pour compenser les lacunes de cuivre (V_{Cu}), une réaction d'adsorption des ions Cu^{2+} à la surface du dépôt peut se produire (Schéma IV.3) suivi d'un réarrangement atomique et reconstruction de surface provoquant un changement du caractère semi-conducteur du p vers le type n . De plus, selon le principe de conservation de site, dans le solide, il y aura une création de lacunes d'oxygène ($V_{\dot{O}}$) par conséquent, le semiconducteur devient de type n [25].



Ce qui explique la formation d'une homojonction ($p - n$) Cu_2O avec la présence des deux caractères semi-conducteurs. Pour le dépôt réalisé à $-0.19V$, on note (Figure IV.20d), l'apparition d'une pente positive qui signifie la présence du caractère semi-conducteur de type n ce qui suggère une forte présence des lacunes oxygène.

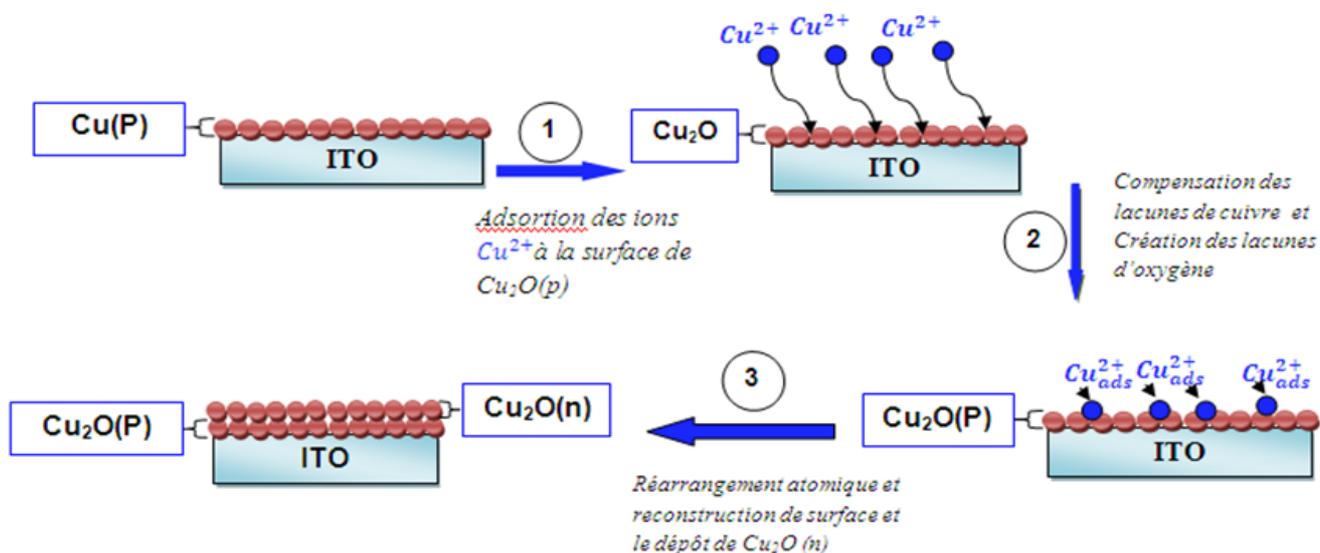


Schéma IV. 3 Illustration du mécanisme de formation d'une couche inversée de Cu_2O de type (n)

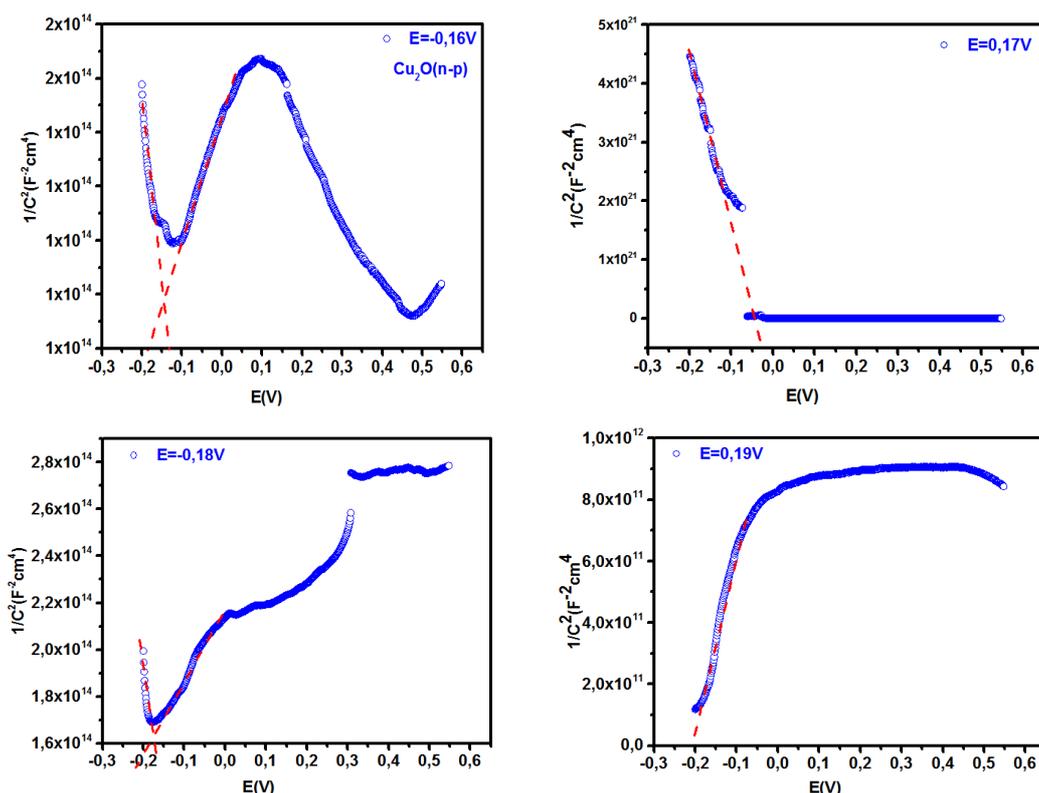


Figure IV.20 Courbes Mott-Schottky des films de Cu_2O déposés, sur ITO à partir d'un bain acétate à 0.1 mol. L^{-1} en ions Cu(II) pour différents potentiels, dans une solution de KOH à 1 mol. L^{-1}

Le Tableau IV.3 présente la densité des porteurs de charge des films de Cu_2O déposés à différents potentiels. On constate que la densité des porteurs de charge varie en fonction du potentiel. Ainsi, pour $E = -0.16\text{V}$, $E = -0.18\text{V}$ les densités des porteurs pour l'homojonction ($p - n$) sont : 7.74×10^{16} (p) et 8×10^{16} (n), 7.96×10^{15} (p) et 7.43×10^{16} (n) respectivement. On remarque que $N_D > N_A$. Pour les dépôts élaborés à -0.17V , on remarque une chute brutale de la densité des porteurs de charge $N_A = 8.97 \times 10^8$ qui a pour origine l'insertion des ions oxygène dans les sites interstitiels; ce qui provoque une mauvaise conduction dans le matériau. A -0.19V , les dépôts obtenus présentent une densité des porteurs de charge très importante par rapport à celles obtenues pour les dépôts élaborés aux autres potentiels, soit $N_D = 2.87 \times 10^{18}$.

Potentiel(V)	Densité des porteurs de charge ($N_{A,D}$) cm^{-3}	Potentiels de bande plate (V)
-0.16	7.74×10^{16} (p)	-0.09V
	8×10^{16} (n)	-0.08V
-0.17	8.97×10^8	0.021V
-0.18	7.96×10^{15} (p)	-0.15V
	7.43×10^{16} (n)	-0.13V
-0.19	2.87×10^{18} (n)	-0.16V

Tableau IV.3 Densité des porteurs de charge des films de Cu_2O déduits des tracés de la Figure IV.20

IV.6.4 Propriétés optiques de Cu_2O

La Figure IV.21 présente les spectres d'absorbance des films de Cu_2O déposés, sur ITO à partir d'un bain acétate à $0.1 mol. L^{-1}$ en ions Cu(II) pour différents potentiels, durant 10 minutes. On note une absorbance dans le domaine du visible (400 – 800nm). Pour les films déposés à $-0.18V$ on observe une forte absorbance par rapport à celles enregistrées pour les autres potentiels. Ainsi, on note que lorsque le potentiel de dépôt augmente l'absorbance des films de Cu_2O augmente excepté pour $E = -0.19V$ où on enregistre une faible absorbance. Ce qui a vraisemblablement pour origine la morphologie pyramide triangulaire du dépôt de Cu_2O .

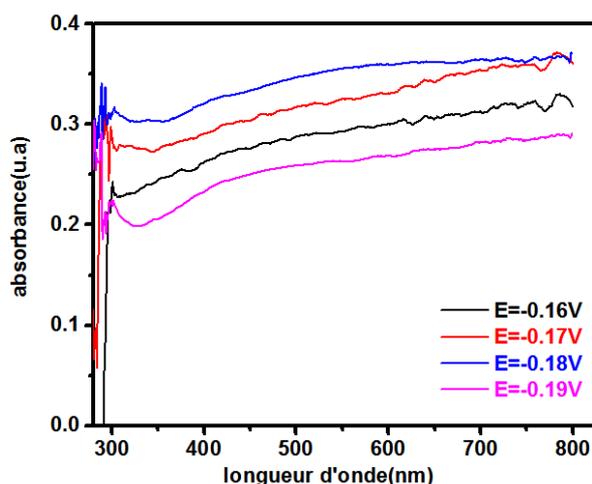


Figure IV.21 Spectres d'absorbance des films de Cu_2O déposés, sur ITO à partir d'un bain acétate à $0.1 mol. L^{-1}$ en ions Cu(II) pour différents potentiels, durant 10 min.

Détermination du gap optique (E_g)

Les énergies du gap des films de Cu₂O déposés ont été déterminées par l'extrapolation de la partie linéaire du tracé tauc plot ((αhν)² en fonction de l'énergie hν) illustré dans la Figure IV. 22. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.4. On note sur ce tableau, que les énergies du gap varient en fonction du potentiel de dépôt. Lorsque le potentiel augmente l'énergie du gap diminue(-0.16, -0.17 et -0.18V) et pour -0.19V on remarque l'augmentation de l'énergie du gap. Ce qui est peut être dû à la diminution de la taille des cristallites de Cu₂O déposé à ce potentiel.

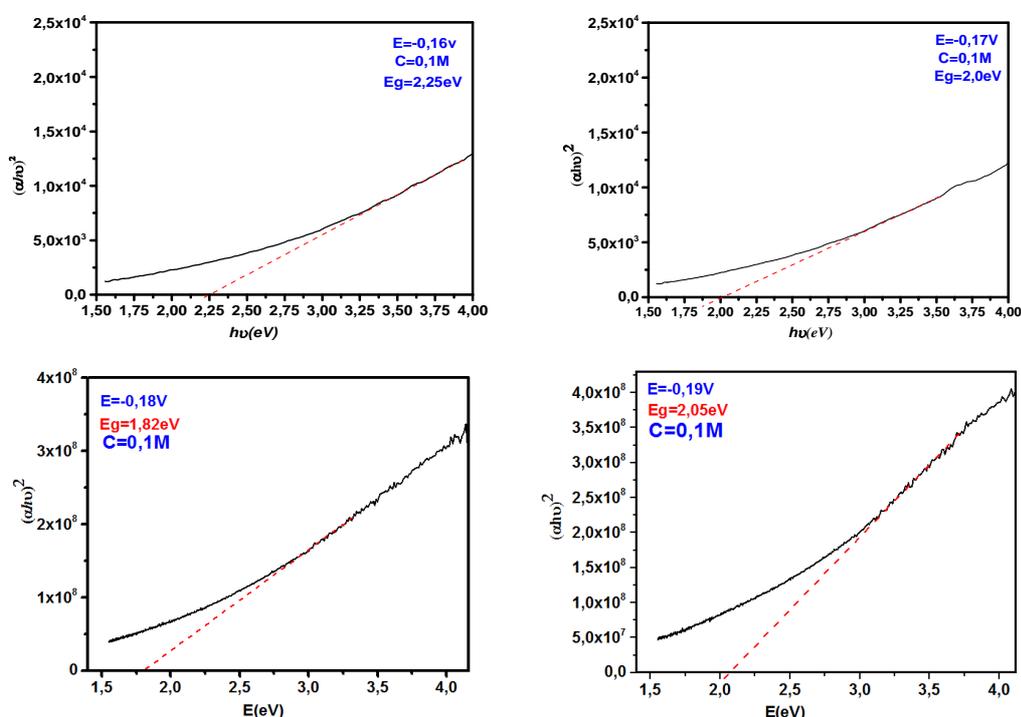


Figure IV.22 Tracé (αhν)² en fonction de l'énergie hν (Tauc plot) des films de Cu₂O déposés, sur ITO à partir d'un bain acétate à 0.1 mol. L⁻¹ en ions Cu(II) pour différents potentiels, durant 10 min.

Potentiel(V)	Énergie du gap (eV)
-0.16	2.25
-0.17	2.0
-0.18	1.82
-0.19	2.05

Tableau IV.4 Énergies du gap de films de Cu₂O déduites du tracé de la Figure IV.22

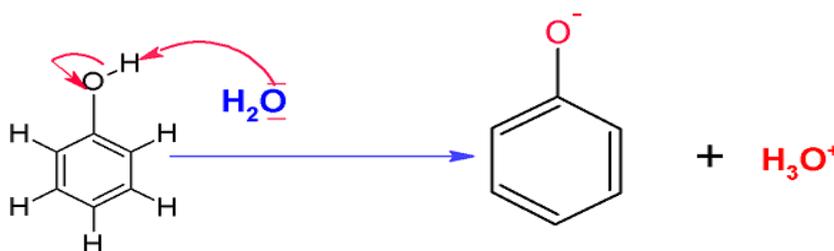
IV. 7 Applications en photocatalyse

Sur la base des résultats obtenus lors de l'étude des propriétés optiques des films de Cu_2O et leur large gamme d'absorbance dans le domaine du visible (400 – 800nm), cet oxyde est un bon candidat pour une application en photocatalyse. De ce fait, nous décrivons dans les paragraphes suivant son utilisation comme photocatalyseur dans la dégradation de deux polluants organiques, en l'occurrence le phénol et le méthyle orange.

IV. 7.1 Les composés phénoliques

Le terme « phénol » regroupe un ensemble de molécules benzéniques hydroxylées diversement substituées et de ses homologues supérieurs (méthyle-phénol ou bien le crésol), diméthyle-phénol (xélnol), nitrophénol, chlorophénol.... Les phénols sont des substances organiques très répandues dans l'environnement et présente une toxicité élevée pour de nombreuses espèces [26]. Les principales sources d'émission du phénol et de crésol dans la troposphère sont les rejets automobiles [27,28], la combustion du bois et les rejets industriels. Mais ils sont aussi présents dans l'atmosphère d'une manière plus discrète par la fabrication et l'utilisation de produits chimiques comme les résines, les désinfectants, les insecticides ou les fongicides.

En solution, le phénol forme un acide très faible (phénol/phénolate : ($pK_a = 9.9$))



IV.7.2 Le méthyle orange (MO)

Les colorants azoïques sont les plus communément utilisés en raison de la présence du groupe azo (-N=N-) qui confère à ces composés une certaine résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, propriétés souhaitées pour les vêtements [29,30]. Plus de 60% de la production mondiale en colorant est utilisé par les industries textiles dont plus de la moitié est déversée dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement [31]. Plus de 53% de colorants azoïques utilisés sont identifiés comme étant des composés stables, non

biodégradables [32]. En raison du caractère récalcitrant des colorants de synthèse et la forte salinité des eaux usées les contenant, les procédés classiques de traitement biologique sont inefficaces[33-36]. Sous conditions anaérobie, les colorants azoïques sont facilement réduits en amines aromatiques potentiellement dangereuses [37,38].

Le méthyle orange (*MO*)(Figure IV.23) est un colorant azoïque; il existe sous forme d'anion et présente une couleur jaune orangé. La couleur de la solution de colorant passe du jaune au rouge lorsque le pH de la solution de colorant est abaissé. Dans le domaine $4.1 < pH < 9.5$, le *MO* est caractérisé par une bande d'absorption dans la gamme 485 – 465 nm dans la région visible, attribuée à la forme azoïque (λ_{max}) et les bandes à 276 nm et 197 nm sont dues à la présence de cycles benzéniques. Sous protonation progressive, la couleur de la solution passe du jaune orangé au rouge en raison de la formation d'une forme monoprotinée de *MO*, qui existe comme hybride de résonance entre ses structures quinone diimine et azonium. En milieu acide, une bande d'absorption plus intense se déplace vers une longueur d'onde plus grande (506 nm). La bande, de la région du visible peut être attribuée aux ions azonium. Deux nouvelles bandes à 317 et 226 nm, dans le domaine UV, apparaissent en raison de la modification du système de délocalisation π [39].

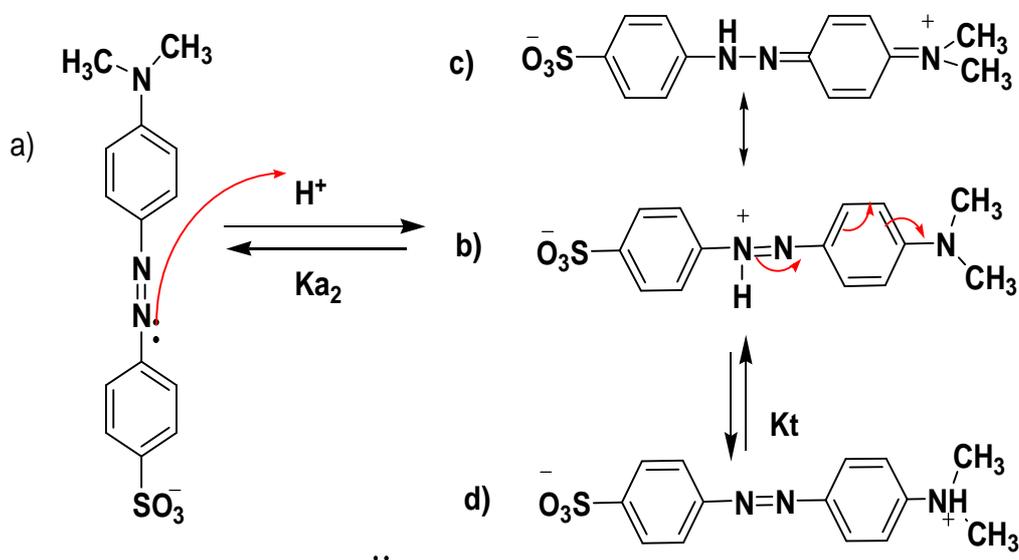


Figure IV.23 (a) Forme alcaline de *MO* et ses structures zwitterioniques monoprotinées dans des conditions acides, (b): quinone di imine, (c): la forme résonante azonium et (d): tautomère d'ammonium.

IV.7. 3 Paramètres influençant les processus de dégradation des polluants

D'un point de vue pratique, le *pH* est l'un des paramètres les plus importants influençant l'oxydation catalytique hétérogène du phénol en phase liquide. Sans ajustement du *pH*, la solution initiale de phénol ou de MO avec l'eau dé-ionisée présente un *pH* compris entre 5,8 et 6,0 alors que le *pH* le plus approprié pour leur dégradation, par H_2O_2 , est acide [40]. De plus, le peroxyde d'hydrogène est instable dans les solutions basiques et peut se décomposer délibérément en O_2 et H_2O , perdant ainsi une partie du pouvoir d'oxydation [41].

✓ Effet de la température

L'efficacité du catalyseur dépend en fin de compte des interactions des réactifs avec le catalyseur et est contrôlée par la température de la réaction [42]. L'influence de la température sur la vitesse de la réaction donne un aperçu des étapes de réaction qui sont les plus lentes du processus catalytique total [43]. Une augmentation de la température peut provoquer deux effets opposés: le taux d'oxydation du phénol augmente mais le taux de destruction de H_2O_2 en O_2 et H_2O augmente également [44]. Par conséquent, l'élimination du phénol (son taux d'oxydation) devrait être fonction de la concurrence entre la formation de radicaux $\cdot OH$ et la décomposition thermique du peroxyde d'hydrogène [45]. La majorité des scientifiques affirment que la plage optimale de températures pour une efficacité de conversion maximale et un temps de rétention plus court est de l'ordre de 50-80°C [40, 41, 46].

✓ Effet de H_2O_2

La présence de H_2O_2 en solution joue un rôle important lors de la dégradation photocatalytique des polluants organiques [47-50] en augmentant le rendement de la dégradation. De plus, selon ces auteurs, l'augmentation de la concentration de H_2O_2 améliore le taux de dégradation. Pour d'autres [48, 51], en revanche, l'augmentation de la concentration de H_2O_2 diminue le taux de dégradation. Ce phénomène se produit lorsque l'excès de H_2O_2 réagit avec les radicaux hydroxyles formés auparavant. Autrement dit, H_2O_2 agit comme un inhibiteur consommant les radicaux hydroxyles responsables de la dégradation du polluant.

IV.7.4 Photodégradation du phénol avec Cu_2O

La démarche expérimentale consiste en l'immersion du film de Cu_2O dans une solution de phénol (60mg/L) à $T = 70C^\circ$ à laquelle on ajoute 2 mL d'une solution de H_2O_2 (3%). La

cellule contenant la solution est recouverte par un film de polyéthylène avant de la positionner à 12cm sous une lampe UV (125W). On prélève 3mL de la solution toutes les 20 min durant 180 min pour une analyse UV-visible.

La Figure IV.24 (a, b) présente le spectre d'absorbance du phénol avec et sans H₂O₂. On peut remarquer que le pic d'absorbance du phénol (270 nm) est dans le domaine ultraviolet. L'ajout de H₂O₂ a engendré le passage du phénol en phénolate après la déprotonation avec un déplacement de la bande d'absorption vers les longueurs d'onde plus élevées (effet *bathochrome*) et une plus forte intensité d'absorption (effet *hyperchrome*).

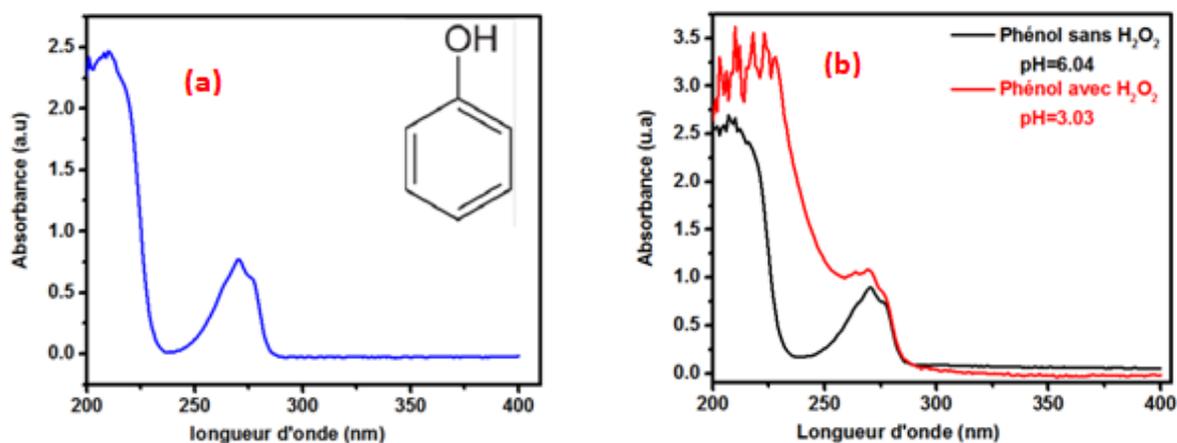


Figure IV.24 Spectres d'absorbance du phénol, (a): sans H₂O₂, (b): en présence de H₂O₂

La figure IV.25(a) présente le spectre d'absorbance du phénol lors de sa dégradation en fonction du temps d'éclairement. Hormis les premières minutes d'éclairement (20 min) où le polluant est toujours sous forme de phénolate avec un effet *hyperchrome*; on note une diminution de l'intensité du pic d'absorbance du phénol en fonction du temps d'éclairement. Ce qui caractérise une chute de la concentration du polluant. Le pic d'absorption du phénol et le phénolate disparaît après 40 minutes d'irradiation et, après 180 minutes d'éclairement, les résultats indiquent un taux de dégradation de 93.3% (Figure IV.25 c)

La figure IV.25b présente la vitesse de dégradation du phénol en fonction du temps d'éclairement en présence de H₂O₂, du catalyseur ainsi que l'effet synergique de H₂O₂ et le catalyseur. On constate sur cette figure que la dégradation du phénol en présence du substrat d'ITOnu est très lente, avec un taux de dégradation de 18.25% (Figure IV.25c). En revanche, la présence du catalyseur (Cu₂O) se traduit par une augmentation du taux de dégradation

à 28.41%. L'addition de H_2O_2 dans la solution se traduit par une augmentation de la vitesse de dégradation (Figure IV.25b) pour atteindre 93.3%. Après 80 min d'éclairement, on note une saturation du catalyseur. Autrement dit, occupation de tous les sites actifs pour l'adsorption du polluant sur le catalyseur.

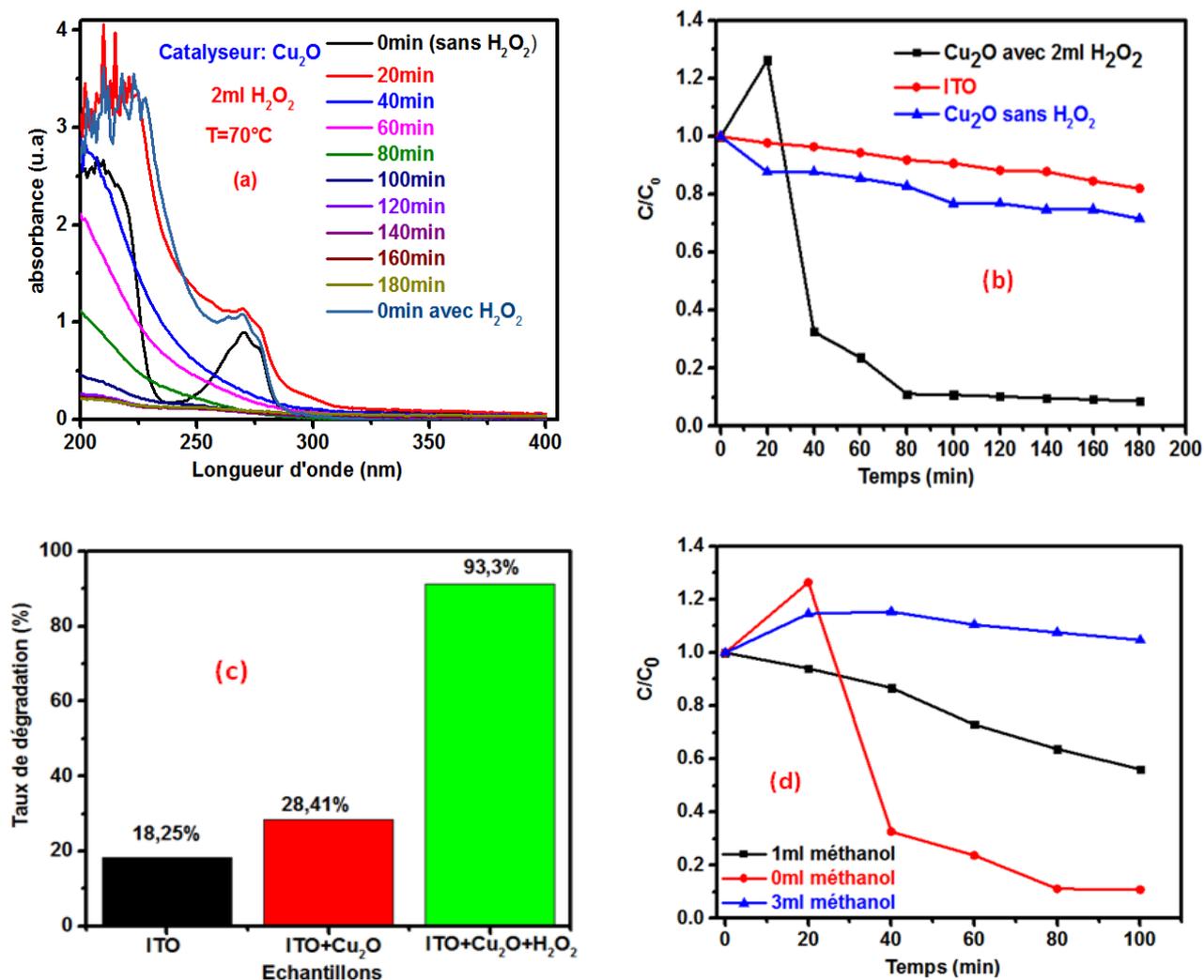
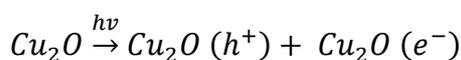
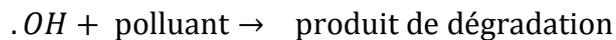
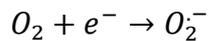
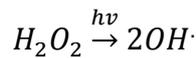
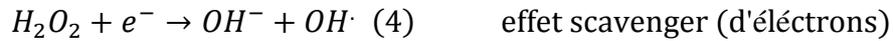
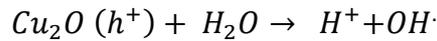
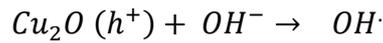


Figure IV.25 (a) spectre d'absorbance du phénol lors de sa dégradation photocatalytique ; (b): vitesse de dégradation du phénol en présence de Cu_2O et H_2O_2 . (c) : taux de dégradation du phénol. (d): influence du méthanol sur l'activité photocatalytique lors de la dégradation du phénol.

L'analyse des résultats obtenus révèle que H_2O_2 joue un rôle de scavenger d'électrons pour produire les radicaux $\cdot OH$ qui réagissent ensuite avec le polluant organique afin de l'oxyder selon le mécanisme suivant:



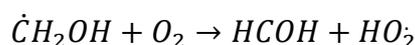
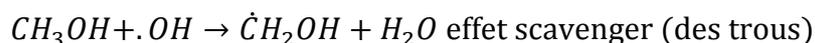


L'effet scavenger, autrement dit, l'effet de piégeage où les paires électron- trou sont piégés et captés lors de la réaction d'oxydoréduction sur un semiconducteur. Au niveau de la bande de conduction, il y a une réaction de réduction où les électrons sont piégés pour donner des radicaux libres ($\cdot OH$). Au niveau de la bande de valence, les radicaux libres sont captés pour une réaction d'oxydation. A cet effet, le peroxyde d'hydrogène est pris comme modèle pour le piégeage d'électrons (mécanisme ci-dessus).

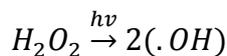
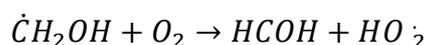
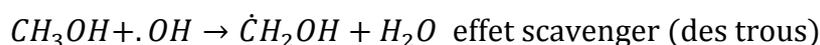
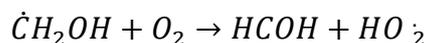
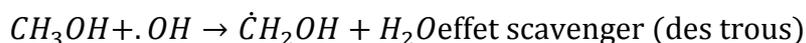
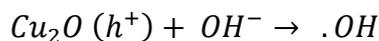
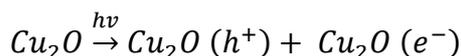
Après l'aperçu sur les effets scavengers pour capter et piéger les électrons lors de la réaction photocatalytique; il est opportun de préciser que lors de cette réaction, on parle toujours de paire électron-trou. C'est à dire, même les trous (h^+), lors de la réaction photocatalytique, jouent un rôle primordial. On décrit dans les paragraphes suivants l'influence des « trous » sur la réaction photocatalytique. A cet effet, le méthanol avec sa forte stabilité en solution, est utilisé comme modèle pour capter les radicaux libres au niveau de la bande de valence.

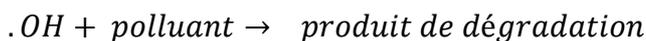
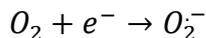
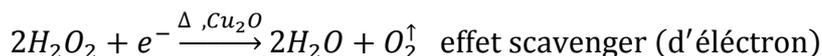
✓ **Effet du méthanol (CH_3OH)**

Généralement, pour capter les trous, lors d'une réaction photocatalytique, le méthanol est le meilleur candidat de part sa stabilité en solution. Il était intéressant pour nous de mettre en évidence la contribution du méthanol dans la dégradation du phénol dont les résultats expérimentaux sont reportés dans la Figure IV.25d. On remarque que la vitesse de dégradation diminue lorsque la quantité de méthanol augmente dans la solution. Cela suggère que la présence de CH_3OH , lors d'une réaction photocatalytique, mène à l'adsorption des radicaux $\cdot OH$, ce qui signifie que cet alcool réagit avec les radicaux $\cdot OH$ pour former le formaldéhyde qui est un produit très stable selon le mécanisme suivant [52] :



D'où le mécanisme global en présence de CH_3OH :





A la lumière des travaux présentés dans la littérature [53-55] et compte tenu de l'analyse de nos résultats présentée ci-dessus, l'oxydation du phénol (polluant), autrement dit son processus de dégradation se produit selon le mécanisme proposé ci-dessous. Soit :

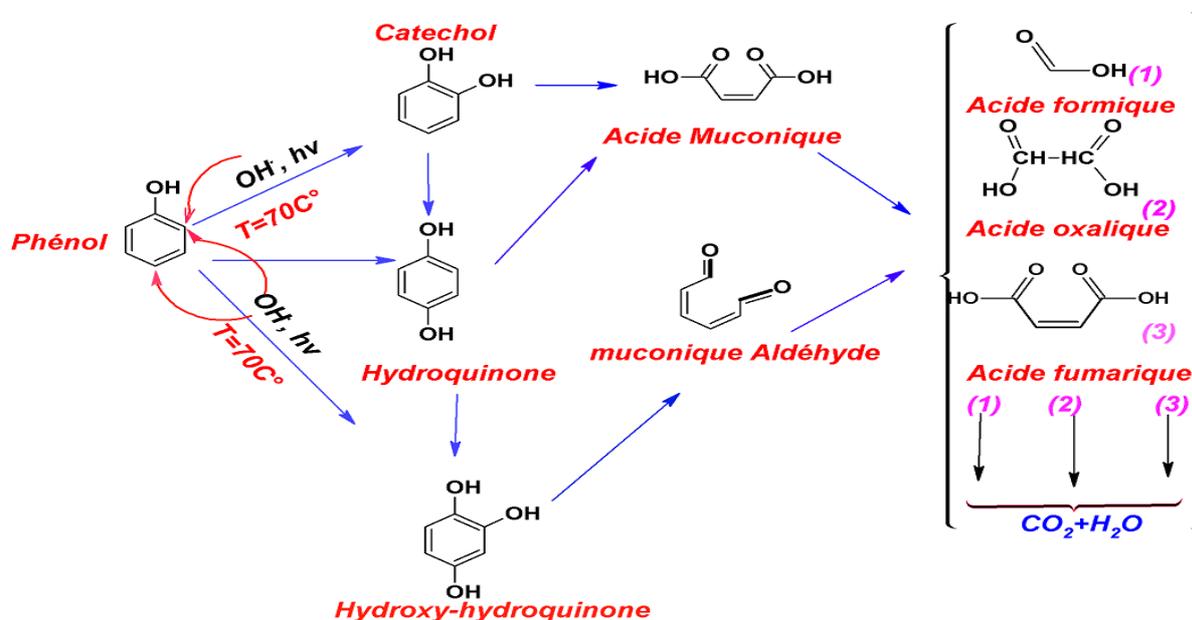


Figure IV.26 Mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du phénol

IV.7.5 Photodégradation du MO avec Cu₂O

Comme pour la dégradation du phénol, le film de Cu₂O est immergée dans une solution de MO (5mg/L) à $T = 70C^\circ$ à la quelle on ajoute 2 mL d'une solution de H₂O₂ (3%). La cellule est ensuite recouverte d'un film de polyéthylène avant de la positionner à 12cm sous la lampe UV (125W).

La Figure IV.27 présente le spectre d'absorbance du méthyle orange avec et sans H_2O_2 . Sans H_2O_2 (le pH de la solution est de 5.8), le spectre présente une bande dans la gamme 465 – 485 nm dans la région du visible qui est attribuée à la forme azoïque (λ_{max}). D'autres bandes à 276 nm et 317 nm sont dues à la présence de cycles benzéniques dans le MO ainsi qu'une modification du système de délocalisation des électrons π dans la structure du méthyle orange. L'ajout de H_2O_2 dans la solution entraîne une diminution du pH de 5.8 vers 3.14. Sous l'effet de la protonation, la couleur de la solution passe du jaune orangé au rouge en raison de la formation d'une forme mono-protonée du MO . Cette dernière existe comme hybride de résonance entre ses structures quinone, diimine et azonium (Figure IV.23). Une bande d'absorption plus intense se déplace vers une longueur d'onde plus grande (506 – 550 nm). La bande de la région du visible peut être attribuée aux ions azonium. Une nouvelle bande à 226 nm dans la région UV apparaît en raison de la modification du système de délocalisation des électrons π (Figure IV. 27).

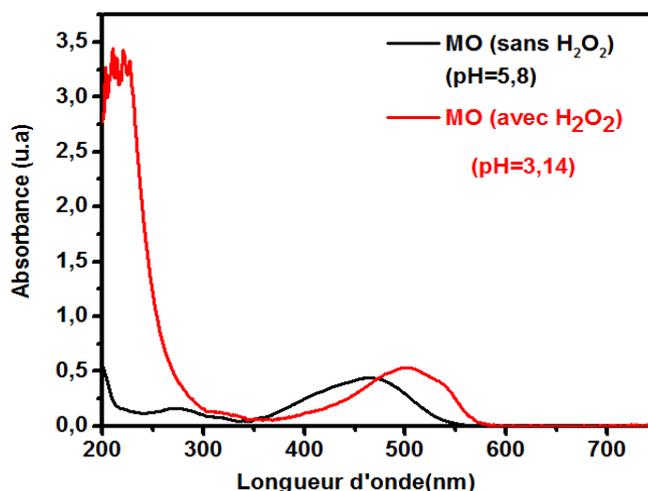


Figure IV.27 Spectre d'absorbance du méthyle orange avec et sans présence de H_2O_2

La figure IV.28b présente le spectre d'absorbance du MO lors de sa dégradation en fonction du temps d'éclairement par la lumière UV. On remarque, sur cette figure, que le pic d'absorbance diminue à mesure que le temps d'éclairement augmente. Autrement dit, la concentration du polluant, dans la solution, diminue. Après 75 min d'exposition à la lumière UV, le pic d'absorbance du MO disparaît ; c'est-à-dire qu'on dégrade totalement le méthyle orange. Sur la Figure IV.28b₁, on peut observer l'allure de l'évolution de la vitesse de dégradation, en présence de H_2O_2 , en fonction du temps d'éclairement. Compte tenu des

L'exposé exhaustif des résultats présentés et discutés dans les paragraphes ci-dessus nous permettent de penser que Cu_2O constitue un bon candidat pour la catalyse de la réaction de photodégradation des composés phénoliques et les colorants azotiques dans le domaine du visible. Mais la saturation du catalyseur et l'occupation de tous les sites actifs et la dissolution de ce dernier lors de la dégradation du polluant pose un problème. En effet, la durée de vie d'un catalyseur et son efficacité jouent un rôle important sur le plan économique.

Références Bibliographiques

- [1] L. Debbichi, M.C.Marco de lucas, J.F pierson, and P.Krüger *J. Phy. Chem. C* 116, (2012) 10232-10237.
- [2] P. H. Haumesser, nucleation and growth of metals, London, (2016)
- [3] P. Atkins, C. Trapp , C. Giunta, M. Cady “ Physical Chemistry” Eighth Ed. W. H . Freeman and Company N.Y. (2006).
- [4] M. J. Seigfreid and K.S. Choi *Angew .Chem. Int. Ed.* 2008.47.368-372.
- [5] M. Pourbaix “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions” NACE Houston,Texas, USA CEBELCOR Brussels (1974).
- [6] E. Protopopoff, P. Marcus “S.D. Cramer, B.S. Covino Jr. (Eds.), *ASM Handbook*, vol. 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM International, Materials Park, OH (2003) p 17.
- [7] E. Protopopoff, P. Marcus *Corros. Sci.* 45 (6) (2003) 1191-1201
- [8] E. Protopopoff, P. Marcus *Electrochim. Acta* 51 (3) (2005) 408-417
- [9] V. Maurice, H.H. Strehblow, P. Marcus *Surf. Sci.* 458 (1-3) (2000) 185-194.
- [10] Z. Mezine, A. Kadri, L. Hamadou, N. Benbrahim, A. Chaouchi, *J. Electroanal. Chem.* 817 (2018) 36-47
- [11] A. J. Bard, L. R Faulkner *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, J. Wiley & Sons, 2nd ed (2001)]
- [12] G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thompson *Electrochim. Acta* 19 (1974) 657–670
- [13] E. Bosco, S.K. Rangarajan *J. Electroanal. Chem.* 134 (1982) 213-224
- [14] B. Scharifker *Electrochim. Acta* 7 (1983) 879–889
- [15] E.B. Budevski, in: E. Conway, et al. (Eds.) *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 7, Plenum, New York, 1983, p. 399
- [16] L.T. Romankiw, T.A. Palumbo, in: L.T. Romankiw, D.R. Turner (Eds.), *Electrochemical Society*, Pennington, NJ, (1988) p. 13
- [17] L. Guo, G. Oskam, A. Radisic, P. M. Hoffmannand P. C. Searson *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 443001 (12pp).
- [18] S. Choudhary, J. V. N. Sarma, S. Pande, S. A. Girard, P. Turban, B. Lepine, and S. Gangopadhyay *Aip Advances* 8,(5) (2018) 055114.
- [19] C. Gattinonia , A. Michaelidesa *Surf. Sci. Rep.* 70 (3) (2015) 424-447
- [20] Z. Zhang, P. Wang *J. Mater. Chem.*, 22 (6) (2012) 2456–2464.

- [21] F. A. Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H. Unalan, R. Turan *Materials Chemistry and Physics* 147 (3) (2014) 987-995
- [22] C. Mark ; *Biesinger Surf. and Inter. Anal.* 49(13) (2017)1325–1334.
- [23] P. D Kirsch, J. G. Ekerdt *J. Appl. Phys.* 90(8) (2001) 4256–4264.
- [24] L. M. Wong, S. Y. Chiam; J. Q. Huang, S. J. Wang, J. S. Pan, and W. K . *Chim J. Appl. Phys.* 108 (3) (2010) 033702
- [25] J.N. Nian, C.C. Tsai, P.C. Lin, and H. Teng *J. Electrochem. Soc.* 156 (7)(2009) H567-H573.
- [26] M. Ehtash Thèse de Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Rouen (France) juil. (2011)
- [27] B. Bukowska, S. K. Curr *Top. In Biophys.* 2003, 27(1-2), 43-51
- [28] J. Michałowicz, W. Duda *Polish J. Environ. Stud.* (16) 3 (2007) 347-362
- [29] J.Wu, T.Wang; *Wat. Res.* 35 (4) (2001)1093-1099
- [30] Hung-Yee Shu, Ming-Chin Chang *Dyes and Pigments* 65 (1) (2005) 25-31
- [31] M. Khadhraoui, H. Trabelsi, M. Ksibi, S. Bouguerra, B. Elleuch ; *J. Hazard Mater.* 161(2-3) (2009) 974-81.
- [32] U. Pagga, D. Brown *Chem.* 15 (4) (1986) 479-491.
- [33] A. Balcioglu, I. Arslan *Environ. Technol.* 18 (10) (1997) 1053-1059.
- [34] İ. Arslan, I. Akmehmet Balcioglu, T. Tuhkanen *Chem.* 39 (15) (1999) 2767-2783.
- [35] I. Arslan, I. A Balcioglu, T. Tuhkanen, D. J. *Environ. Engin.-ASCE*, 126 (10) (2000) 903-911.
- [36] L. N. Stock, K. Peller, P. Vinodgopal, V. Kamat ; *Environ. Sci. Technol.* 34 (9) (2000)1747-1750.
- [37] G. L. Baughman, E J. Weber *Environ. Sci. Technol.* 28 (2) (1994) 267-276
- [38] S. K. Khare, K. K Ponday, R. M. Srivastara, V. N. Singh *J. Environ. Technol. Let.*, 9 (10) (1988) 1163–1172.
- [39] L. G. Devi, S. G. Kumar, K. M. Reddy, C. Munikrishnappa *J. Hazard. Mater.* 164(2-3) (2009) 459-467.
- [40] J. Guo and M.A.Dahhan *Ind Eng. Chem. Res.* 42 (12) (2003)2450-2460
- [41] R. Alnaizy, A. U. Akgerman; *Adv.Envir. Res.* 4 (2000) 233-244.
- [42] K. C. Gupta, and A. K. Sutar *React. Funct. Polym.*, 68 (1) (2008) 12–26.
- [43] J. Hagen “ Industrial catalysis (a practical approach)” J. Wiley & Sons (2006).
- [44] C. W. Jones « Applications of hydrogen peroxide and derivatives” The Royal Society of Chemistry London (1999).

- [45] R. M. Liou, S.H.Chen, M.Y. Hung, H.su, C. Shan, and J.Y. Lai. *Chem.*, 59(1) (2005) 117–125.
- [46] G. M.S.R.O. Rocha, Robert A.W. Johnstone, M.G. P.M.S. Neves *J. Mol. Catal. A: Chem* 187 (1)(2002) 95-104
- [47] M. A. Barakat, J. M. Tseng, C. P. Huang *Appl. Cata. B: Everiron.* 59 (1-2) (2005) 99-104.
- [48] A. Dixit, A.K.Mungray and M. Chakraborty *Int. J. Chem. Eng. Appl.*1 (3) (2010) 247-250.
- [49] A. T. Nguyen, R.-S. Juang *J. Envir. Manag.* 147 (2015) 271–277.
- [50] D. Xu, F.Cheng, Q. Lu, Ping Dai *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(7) (2014) 2625-2632
- [51] M. Y Ghaly, G. Härtel, R. Mayer, R. Haseneder *Waste Manag.* 21(1) (2001)41-7.
- [52] A. NerenÖkte, M.S . Resat &YukselInel *J. Toxicol. Environ. Chem.* 79 (3-4)(2001) 171-178
- [53] X. y. Li, Y.H. Cui, Y. J. Feng, Z. M. Xie, J.D. Gu *Water Res.* 39 (10) (2005) 1972-1981
- [54] J. Powlowski & V. Shingler, *Biodegradation* 5(1994)219–236
- [55] E. V. Rokhina, J. Virkutyte *Envir. Sci. Technol.* 41(2) (2011)125–167
- [56] M. R. Maurya, Salam J. J. Titinchi, Shri Chand *J. Mole. Cat. A: Chem.* 193(1-2) (2003) 165–176.

Chapitre V

**Synthèse de nanofils de ZnO
par voie hydrothermale et
élaboration d'une
hétérostructure $ZnO_{nanofils}/Cu_2O_{dendrites}$
Application en photocatalyse**

V.1 Introduction

L'exposé des résultats présentés dans le chapitre IV ont mis en exergue les qualités de Cu_2O comme catalyseur dans la photodégradation de polluants modèles tels le phénol et le méthyle orange. Il faut noter que, Cu_2O est un semi-conducteur de type p , possédant une large gamme d'absorbance dans le domaine du visible. Cependant, sa durée de vie est limitée à un cycle et la recombinaison rapide des paires électron-trou limite le processus de dégradation. De ce fait, nous avons opté pour la combinaison de Cu_2O avec un autre semi-conducteur, en l'occurrence ZnO qui est de type n , pour augmenter la durée de vie du catalyseur et éviter la recombinaison des paires électron-trou. L'objectif étant la synthèse de catalyseurs activables par la lumière visible possédant de bonnes performances photocatalytiques. Autrement dit, l'oxyde de zinc a été pris comme semi-conducteur modèle pour la synthèse d'une hétérojonction $(n - p) ZnO/Cu_2O$.

L'hétéro structure ZnO/Cu_2O a fait l'objet de nombreux travaux de recherche et surtout dans le domaine de la photocatalyse [1,2]. L'oxyde de zinc, synthétisé, présente une bande d'absorbance dans le domaine de l'ultra-violet. Notre objectif est d'élaborer un oxyde qui présente une gamme d'absorbance dans le domaine du visible et qui répond aux critères d'un semi-conducteur destiné à la photocatalyse.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une synthèse de nanofils de ZnO , par voie hydrothermale, activables par la lumière du visible. La synthèse de nanofils de ZnO par voie hydrothermale s'effectue en deux étapes : la première consiste en l'élaboration électrochimique d'une couche tampon qui jouera le rôle d'un site actif lors de la synthèse. La seconde étape consiste à faire pousser, par voie hydrothermale, les nanofils de ZnO . Après quoi, on effectue la synthèse de l'hétérojonction ZnO/Cu_2O où les dendrites de Cu_2O sont déposés sur les nanofils de ZnO par voie électrochimique.

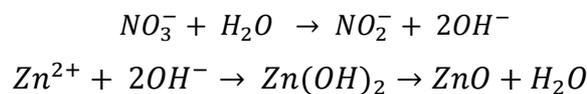
V.2 Electrodeposition d'une couche tampon de ZnO

L'élaboration de la couche tampon de ZnO sur un substrat d' ITO ($30\Omega/cm^2$) est réalisée à $-0.7V/Ag/AgCl/Cl^-, K^+$, à partir d'un bain nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($5\text{ mmol} \cdot L^{-1}$) + $Na(NO_3)$ ($50\text{ mmol} \cdot L^{-1}$)) de $pH = 6$, à $T = 70C^\circ$. L'influence du temps de l'électrodépôt a été observée par ailleurs. Dans un premier stade, nous présentons l'étude cinétique de l'élaboration de ZnO avant de décrire le processus de

nucléation de nanorods de ZnO sur un substrat d' ITO . L'influence de la température du bain nitrate sur le mode de nucléation est mis en exergue.

V.2.1 Etude cinétique sur l' ITO

La Figure V.1 présente deux voltammogrammes cycliques enregistrés, sur un substrat d' ITO , à partir du bain nitrate de contenant 5mmol.L^{-1} d'ions Zn^{2+} (courbe rouge). La courbe noire est enregistrée à partir du bain nitrate exempt d'ions Zn^{2+} . Les tests sont réalisés à $T=70C^{\circ}$, une vitesse de balayage de potentiel, $v_b = 10\text{mV/s}$, les solutions sont ajustées à $pH = 6$. On note clairement, sur cette figure, que la réduction des ions nitrate, réaction lente, se produit en premier (courbe noire) avant la formation de l'hydroxyde de zinc. L'oxyde de zinc (ZnO) se forme ensuite après la déshydratation de $Zn(OH)_2$ selon le mécanisme, en deux étapes [3,4]:



La présence des ions Zn^{2+} joue deux rôles importants; ces ions agissent tout d'abord comme catalyseur pour accélérer la réduction des ions nitrate. Ces derniers se combinent ensuite avec les ions OH^- pour former l'oxyde de zinc (courbe rouge)[5]. On peut remarquer, en plus, sur cette courbe, que l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$) commence à se former à partir $-0.4V/Ag/AgCl$ et l'oxyde de zinc (ZnO) à $-0.7V$. Ces voltammogrammes ne mettent pas en évidence de pic d'oxydation. Autrement dit, la formation de l'oxyde de zinc est irréversible d'une part et d'autre part, il n'y a pas de dépôt de zinc métallique [6].

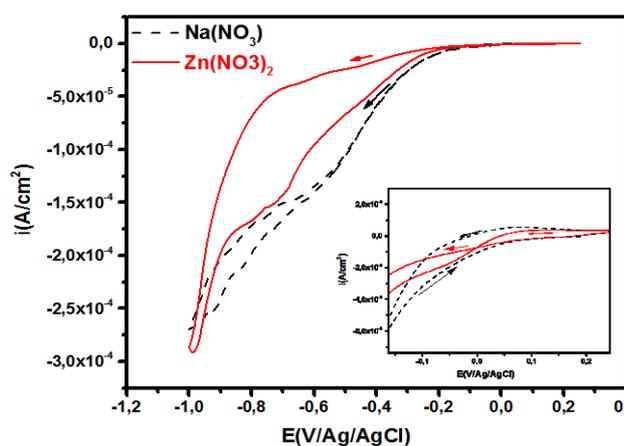


Figure V.1 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat d' ITO . (courbe rouge): bain nitrate contenant des ions Zn^{2+} (5mmol.L^{-1}), (courbe noire): bain nitrate sans Zn^{2+} , $T = 70C^{\circ}$, $v_b = 10\text{mV/s}$, $pH = 6$.

✓ Influence de la température du bain

La Figure V.2 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés à partir d'un bain nitrate à une concentration de 5mmol.L^{-1} en ions Zn^{2+} , pour différentes températures. Notons tout d'abord que le courant d'électrolyse augmente avec la température. Lors du balayage aller, un courant cathodique apparaît; il correspond au dépôt de Zn(OH)_2 et ZnO . Dans la portion anodique, on note l'absence de pic d'oxydation; ce qui implique que le processus de formation de ZnO est irréversible ainsi que l'absence du dépôt de zinc métallique [5].

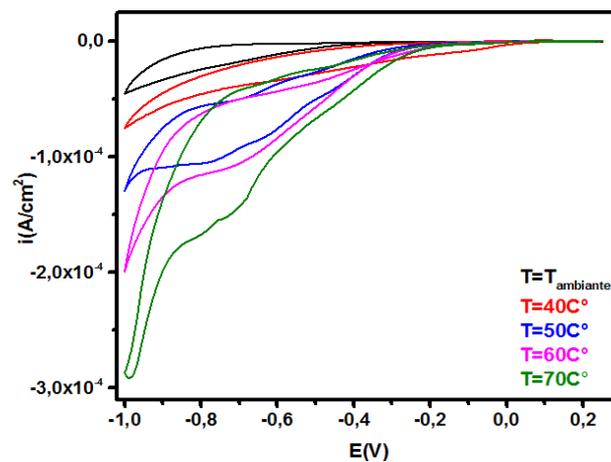


Figure V.2 Voltammogrammes cycliques enregistrés à partir du bain nitrate contenant 5mmol.L^{-1} en ions Zn^{2+} à différentes température ; $v_b = 10\text{mV/s}$, $\text{pH} = 6$

✓ Étude Chronoampérométrie

La Figure V.3 présente les transitoires de courant de l'électrodépôt de ZnO à différentes températures. On remarque les formes différentes des transitoires de courant. Ce qui peut être attribué à une différence dans le mode de nucléation et de croissance des films de ZnO .

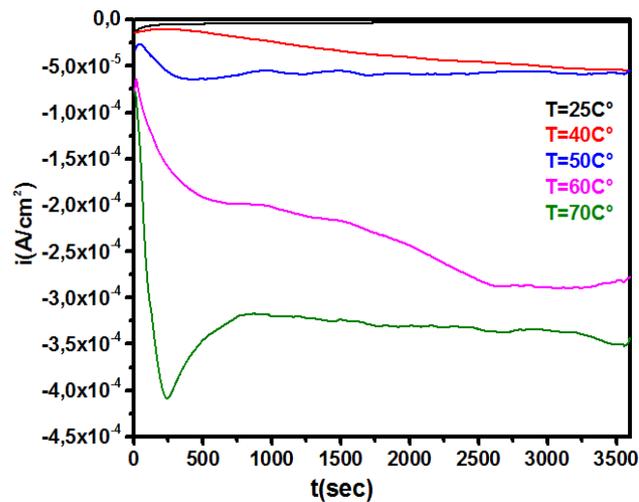


Figure V.3 Transitoires de courant des nanorods de ZnO déposés à $-0.7V$, à différentes températures

V.2.2 Caractérisation morphologique

✓ Influence de la température du bain sur la morphologie

La Figure V.4 présente les images MEB des couches minces de ZnO, élaborées par voie électrochimique sur un substrat d'ITO pendant une heure, à $-0.7V/Ag/AgCl$ et pour différentes températures du bain ($25C^{\circ}$, $40C^{\circ}$, $50C^{\circ}$, $60C^{\circ}$ et $70C^{\circ}$). On peut remarquer, sur cette figure, que la température du bain influe fortement sur la qualité du dépôt. Sur l'image V.4(a) (couche mince élaborée à $25C^{\circ}$), on observe la formation d'agrégats de ZnO de forme hexagonale avec une prédominance de l'hydroxyde de zinc; résultat rapporté dans des travaux antérieurs [8]. Lorsque la température du bain est portée à $40C^{\circ}$ (Figure V.4b); on peut remarquer que le taux d'agrégats de ZnO et $Zn(OH)_2$ est plus important. Ce qui suggère que le mode de nucléation de l'oxyde de zinc en fonction de la température est progressif. A $50C^{\circ}$ (Figure V.4c), on remarque un changement brutal du mode de nucléation. Cette image révèle la formation de nano-rods avec la présence de nano-feuilles de ZnO. Ce résultat a été observé sur la transitoire de courant du film de ZnO déposé à une température de $50C^{\circ}$. Sur les images (d,e) de la Figure V.4 enfin, on peut constater uniquement la formation de nano-rods de ZnO avec l'amélioration tant du taux de dépôt de ZnO élaboré à $70C^{\circ}$ que sa cristallinité.

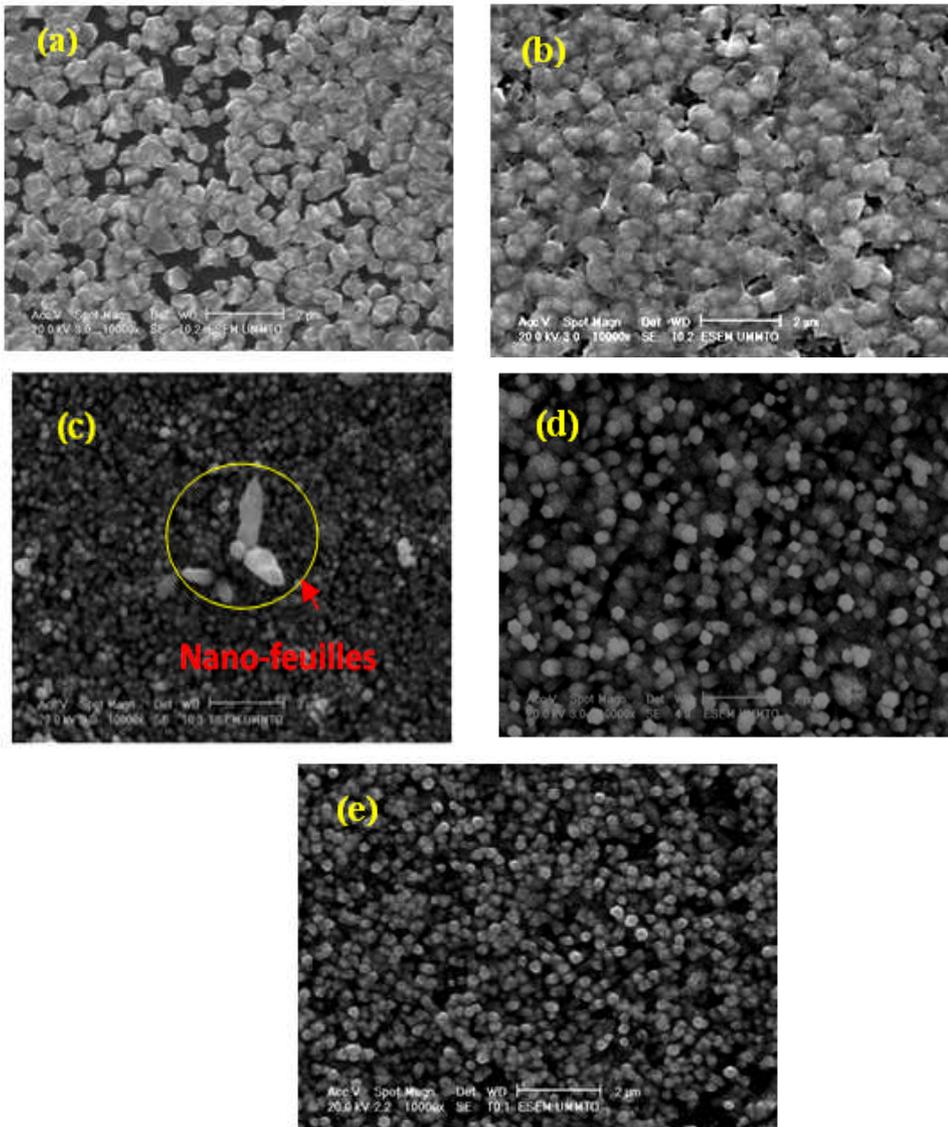
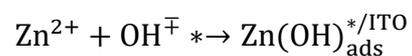
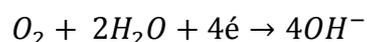
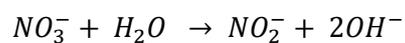


Figure V.4 Images MEB de films minces de ZnO élaborés par voie électrochimique sur un substrat d'ITO pendant 60 min, à -0.7V/Ag/AgCl et à différentes températures:(a) = 25°C, (b) = 40°C, (c) = 50°C, (d) = 60°C et (e) = 70°C

V.2.3 Mécanisme de formation de ZnO[9]

Le mécanisme de dépôt du ZnO proposé peut s'expliquer par :

- (i) l'amélioration du pH superficiel due à l'adsorption des ions OH^- ;
- (ii) la formation d'espèces intermédiaires telle que $Zn(OH)^+$;
- (iii) le dépôt de ZnO avec production de H_2O .





V.2.4 Mécanisme de nucléation et croissance de ZnO

Une série de transitoires de courant (Figure V.3) sont enregistrées à $-0.7V$, aux premiers instants de dépôt. L'analyse des résultats nous permettra d'obtenir des informations sur le mécanisme de nucléation et de croissance électrochimique sur l'oxyde de zinc en fonction de la température du bain d'électrolyse. A cet effet, la Figure V.5 présente les tracés non dimensionnels $\left(\frac{i}{i_{\text{max}}}\right)^2 = f\left(\frac{t}{t_{\text{max}}}\right)$ enregistrés à partir des transitoires de la figure V.3 pour ensuite les comparer au modèle théorique tridimensionnel de Scharifker et Hills[10]. La cinétique de nucléation et la croissance des premiers germes formés sur le substrat sont des étapes déterminantes pour les propriétés physico-chimiques et morphologiques des matériaux déposés par l'électrolyse. Il faut noter qu'il existe deux modes de nucléation:

- (i) instantané, qui correspond à une croissance lente des germes sur un petit nombre de sites actifs, tous activés en même temps
- (ii) progressif, qui correspond à une croissance rapide des germes sur de nombreux sites actifs, tous activés pendant le dépôt électrochimique.

Les nucléations instantanée et progressive sont décrites par les relations (1) et (2) respectivement.

$$\frac{i^2}{i_{\text{max}}^2} = \frac{1.9542}{t_{\text{max}}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\text{max}}} \right) \right] \right\}^2 \quad (1)$$

$$\frac{i^2}{i_{\text{max}}^2} = \frac{1.2254}{t_{\text{max}}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{\text{max}}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (2)$$

où i_{max} et t_{max} sont respectivement la densité de courant maximale et le temps correspondant à i_{max} .

La comparaison des courbes expérimentales et théoriques non dimensionnelles du modèle Scharifker et Hills (3D) pour $C = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$ à différentes températures est illustrée par la Figure V.5. On peut noter que lorsque $t < t_{\text{max}}$, les courbes expérimentales suivent le modèle 3D instantané pour $T = 60^\circ\text{C}$ et pour $T = 50$ et 70°C les processus suivent le modèle 3DP, sachant que pour la température de 50°C le processus suit le modèle 3DP jusqu'à t_{max} avant de dévier vers le modèle 3DI. Les paramètres D , N_0 et AN_0 peuvent être estimés selon les équations (3),(4),(5) et (6) suivantes. Les paramètres expérimentaux déduits de l'analyse de transitoires sont regroupés dans le Tableau V.1

$$D_{intantané} = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(nFC)^2} \quad (3)$$

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{nFc}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (4)$$

Et

$$AN_0 = \frac{0.2898 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-1/2}}{i_{max}^2 t_{max}^3} \quad (5)$$

$$D_{progrressive} = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.2598(nFC)^2} \quad (6)$$

où N_0 est la densité des germes, AN_0 : la vitesse de nucléation, C : la concentration des espèces Zn^{2+} , M : la masse molaire du dépôt, ρ : la densité du matériau (dépôt), n : nombre d'électrons échangé, F : constante de Faraday.

Les résultats présentés dans le Tableau V.1 indiquent, une variation systématique des paramètres D , N_0 , i_{max} et t_{max} des films de ZnO avec la température du bain. Lorsque la température du bain augmente, i_{max} augmente considérablement.

L'analyse des résultats met en évidence la température optimale, en l'occurrence $T = 70^\circ C$: l'hydroxyde de zinc se déshydrate pour former l'oxyde de Zinc (ZnO). De ce fait, cette température a été retenue pour étudier l'influence du temps de dépôt sur la morphologie de l'oxyde de zinc dont les résultats font l'objet du paragraphe suivant.

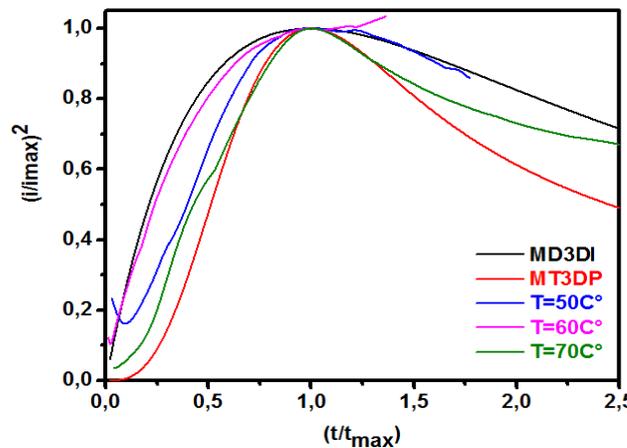


Figure V.5 Tracés non dimensionnels $\left(\frac{i}{i_{max}} \right)^2 = f\left(\frac{t}{t_{max}} \right)$ des transitoires de courant de la figure V.3

Chapitre V Synthèse de nanofils des ZnO par voie hydrothermale et Elaboration d'une Hétéro-structure ZnO nanofils /Cu2O dendrites: Application en photocatalyse

Température (C°)	$-i_{max}$ (mA.cm ⁻²)	t_{max} (sec)	D (cm ² sec ⁻¹)	N_0 (cm ⁻²)	AN_0 (cm ⁻²)
50	6.40×10^{-5}	429.06	7.264×10^{-6}	/	1.296×10^3
60	1.989×10^{-4}	743.075	1.937×10^{-4}	9.934×10^3	/
70	4.084×10^{-4}	240	1.654×10^{-4}	/	1.819×10^4

Tableau V.1 Paramètres cinétiques calculés à partir du modèle de Scharifker et Hills.

✓ **Influence du temps de l'électrodépôt sur la morphologie de ZnO**

La Figure V.6 présente les images *MEB* des films de ZnO déposés à $-0.7V$ pour différents temps, à partir du bain nitrate contenant 5 mmol.L^{-1} en ions Zn^{2+} ($pH = 6$). On peut remarquer, sur ces images, qu'à mesure que le temps augmente, le dépôt s'effectue de manière progressive avec une amélioration du taux de recouvrement de la surface du substrat.

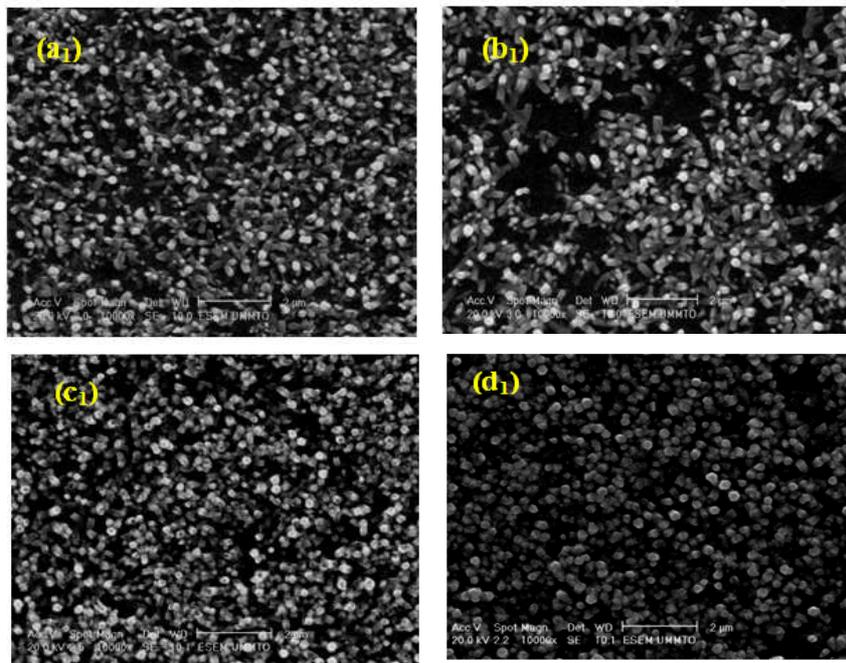


Figure V.6 Images *MEB* des films de ZnO déposés à différents temps: $(a_1) = 15 \text{ min}$, $(b_1) = 30 \text{ min}$, $(c_1) = 45 \text{ min}$ et $(d_1) = 1 \text{ heure}$;
 $E = -0.7V / Ag/AgCl/Cl^-, K^+$ et une concentration de 5mM et à pH 6

✓ **Influence de recuit sur la structure de ZnO**

La Figure V.7 présente les images *MEB* des films de ZnO après un recuit de 2 heures à $420C^\circ$ pendant 2 heures. On peut observer, sur ces images, l'influence du recuit sur le taux de dépôt à mesure que le temps de dépôt croît. Ce qui est vraisemblablement dû à l'évolution de

l'hydroxyde de zinc, présent dans le dépôt, vers la forme oxyde (ZnO) après déshydratation. Notons de plus, une amélioration de la cristallinité avec l'augmentation de la taille des particules.

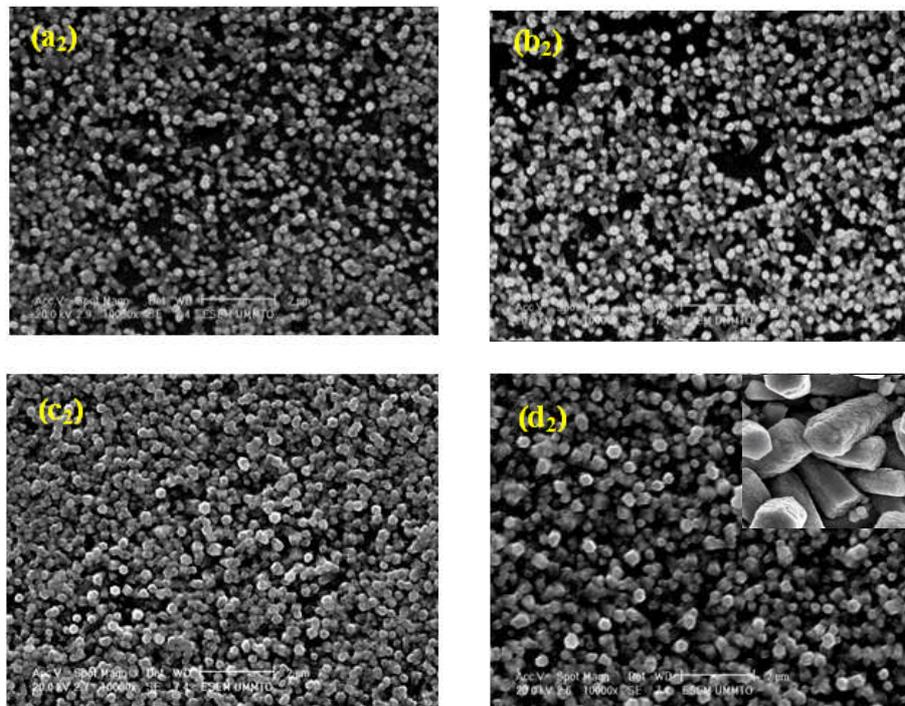


Figure V.7 Images MEB des films de ZnO déposés à différents temps: (a_1) = 15min, (b_1) = 30min, (c_1) = 45min, (d_1) = 1heure après un recuit de 2heures à 420C°.

✓ Caractérisation structurale

La Figure V.8 présente les spectres de diffraction des films de ZnO déposés à différents temps avec et sans recuit. Les résultats révèlent la présence de trois orientations préférentielles de ZnO: (100), (002) et (101) correspondant respectivement aux angles 2θ : 31.77°, 34.42° et 36.25° avec une phase hexagonale wurtzite (JCPDS 01 – 070 – 2551). Notons la présence de l'hydroxyde de zinc sur les dépôts n'ayant pas subi de recuit, résultats déjà évoqué dans les paragraphes ci-dessus.

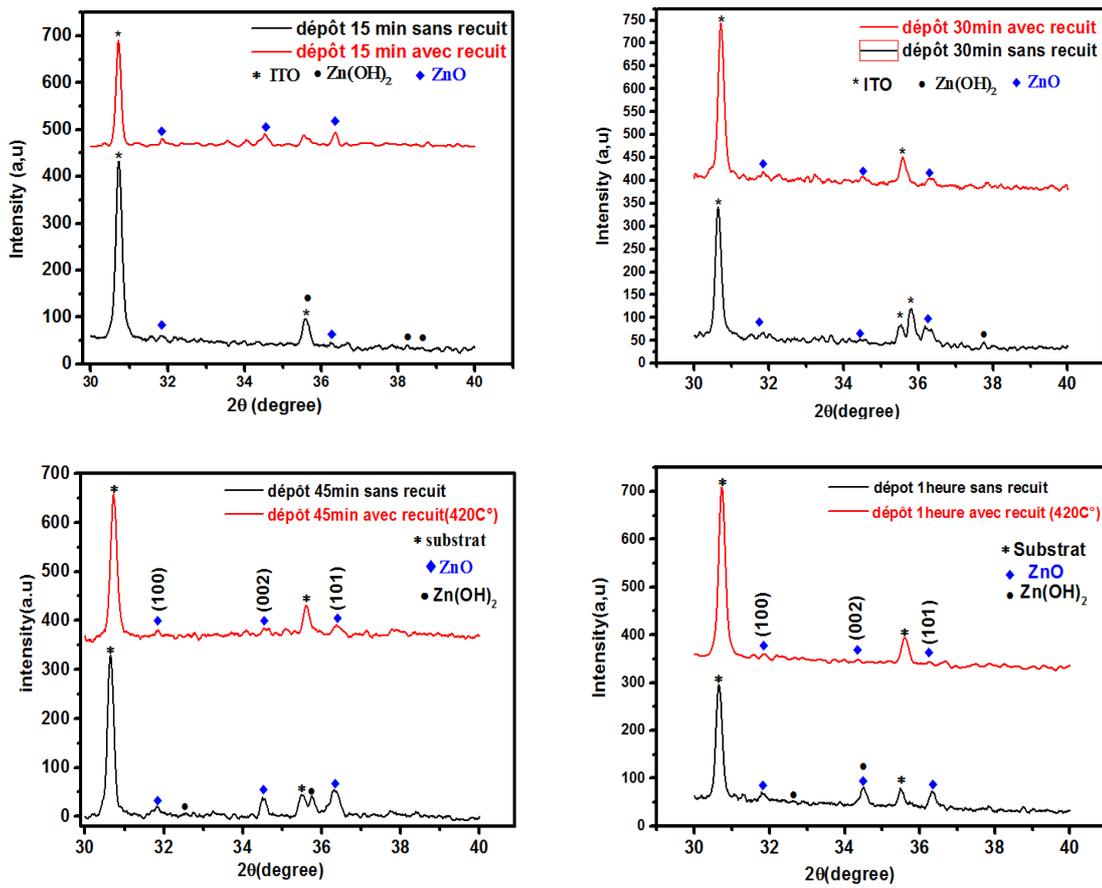


Figure V.8 Spectres DRX des nano-rods de ZnO déposés à différents temps avec et sans recuit à 420°C

V.3 Propriétés optiques des films de ZnO

L'évaluation des propriétés optiques des couches minces de ZnO élaborées par voie électrochimique est réalisée par des mesures de réflectance optique opérées dans le domaine 200 – 800nm. Les spectres de réflectance optique enregistrés sur les films de ZnO, avec ou sans recuit, sont présentés sur la Figure V.9. On constate, sur cette figure, que les spectres présentent une même allure générale constituée de deux parties. Dans la première, on remarque une forte transparence située dans le domaine 400 – 800nm où la réflectance est de l'ordre 95% à 100% suivant le type d'échantillon. Ce qui suggère que ZnO possède le caractère transparent dans le visible. Une région de forte absorption qui correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400nm$) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter-bandes. La transition électronique dans cette région est exploitée pour quantifier l'énergie du gap [11,12]. On peut remarquer aussi, l'apparition de deux pics d'absorption à 375nm et 300nm pour les films qui n'ont pas subi de recuit. De plus, compte tenu du temps de l'électrodépôt; les films de ZnO de 15 et 30min présentent une réflectance

très importante dans le domaine du visible (90 à 95%) par rapport à ceux de 45 min et 1 heure. Notons aussi sur cette figure que la réflectance ne présente aucune perturbation ; ce qui suggère une homogénéité des films de ZnO de 15 et 30 min. En revanche, pour les films de ZnO de 45 min et 1 heure on remarque que :

- (i) les films de ZnO d'une heure présentent une réflectance de 75 à 80 % ; ils sont opaques par rapport à ceux de 45 minutes (92%).
- (ii) l'apparition des (edge-band) à partir de 600nm et ces dernières sont importantes pour les films de 45 minutes et 1 heure (362nm et 366nm) respectivement.

✓ **Influence de traitement thermique sur les propriétés optique de ZnO**

Il faut remarquer, Figure V.9, que la réflectance de ce matériau est à 100% pour les films de 15min dans le domaine de visible (400 – 600nm). On observe ensuite une évolution vers 95% entre 600 – 800nm. Pour les films de 30min, elle est de 98%, avant d'évoluer vers 95%. Notons également la disparition du pic d'absorption apparu dans le domaine UV. Pour ce qui concerne les films de 45 minute et 1 heure on remarque sur cette figure:

- (i) l'apparition de (edge-band) à 600nm.
- (ii) décalage des pics d'absorption vers le red shift, pour les films de 45min de 362nm vers 376nm et pour les films de 1heure de 366nm vers 378nm.

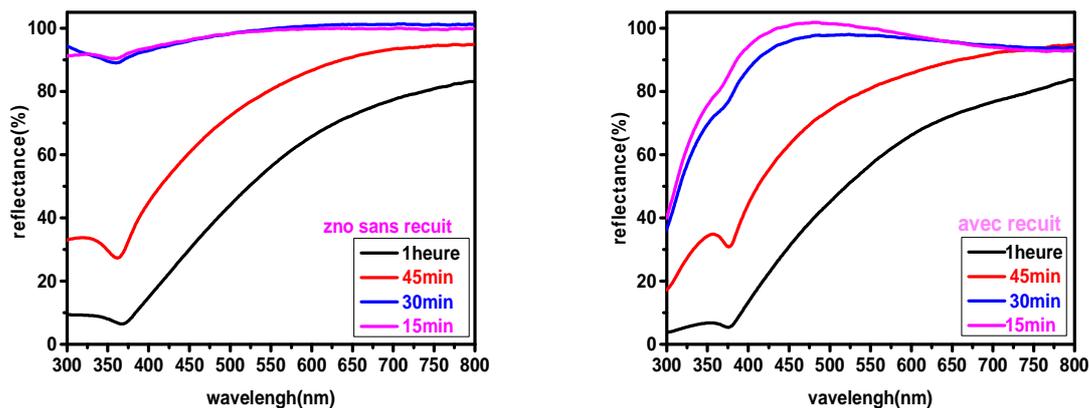


Figure V.9 Réflectances optiques des films de ZnO déposés à différents temps avec et sans recuit à 420°C

La figure V.10 présente les énergies du gap des films de ZnO avec ou sans recuit à 420°C pendant 2 heures. On remarque que le gap diminue avec l'augmentation du temps de

dépôt avec ou sans recuit. Ce résultat peut être attribué aux défauts cristallins, stress interne et les lacunes d'oxygène et de zinc [11,13] qui engendre une grande conductivité. L'évaluation de cette énergie le confirme.

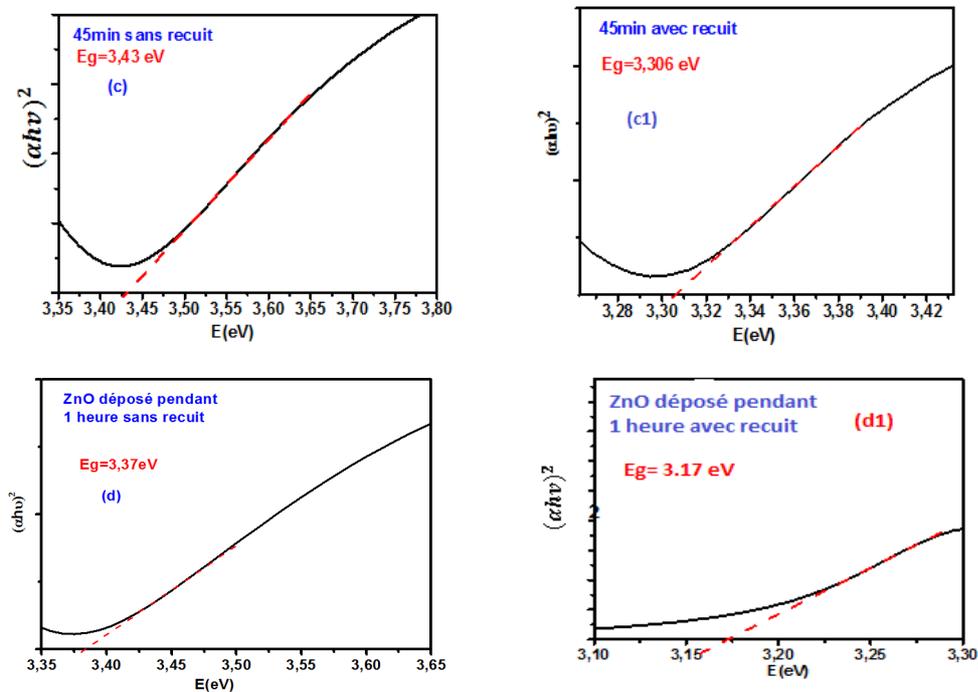


Figure V.10 Energies du gap optique des nanorods de ZnO déposés à différents temps avec et sans recuit.

V.4 Propriétés électriques de ZnO

Dans la perspective de la synthèse de nanofils de ZnO par voie hydrothermale sur justement la couche tampon élaborée par voie électrochimique (paragraphe ci-dessus); il est indispensable d'évaluer le caractère semiconducteur de cette couche. Pour ce faire, le choix s'est porté sur les films de ZnO déposés durant 1 heure. En effet, selon les travaux de la littérature, les nanofils de ZnO «poussent» mieux sur une couche tampon épaisse.

La Figure V.11 présente le tracé Mott-Schottky du film de ZnO, déposé sur ITO à partir d'un bain nitrate à 5 mmol.L⁻¹ en ions Zn(II), dans une solution de KNO₃ à 0.1 mol.L⁻¹. La Figure V.11, présente une pente positive qui caractérise un semi-conducteur de type n avec $N_d = 6.65 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon N_d A^2} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e_0} \right)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.85 \times 10^{-14} F cm^{-1}$), ϵ est la constante diélectrique de ZnO (8.5), e_0 : la charge d'électron, N_d : la concentration des porteurs de charge du semi-conducteur, A : est la surface de contact avec l'électrolyte, E : le potentiel appliqué, E_{fb} : potentiel de bande plate, k : constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$) et $T = 298 K$).

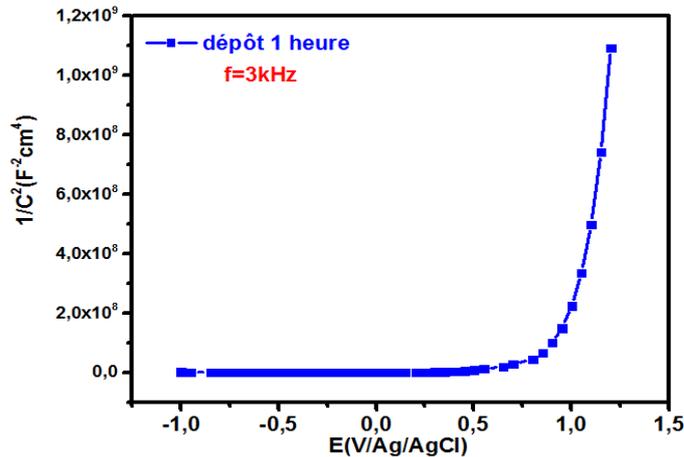


Figure V.11 Courbes de Mott-Schottky des nanorods de ZnO d'une heure

A la lumière des résultats obtenus, nous constatons que les couches tampon de ZnO ont été déposées avec succès. L'étude cinétique de l'électrodépôt a révélé le domaine de dépôt de cet oxyde. Ainsi, la nucléation et la croissance de l'oxyde de zinc a été étudié en fonction de la température du bain en appliquant le modèle de Scharifker et Hills (S&H). Les résultats exposés révèlent que la nucléation et la croissance de ZnO varie entre le 3DI et 3DP selon S&H. Après quoi, nous avons étudié l'influence de la durée de dépôt sur les nano-rods de ZnO synthétisés ainsi que l'influence du recuit. Nous avons montré ainsi que ZnO qui a subit un traitement thermique présentait une très bonne cristallinité avec une forte densité avec une structure hexagonale (type wurtzite). Par ailleurs, les propriétés optique et électrique de ZnO sont étudiées. L'oxyde de zinc présente une densité de porteur de charge de $6.65 \times 10^{22} cm^{-3}$ et un gap qui varie entre 1.2 et 3.37 eV. Les différentes propriétés des couches tampon de ZnO leur confèrent d'avoir de bons sites actifs pour la nucléation et la croissance des nanofils de ZnO par voie hydrothermale.

V.5 Synthèse hydrothermale

L'élaboration, par voie hydrothermale, des nanofils de ZnO est réalisée sur un substrat d'ITO sur lequel une couche tampon de ZnO est préalablement déposée (par voie électrochimique) à partir d'une solution de nitrate de zinc hexahydraté (pureté de 99,9 %) $10 \text{ mmol} \times \text{L}^{-1}$ et de l'hexaméthylènetétramine (HTMA) (pureté de 99,9 %) $10 \text{ mmol} \times \text{L}^{-1}$. La synthèse est réalisée à 90°C durant 12 heures dans un autoclave.

✓ Caractérisations morphologiques

La Figure V.12 présente les images MEB des nanofils de ZnO élaborés par voie hydrothermale à 90°C sur différentes couches tampon de 15, 30, 45 et 1 heure respectivement. L'image (a) présente les nanofils élaborés sur une couche tampon de 15 min. On note que les nanofils formés ne recouvrent pas toute la surface du substrat. Les nanofils élaborés sur les couches tampon de 30 et 45 min (images b et c) révèlent un meilleur taux de «poussée» des nanofils de ZnO. Pour les nanofils de ZnO élaborés sur une couche tampon de 1 heure, on remarque la recristallisation de la couche tampon de ZnO par voie hydrothermale ainsi que la formation des nanofils de ZnO (image d). Les images MEB de la Figure V.12 (e, f) montrent (en coupe transversale) des nanofils de ZnO qui sont alignés verticalement d'une longueur de $4.78 \mu\text{m}$.

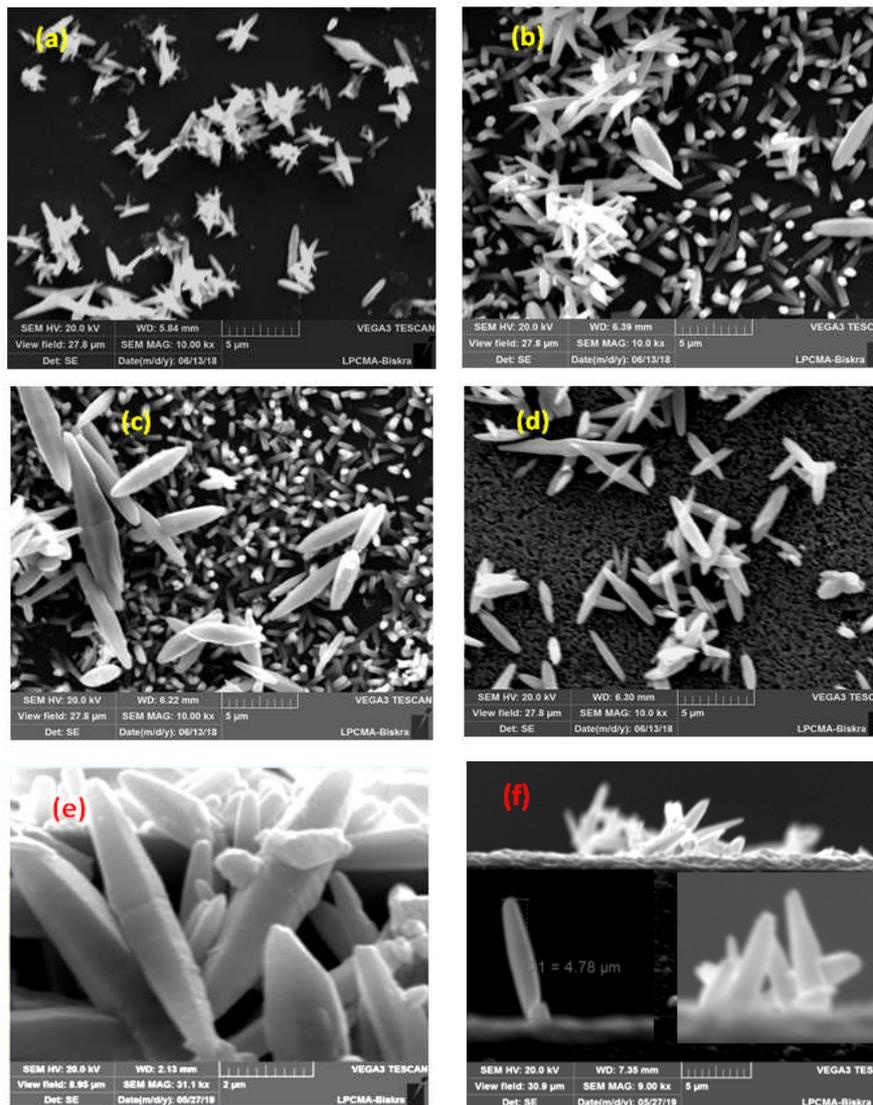


Figure V. 12 Images *MEB* des nanofils de *ZnO* élaborés par voie hydrothermale sur différentes couches tampons (a) : 15min; (b) : 30min; (c) : 45min; (d) : 1 heure. Coupes transversales des films de *ZnO* de 45 min et 1 heure (e) : sur le film de 45min; (f) : sur le film de 1 heure.

✓ Caractérisation structurales

La Figure V.13 illustre les spectres *DRX* des nanofils de *ZnO* élaborés sur différentes couches tampon par voie hydrothermale pendant 12 heures à 90°C. L'analyse révèle que les nanofils de *ZnO* sont purs; il n'y a pas de présence d'impuretés d'additifs. On note seulement la présence de *ZnO* de la couche tampon. On remarque également, que l'intensité des pics augmente avec le temps de dépôt de la couche tampon. Les spectres *DRX* révèlent aussi la présence de plusieurs orientations préférentielles des nanofils: (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) avec une structure hexagonale (wurtzite).

Les nanofils de ZnO sont donc synthétisés avec succès ; ils présentent une structure hexagonale (wurtzite) avec des phases très pures.

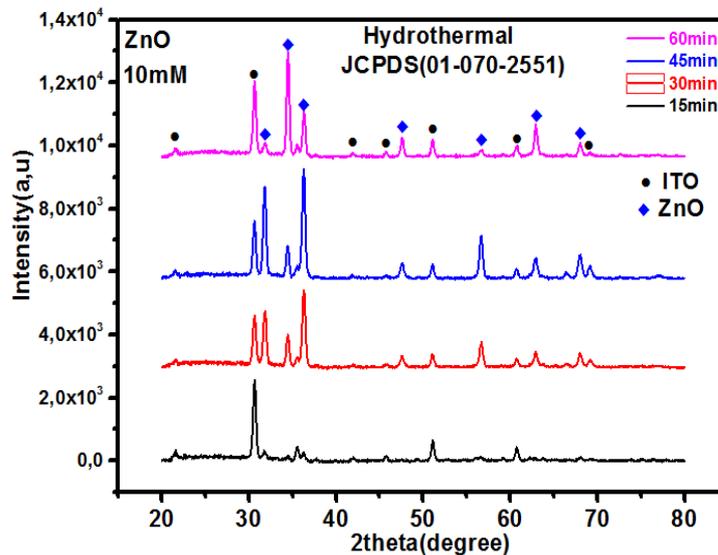


Figure V.13 Spectres DRX des nanofils de ZnO élaborés par voie hydrothermale (12 heures dans un autoclave à 90°C sur des couches tampon de ZnO de 15min, 30min, 45mi, et 1 heure .

V.5.1 Etude des propriétés optiques des nanofils de ZnO

La Figure V.14 montre, (a), le spectre d'absorbance des nanofils de ZnO dans la gamme 200 – 800nm. Notons tout d'abord que le spectre d'absorbance des nanofils de ZnO n'est pas homogène (rugosité de surface). De plus, on observe une gamme d'absorbance dans l'ultraviolet à 380nm et dans la gamme 300 – 400nm, ZnO n'absorbe pas. On observe ensuite deux pics d'absorbance entre 400 et 500nm et un pic entre 500 et 600nm. Au-delà, (600 – 800nm) on remarque une augmentation de l'absorbance dans le domaine du visible. Par ailleurs, le gap optique de ZnO (Figure V.14 b) est estimé à 2.14 eV.

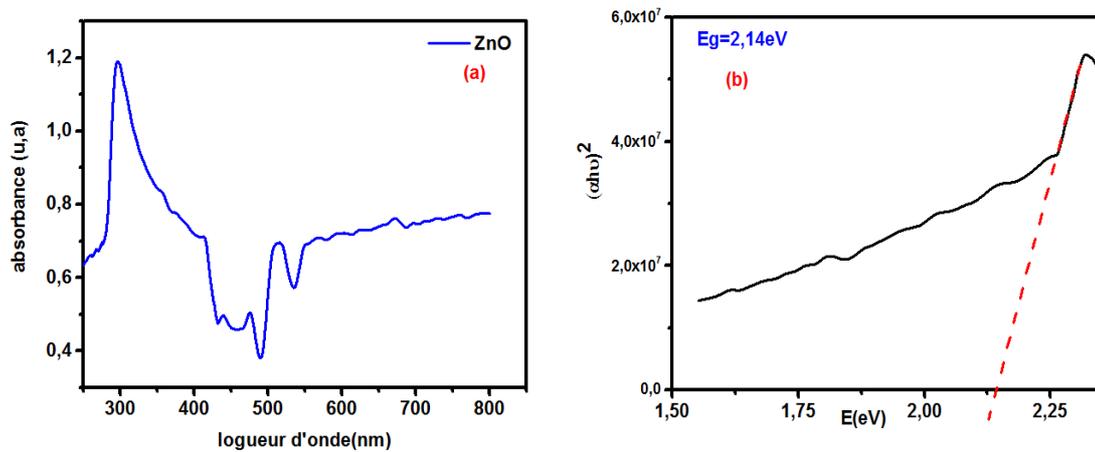


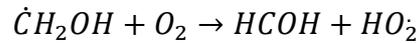
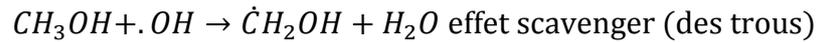
Figure V.14 (a) spectres d'absorbance des nanofils de ZnO élaborés par voie hydrothermale sur une couche tampon de ZnO de 1 heure; (b) : tracé tauc plot des de nanofils de ZnO

V.6 Applications en photocatalyse

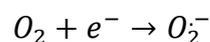
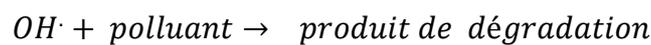
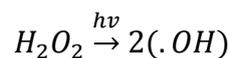
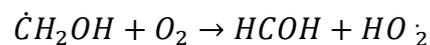
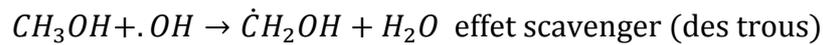
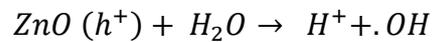
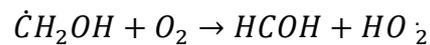
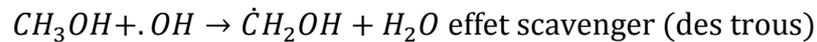
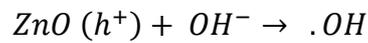
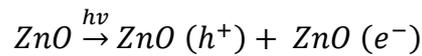
Sur la base des résultats présentés dans les paragraphes ci-dessus, on peut vraisemblablement considérer que cet oxyde requière les caractéristiques pouvant lui conférer de bonnes aptitudes comme catalyseur pour une application en photocatalyse. A ce propos, nous l'avons testé sur deux polluants organiques en l'occurrence, le phénol et le méthyle orange.

✓ Dégradation du phénol sur ZnO

La figure V.15(a) présente le spectre d'absorbance du phénol lors de sa dégradation en fonction du temps d'éclairement. On note une diminution de l'intensité du pic d'absorbance du phénol en fonction du temps d'éclairement. Autrement dit, la concentration du polluant diminue (il se décompose). Le pic d'absorption du phénol et le phénolate disparaît après 20 min d'irradiation et, après 180mn d'éclairement, les résultats indiquent un taux de dégradation de 97.52% (Figure V.15(c)). Sur la Figure V.15(b), on observe l'évolution de la vitesse de dégradation du phénol avec le temps d'éclairement. Cependant, le catalyseur semble se saturer au bout de 120min. L'influence du méthanol dans la solution contenant le polluant sur le processus de dégradation est illustrée sur la Figure V.15 (d). La vitesse de dégradation diminue lorsque la quantité de méthanol augmente dans la solution. Cela suggère que la présence de CH_3OH , lors d'une réaction photocatalytique, mène à l'adsorption des radicaux $\cdot OH$. Autrement dit, cet alcool réagit avec ces radicaux pour former le formaldéhyde qui est un produit très stable selon le mécanisme suivant [14]:



d'où le mécanisme global en présence de CH_3OH :



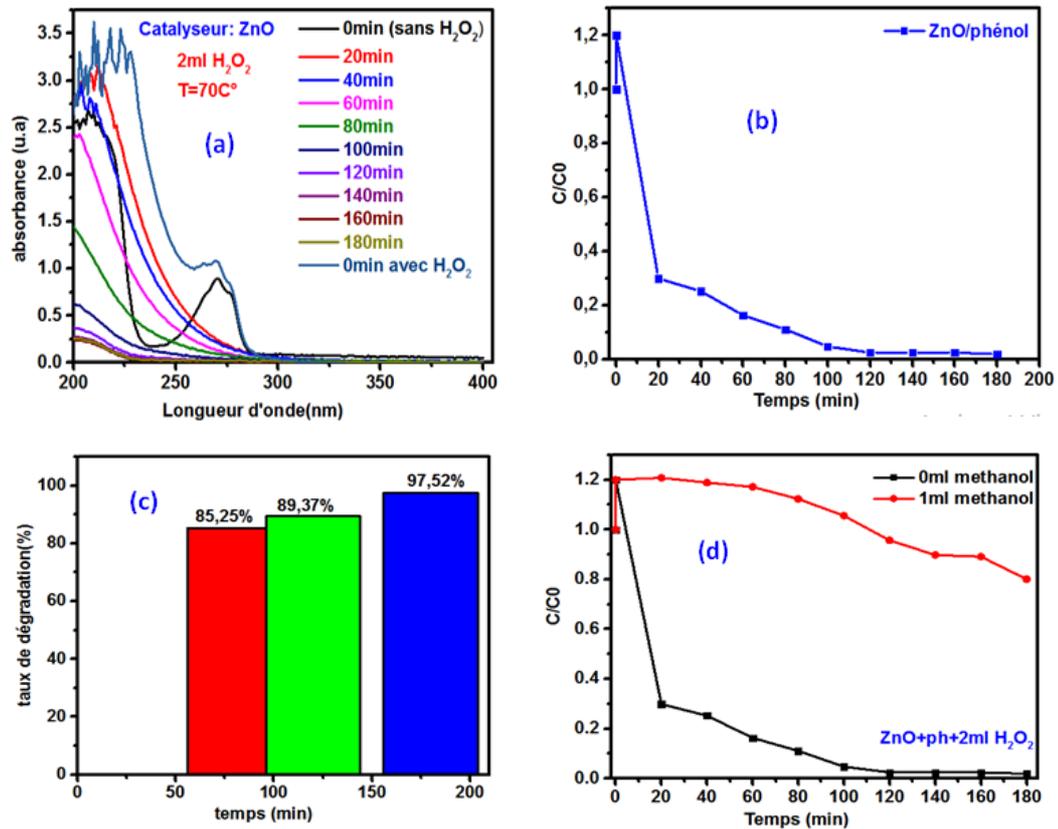


Figure V.15 (a): spectre d'absorbance du phénol lors de sa dégradation photocatalytique; (b): vitesse de dégradation du phénol en présence de ZnO et H₂O₂; (c): taux de dégradation du phénol; (d): effet du méthanol. (d): influence du méthanol sur l'activité photocatalytique lors de la dégradation du phénol

✓ Photodégradation du MO sur ZnO

Comme pour la dégradation du phénol, le film de ZnO est immergé dans une solution de MO (5mg/L) à $T = 70^\circ\text{C}$ à la quelle on ajoute 2 mL d'une solution de H₂O₂ (3%). La cellule est ensuite recouverte d'un film de polyéthylène avant de la positionner à 12cm sous la lampe UV (125W).

La Figure V.16 présente le spectre d'absorbance du MO lors de sa dégradation en fonction du temps d'éclairement par la lumière UV. On remarque, sur cette figure, que le pic d'absorbance diminue à mesure que le temps d'éclairement augmente. Autrement dit, la

concentration du polluant, dans la solution, diminue. Après 60 min d'exposition à la lumière UV, le pic d'absorbance du MO disparaît; c'est-à-dire qu'on dégrade totalement le méthyle orange. Sur la figure V.16b, on peut observer l'évolution de la vitesse de dégradation, en présence de H₂O₂, en fonction du temps d'éclairement. La durée de vie du catalyseur est aussi testée; les résultats obtenus montrent que le catalyseur peut résister à deux cycles. Lors du deuxième cycle, le catalyseur présente un taux de dégradation mieux que le premier où on remarque que la dégradation totale du polluant est atteinte au bout de 30min avant de saturer (Figure V.16 d).

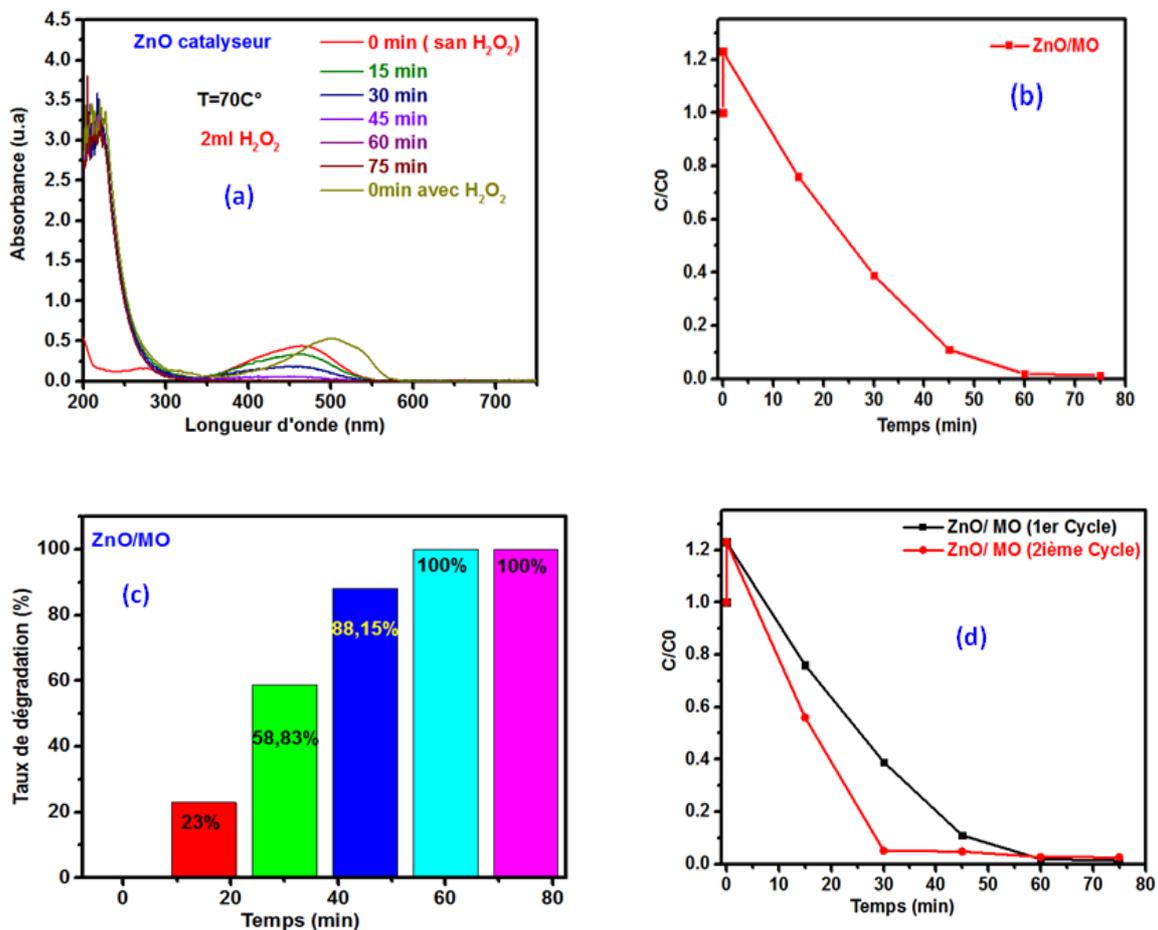


Figure V.16(a): spectre d'absorbance du MO lors de la dégradation photo catalytique ; (b): vitesse de dégradation du MO; (c) taux de dégradation; (d): efficacité du catalyseur

Il ressort des résultats obtenus que le choix de ZnO comme semiconducteur pour l'élaboration d'une hétérojonction ZnO/Cu₂O semble être le meilleur égard aux bonnes propriétés photocatalytiques qu'il présente lors de la dégradation des polluants organiques (phénol avec un taux de 97.52% et MO avec un taux de 100%).

V.7 Hétérojonction ZnO/Cu₂O

✓ Caractérisation morphologique

La figure V.17 présente les images *MEB* de l'hétérojonction de nanofils de *ZnO* recouverts par des octaèdres de *Cu₂O* (image(a)), sur l'image (b) on observe des dendrites de *Cu₂O* sur les nanofils de *ZnO*. Sur les images (c et d), les nanofils de *ZnO* sont recouverts par des octaèdres de *Cu₂O*, on note aussi le dépôt de l'hydroxyde de cuivre (*Cu(OH)₂*) sur la couche de *Cu₂O*. Les images (e et f) présentent, elles, les images en coupe transversales, de l'hétérojonction de nanofils de *ZnO* recouverts par les octaèdres de *Cu₂O*. Les éléments constitutifs de l'hétérojonction (*ZnO/Cu₂O*) sont révélés par le spectre EDS et une cartographie de la surface respectivement sur les images (g et h). Ainsi, sur l'image (g), on remarque la répartition des éléments chimiques (*Cu, Zn et O*) de l'hétérojonction ainsi que la présence des éléments In, Sn et O (substrat). L'image (h) quant à elle, révèle une homogénéité dans la répartition des éléments. Les éléments *Zn* et *O* sont entourés par *Cu*; ils forment une fleur comme il intervient aussi à l'intérieur de la fleur.

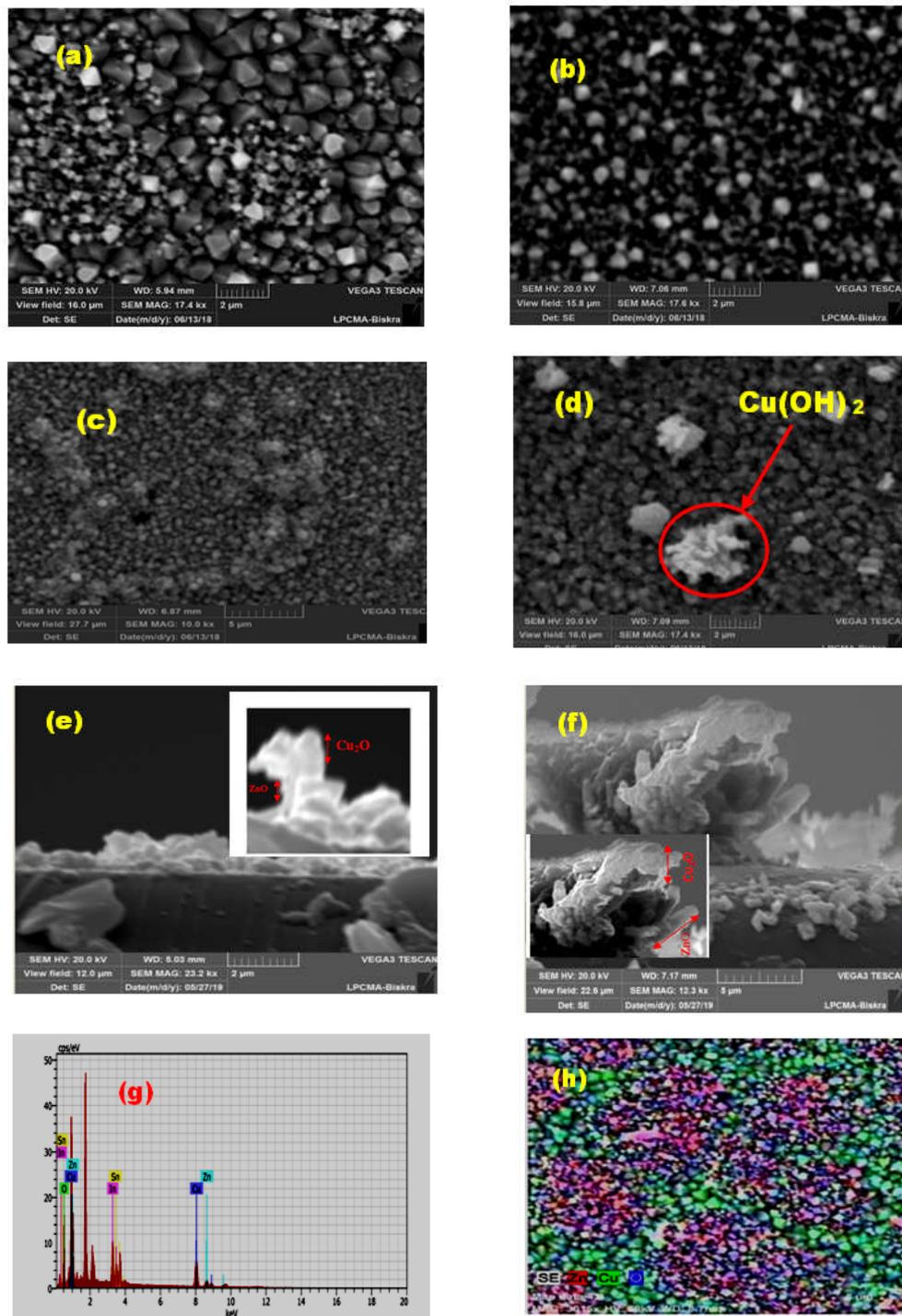


Figure V.17 Images MEB de l'hétérojonction de nanofils de ZnO sur une couche tampon de 1 heure recouvert par différentes couches de Cu₂O déposées à différents potentiel (a): -0.16V; (b): -0.17V; (c): -0.18V et (d): -0.19V pendant 10 min; (e,f): images MEB de l'hétérojonction de nanofils de ZnO recouverts par des octaèdres de Cu₂O en coupe transversale; (g): spectre EDS de l'hétérojonction; (h): cartographie de la surface.

✓ Photodégradation du phénol sur l'hétérojonction ZnO/Cu₂O

La démarche expérimentale consiste en l'immersion du film de ZnO/Cu₂O dans une solution de phénol (60mg/L) à T = 70C° à laquelle on ajoute 2 mL d'une solution de H₂O₂ (3%). La cellule contenant la solution est recouverte par un film de polyéthylène avant de la positionner à 12cm sous une lampe UV (125W). On prélève 3mL de la solution chaque 20 min durant 180 min pour une analyse UV-visible.

La Figure V.18 (a,a₁) présente le spectre d'absorbance du phénol avec et sans H₂O₂. On peut remarquer que le pic d'absorbance du phénol (270 nm) est dans le domaine ultraviolet. L'ajout de H₂O₂ a engendré le passage du phénol en phénolate après la déprotonation avec un déplacement de la bande d'absorption vers les longueurs d'onde plus élevées (effet bathochrome) et une plus forte intensité d'absorption (effet hyperchrome).

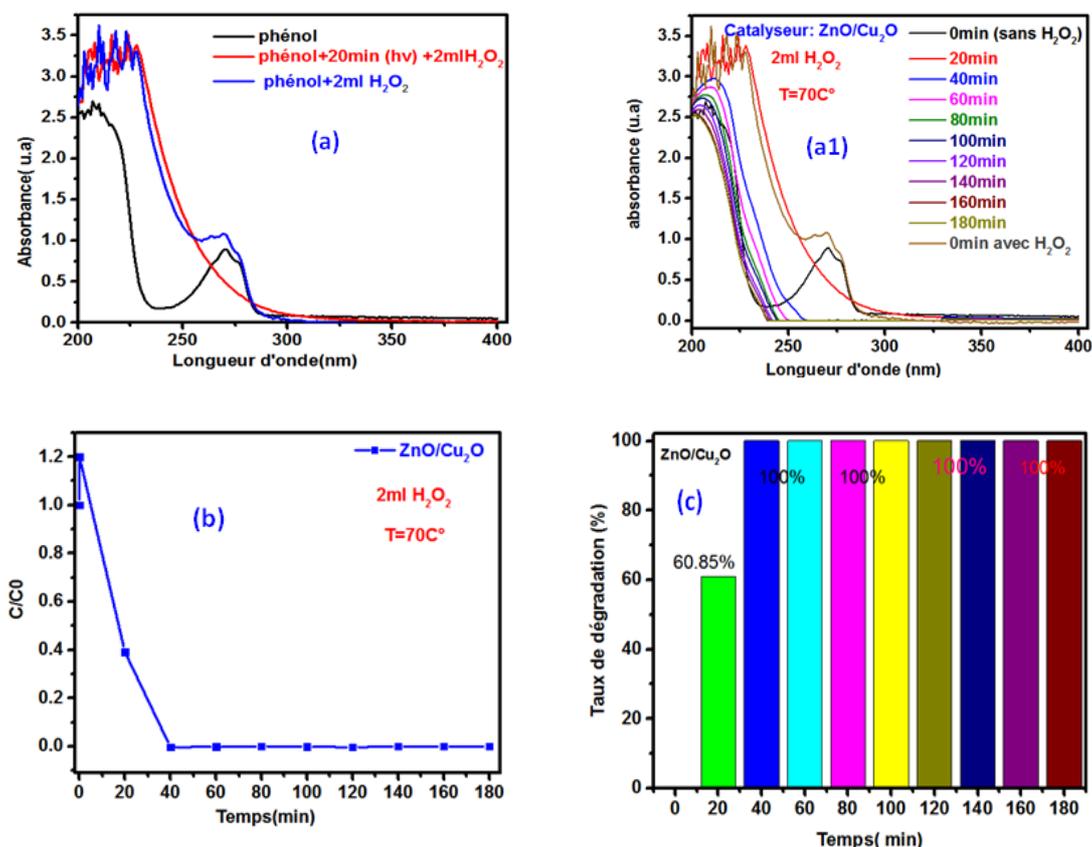


Figure V.18 (a, a₁) spectres d'absorbance du phénol lors de sa dégradation photocatalytique; (b):vitesse de dégradation du phénol en présence de ZnO et H₂O₂; (c): taux de dégradation du phénol.

Le spectre d'absorbance du phénol, lors de sa dégradation en fonction du temps d'éclairement, est illustré sur la Figure V.18(a₁). On note une diminution de l'intensité du pic d'absorbance en fonction du temps d'éclairement. Ce qui caractérise une chute de la concentration du polluant. Le pic d'absorption du phénol et le phénolate disparaît après 20 *minutes* d'irradiation. La dégradation totale est observée après 40 *minutes* d'éclairement (Figure V.18(c)). Cependant, sur la Figure V.18 (b) où on observe l'évolution de la vitesse de dégradation du polluant, le catalyseur est saturé au bout de 40 *min*.

✓ Photodégradation du MO sur ZnO/Cu₂O

Comme pour la dégradation du phénol, le film de ZnO/Cu₂O est immergé dans une solution de MO (5mg/L) à $T = 70C^{\circ}$ à laquelle on ajoute 2 mL d'une solution de H₂O₂ (3%). La cellule est ensuite recouverte d'un film de polyéthylène avant de la positionner à 12cm sous la lampe UV (125W).

La Figure V.19(a) présente le spectre d'absorbance du méthyle orange avec et sans H₂O₂. Sans H₂O₂ ($pH = 5.8$), le spectre présente une bande dans la gamme 465 – 485 nm, région du visible, qui est attribuée à la forme azoïque (λ_{max}). D'autres bandes à 276 nm et 317 nm sont dues à la présence de cycles benzéniques dans le MO ainsi qu'une modification du système de délocalisation des électrons π dans la structure du méthyle orange.

L'ajout de H₂O₂ dans la solution entraîne une diminution de pH à 3.14. Sous l'effet de la protonation, la couleur de la solution passe du jaune orangé au rouge en raison de la formation d'une forme mono-protonée du MO. Cette dernière existe comme hybride de résonance entre ses structures quinone, diimine et azonium (Figure V.19). Une bande d'absorption plus intense se déplace vers une longueur d'onde plus grande (506 – 550nm). La bande de la région du visible peut être attribuée aux ions azonium. Une nouvelle bande à 226 nm dans la région UV apparaît en raison de la modification du système de délocalisation des électrons π .

La Figure V.19(b) illustre le spectre d'absorbance du MO lors de sa dégradation avec le temps d'éclairement par la lumière UV. On remarque, sur cette figure, que le pic d'absorbance diminue à mesure que le temps d'éclairement augmente. Autrement dit, la concentration du polluant, dans la solution, diminue. Après 75 *min* d'exposition à la lumière UV, le pic d'absorbance du MO disparaît; c'est-à-dire qu'on dégrade presque totalement le méthyle orange avec un taux de 98% (Figure V.19c). Sur la figure V.19b, on peut observer l'évolution de la vitesse de dégradation, en présence de H₂O₂, en fonction du temps d'éclairement. La durée de vie du catalyseur est testée sur le méthyle orange; On remarque (Figure V.19(d)) que

lors du second cycle, le taux de dégradation s'établit à 100%. Ce résultat est vraisemblablement dû à une évolution dans la morphologie et la structure de Cu₂O dans l'hétérojonction ZnO/Cu₂O.

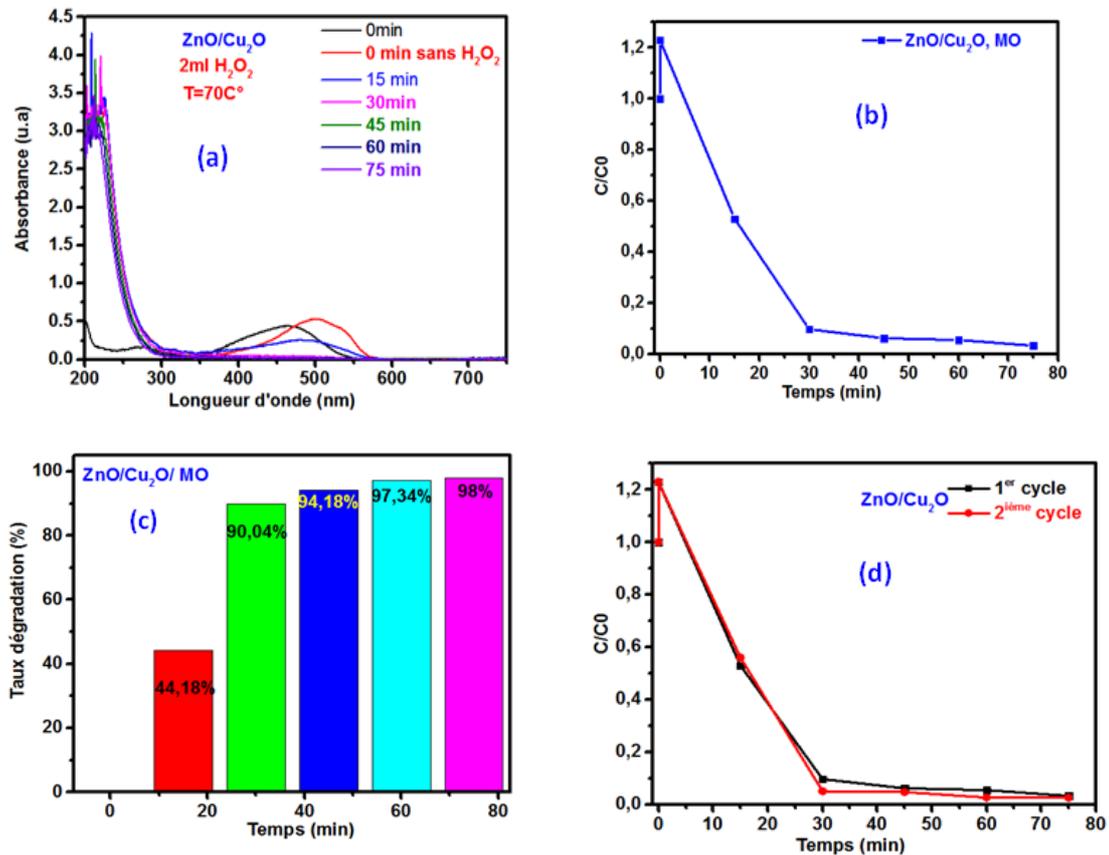


Figure V.19 (a): spectre d'absorbance du MO lors de sa dégradation photocatalytique ; (b): vitesse de dégradation du MO en présence de ZnO/Cu₂O et H₂O₂ ; (c): taux de dégradation du MO; (d): durée de vie de catalyseur

Au regard des résultats présentés tant dans le chapitre quatre que dans le chapitre cinq; on peut, en toute rigueur, valider le choix de ZnO pour l'associer à Cu₂O pour la synthèse de l'hétérojonction ZnO/Cu₂O. On démontre, en effet, que l'association des deux oxydes constitue un photocatalyseur très efficace pour la dégradation de deux polluants modèles, en l'occurrence, le phénol et le méthyle orange. On arrive ainsi à un taux de dégradation de 100% avec deux cycles. La Figure V.20 met en relief les tests réalisés sur les deux oxydes séparément ainsi qu'avec l'hétérojonction.

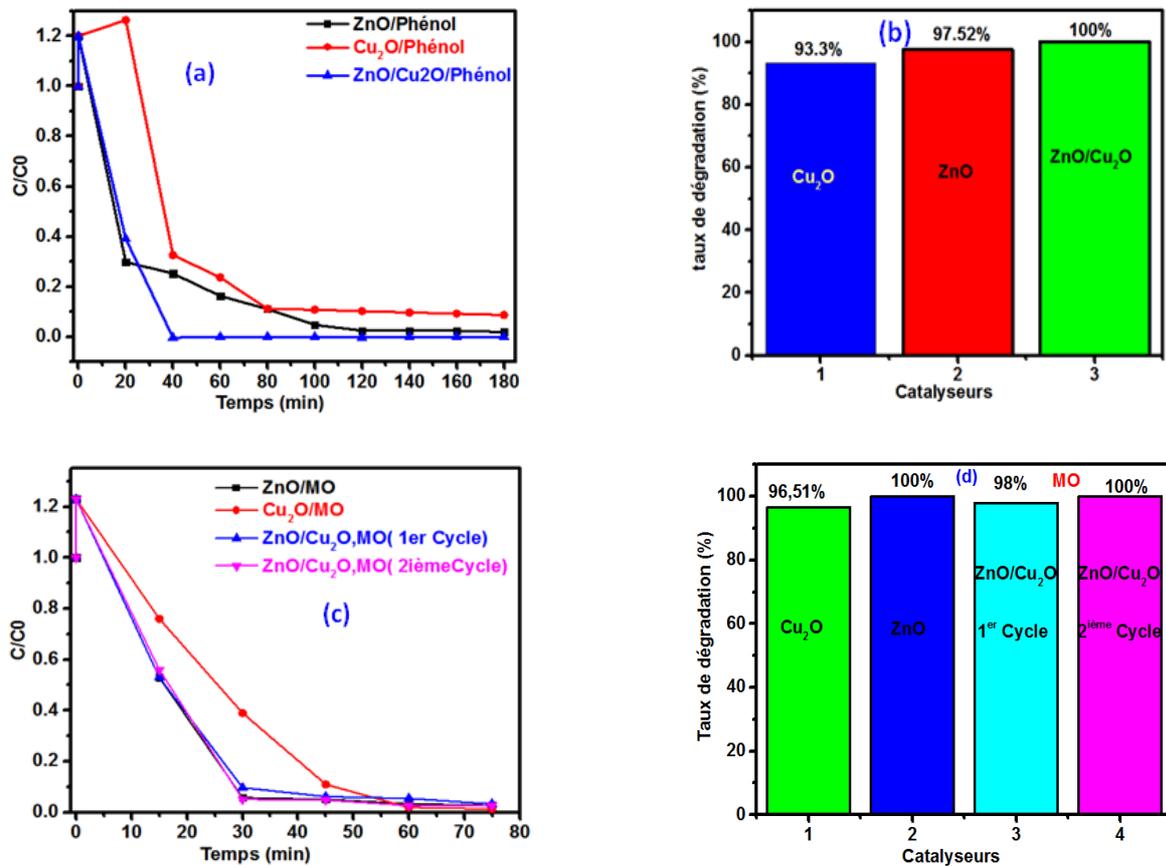


Figure V.20 (a):vitesse de dégradation avec les trois structures; (b): taux de dégradation du phénol en présence de Cu₂O; ZnO et ZnO/Cu₂O avec H₂O₂; (c): vitesse de dégradation du MO avec les trois structures; (d): taux de dégradation du méthyle orange.

Références bibliographiques

- [1] K. Liu, J. Zhang, H. Gao, T. Xie, D. Wang *J. Alloys Compd.* 552 (2013) 299–303.
- [2] J. Ma, K. Wang, L. Li, T. Zhang, Y. Kong, S. Komarneni *Ceram. Inter.* 41(2) (2015) 2050–2056
- [3] S. Sun, S. Jiao, K. Zhang, D. Wang, S. Gao, H. Li, J. Wang, Q. Yu, F. Guo, L. Zhao *J. Cryst. Growth.* 359 (2012) 15–19.
- [4] B. Abderrahmane, A. Djamila, N. Chaabia, R. Fodil *J. Alloys Compd.* 829 (2020) 154498
- [5] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura *Thin Solid Films* 451–452 (2004) 166–169.
- [6] L. Zhang, Z. Chen, Y. Tang, Z. Jia *Thin solid films* 492 (2005) 24.
- [7] M. Skompska, K. Zarebska *Electrochim. Acta* 127 (2014) 467–488.
- [8] M. D. R. Tolosa, L. C. Damonte, H. Brine, H. J. B. & M. A. H. Fenollosa; *Nano. Res. Lett.* 8 (2013) 135
- [9] J. Lee, S. C. N. and Y. *Korean J. Chem. Eng.* 22(1) (2005) 161–164.
- [10] B. Scharifker, G. Hills *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879–889
- [11] A. Barhoumi, G. Leroy, B. Duponchel, J. Gest, L. Yang, N. Waldhoff, S. Guermazi *Super lattices and Microstructures* 82 (2015) 483–498
- [12] S. Ilican; *J. Alloys Compd.* 553 (2013) 225–232
- [13] N. Y. Mostafa, Z. K. Heiba, M. M. Ibrahim *J. Mol. Struct.* 1079 (2015) 480–485
- [14] A. NerenÖkte, M. S. Resat and Yu. Inel *J. Toxicol. Environ. Chem.* 79 (3-4) (2008) 171–178.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Les travaux développés dans le cadre de cette thèse consistaient en l'élaboration d'oxydes de cuivres par voie électrochimique. Nous avons tout d'abord effectué la synthèse et la caractérisation de CuO , Cu_4O_3 et Cu_2O . Ainsi, nous avons défini le domaine de formation des différentes phases des oxydes de cuivre notamment le Cu_2O . Cependant, au cours de l'exécution de l'étude cinétique du processus d'électrodéposition, nous avons rencontré des difficultés dues à la complication du bain d'électrolyse ainsi qu'une forte présence du phénomène d'adsorption qui influe fortement sur la qualité de l'électrodépôt. L'analyse expérimentale, l'étude morphologique et la caractérisation des surfaces nous a permis de mettre en exergue les différents points suivants :

- L'adsorption des anions OH^- a été observée par le microscope électronique à balayage (MEB) et confirmée par la diffraction des rayons X (DRX).
- La caractérisation morphologique des atomes déposés révèle une forme dendritique avec plusieurs ramifications. De plus, nous mis en évidence l'influence du potentiel de dépôt et la concentration de l'espèce active sur les dendrites déposés.
- La caractérisation structurale révèle plusieurs orientations préférentielles. Ainsi que, la transition de phase caractéristique de la présence du phénomène d'adsorption.

L'étude du processus d'électrocristallisation nous a permis d'appréhender le mécanisme de nucléation et la croissance des films de Cu_2O . Nous avons montré que le processus obéit au modèle de Scharifker et Hills à 3DI. Cependant, la présence du phénomène d'adsorption et la non stabilité du dépôt provoquent un décalage dans le modèle de Scharifker et Hills dont l'hypothèse de départ supposent que la morphologie du germe est très stable et de forme sphérique. Notons que dans cette partie du travail, les trois oxydes de cuivre ont été déposés en présence de l'hydroxyde de cuivre et le cuivre métallique. Nous avons ainsi mis en évidence l'apparition d'un nouveau matériau, en l'occurrence, la paramélaconite (Cu_4O_3). C'est un oxyde mixte entre Cu_2O et CuO .

Dans la seconde partie de cette thèse, Il s'agissait pour nous de mettre à profit le bain d'électrolyse utilisé pour l'élaboration des oxydes de cuivre Cu_xO_y en s'appuyant sur l'étude thermodynamique pour préparer le (Cu_4O_3) qui, à notre connaissance, n'a pas été élaboré par voie électrochimique. De ce fait, la caractérisation de la paramélaconite nous permettra d'accéder aux différentes propriétés de Cu_2O et CuO simultanément. Pour ce faire, il était nécessaire pour nous d'effectuer l'étude thermodynamique qui est incontournable pour introduire la paramélaconite dans le diagramme E-pH du cuivre. Cette étape nous a permis

Conclusion générale

alors d'étudier l'influence du phénomène d'adsorption sur le diagramme E-pH du cuivre en présence de la paramélaconite.

L'analyse XPS confirme l'élaboration électrochimique de la paramélaconite Cu_4O_3 avec la prédominance des ions Cu^+ ainsi que la présence du phénomène d'adsorption des ions OH^- .

Malgré, la complication du bain d'électrolyse et la forte présence du phénomène d'adsorption nous avons réussi à obtenir des films de Cu_2O au bout de 10min avec des phases pures sans présence d'additifs. Les résultats obtenus ont été confirmés par la diffraction des rayons X.

Cette partie de l'étude est complétée avec l'analyse de l'activité photocatalytique de cet oxyde. A la lumière de l'exposé des résultats présentés, on peut penser que Cu_2O constitue un bon candidat pour la catalyse de la réaction de photodégradation des composés phénoliques et les colorants azotiques dans le domaine du visible.

La troisième partie de cette thèse est dédiée à l'électrodéposition de couches tampon de ZnO qui est une étape importante pour faire pousser les nanofils de ZnO . Dans cette partie nous avons effectué une étude cinétique sur le dépôt de ZnO où nous avons déduit le domaine de formation de l'oxyde de zinc. Ainsi, le processus d'électrocrystallisation (nucléation et croissance) de ZnO a été étudié et les résultats obtenus révèlent que la nucléation et la croissance de ZnO varie entre le mode 3DI et 3DP selon le modèle de Scharifker et Hills.

La caractérisation physicochimique de ZnO élaboré nous a permis de mettre en évidence les points suivants :

- ✓ L'étude des propriétés optiques et électriques de l'oxyde de Zinc révèlent de bonnes performances optiques et électriques.
- ✓ Les nanofils de ZnO que nous avons fait pousser, par voie hydrothermale, sur les couches tampons de ZnO jouant un rôle de sites actifs pour les nanofils de ZnO .
- ✓ Les nanofils de ZnO ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage. On a observé une longueur de nanofils de $4.96\mu m$.
- ✓ La structure des nanofils de ZnO a été confirmée par la diffraction des rayons X. Les résultats obtenus révèlent la présence de phases pures de ZnO sans additifs.

Conclusion générale

- ✓ Les propriétés optiques et photocatalytiques des nanofils de ZnO ont été testées sur la dégradation du phénol et le méthyle orange. Les résultats obtenus révèlent un domaine d'absorbance dans le visible avec un bon taux de dégradation.
- ✓ Afin d'améliorer les performances de dégradation photocatalytique nous avons élaboré une hétérojonction de ZnO nanofils / Cu_2O dendrites qui a été caractérisé par le microscope électronique à balayage MEB, EDS et la diffraction des rayons X. Enfin, nous avons testé les performances photocatalytiques de l'hétérojonction ZnO nanofils / Cu_2O dendrites sur la dégradation du phénol et le méthyle orange. Dans ce cas, les résultats obtenus sont prometteurs.

Au regard des résultats présentés, on peut, en toute rigueur, valider le choix de ZnO pour l'associer à Cu_2O pour la synthèse de l'hétérojonction / Cu_2O . On démontre, en effet, que l'association des deux oxydes constitue un photocatalyseur très efficace pour la dégradation de deux polluants modèles, en l'occurrence, le phénol et le méthyle orange. On arrive ainsi à un taux de dégradation de 100% avec deux cycles.

Perspectives

- ✓ L'objectif initial de thèse est atteint. Nous avons en effet réussi à synthétiser des catalyseurs qui absorbent dans le domaine du visible. Il est important de réaliser des tests photocatalytiques en exposant la cellule aux rayons solaires
- ✓ Vu le taux élevé de la dégradation (100%) des polluants, une analyse HPLC est nécessaire pour vérifier les composés secondaires ce qui permettra de préciser éventuellement les différents chemins réactionnels.
- ✓ Synthèse des phases pures de Cu_4O_3 sans additifs et explorer des domaines d'application

Elaboration de couches minces de Cu_2O , ZnO , de nanofils de ZnO et l'hétérojonction (ZnO nanofils/ Cu_2O dendrites) par voie électrochimique et hydrothermale. Application en photocatalyse

Résumé

La dégradation photocatalytique de polluants organiques est un défi majeur pour la protection de l'environnement et l'objectif de cette thèse s'inscrit dans ce cadre. Il nous faut donc synthétiser et caractériser des photocatalyseurs, activables par la lumière visible, capables de décomposer efficacement une large gamme de polluants organiques.

Dans la première partie nous avons développé une étude expérimentale sur l'élaboration électrochimique des oxydes de cuivre d'une manière générale (Cu_xO_y). Les couches minces de Cu_xO_y déposées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X. L'analyse du processus électrochimique nous a permis de caractériser le domaine de potentiel de dépôt de chaque oxyde de cuivre Cu_2O et Cu_4O_3 . L'étude du processus d'électrocristallisation a révélée que le dépôt de Cu_2O obéit au modèle de Scharifker et Hill 3DI.

Il est intéressant de signaler que les résultats présentés dans cette thèse présentent l'apparition d'un nouveau matériau dans les films déposés, en l'occurrence, la paramélaconite (Cu_4O_3) qui est oxyde mixte entre le Cu_2O et CuO .

Dans la seconde partie de cette thèse, nous avons réussi à élaborer la paramélaconite. L'étude thermodynamique développée nous a permis de caractériser les domaines de prédominance de (Cu_4O_3) que nous avons intégré dans le diagramme E-pH du cuivre. Ce nouveau matériau (Cu_4O_3) synthétisé a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB), par la diffraction des rayons X (DRX) et par spectrométrie de photoélectron (XPS). L'étude du processus d'électrocristallisation a révélé que le mode de nucléation de ce matériau suit le model de Scharifker et Hill 3DI. L'analyse XPS met en évidence une forte présence du phénomène d'adsorption. De plus, l'analyse des films déposés par MEB et DRX caractérise une phase pure de Cu_2O . Les résultats obtenus et l'étude du pouvoir oxydant des oxydes de cuivre montrent que le film de Cu_2O présente une forte capacité d'être un bon candidat pour la dégradation de composés phénoliques et les colorants azotiques dans le domaine du visible par rapport aux autres oxydes.

L'étude de la dégradation photocatalytique du phénol et du méthyle orange révèle un taux de dégradation important mais la dissolution du catalyseur pose un grand problème.

Dans la troisième partie de cette thèse, nous avons, dans une première étape, préparé des couches tampons de ZnO qui constitue une étape préalable importante pour faire pousser les nanofils de ZnO . L'étude du processus de nucléation et de croissance de ZnO suggère que la nucléation et la croissance de ZnO suit les modes 3DI et 3DP dans le modèle de Scharifker et Hills. Les propriétés optiques de l'oxyde de Zinc mettent en évidence de bonnes performances avec un gap qui varie entre 1.2 et 3.35 eV. Dans la seconde étape, nous avons préparé des nanofils de ZnO par voie hydrothermale. Les nanofils ainsi synthétisés ont été caractérisé par MEB et DRX. De plus, leurs propriétés optiques ont été étudiées; elles présentent une large gamme d'absorbance dans le domaine du visible. Les bonnes performances optiques de l'oxyde de zinc lui permettent d'être un bon candidat pour la photocatalyse.

La dégradation des composés phénoliques et azoïques en présence de ZnO a révélé un taux de dégradation de 100% avec une durée de vie de deux cycles.

Pour améliorer les propriétés des deux oxydes Cu_2O et ZnO une hétérojonction à base des nanofils de ZnO et les dendrites de Cu_2O ($\text{ZnO}_{\text{nanofils}}/\text{Cu}_2\text{O}_{\text{dendrite}}$)(n-p) a été synthétisé. Les

Elaboration de couches minces de Cu_2O , ZnO , de nanofils de ZnO et l'hétérojonction ($\text{ZnO}_{\text{nanofils}}/\text{Cu}_2\text{O}_{\text{dendrites}}$) par voie électrochimique et hydrothermale. Application en photocatalyse

nanofils de ZnO élaborés et l'hétérojonction $\text{ZnO}_{\text{nanofils}}/\text{Cu}_2\text{O}_{\text{dendrites}}$ (n-p) ont été caractérisés par MEB, EDS et DRX et leurs performances photocatalytiques ont été caractérisés par uv-visible. Les résultats obtenus révèlent une grande efficacité photocatalytique dans la dégradation du phénol et du méthyle orange avec un taux de 100% et une durée de vie de deux cycles.

Mots clés : Cu_2O , ZnO , électrocristallisation, synthèse hydrothermale, hétérojonction $\text{ZnO}_{\text{nanofils}}/\text{Cu}_2\text{O}_{\text{dendrite}}$ (n-p), dégradation photocatalytique, Polluants.

Elaboration of thin layers of Cu₂O, ZnO, ZnO nanowires and heterojunction (ZnO nanofilms/Cu₂O dendrites) by electrochemical and hydrothermal processes. Application in photocatalysis

Abstract

Photocatalytic degradation of organic pollutants is a major challenge for environmental protection. The objective of this thesis is part of this challenge. We therefore need to synthesize and characterize photocatalysts, which can be activated by visible light, and be able to effectively break down a wide range of organic pollutants.

In the first part we developed an experimental study on the electrochemical elaboration of copper oxides in general (Cu_xO_y). The deposited Cu_xO_y thin films were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The analysis of the electrochemical process allowed us to characterize the deposition potential range of each copper oxide Cu₂O and Cu₄O₃. The study of the electrocrystallization process revealed that the deposit of Cu₂O follows the model of Scharifker and Hill 3DI.

Note also that the results presented here highlight the appearance of a new material in the deposited films: paramelaconite (Cu₄O₃). It is a mixed oxide between Cu₂O and CuO.

In the second part of this thesis, we succeeded in elaborating the paramelaconite. The developed thermodynamic study allowed us to characterize the domains of predominance of (Cu₄O₃) which we integrated in the E-pH diagram of copper. This new synthesized material (Cu₄O₃) has been characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and photoelectron spectrometry (XPS). The study of the electrocrystallization process revealed that the mode of nucleation of this material follows the model of Scharifker and Hill 3DI. The XPS analysis shows a strong presence of the adsorption phenomenon. Moreover, the analysis of the films deposited by SEM and DRX characterizes a pure phase of Cu₂O. The results obtained and the study of the oxidizing power of copper oxides show that the Cu₂O film has a strong capacity to be a good candidate for the degradation of phenolic compounds and azo dyes in the visible range compared to other oxides. The study of the photocatalytic degradation of phenol and methyl orange reveals a high rate of degradation but the dissolution of the catalyst is a major problem.

In the third part we have, in a first step, prepared buffer layers of ZnO which is an important preliminary step to grow ZnO nanowires. The study of the nucleation and growth process of ZnO suggests that the nucleation and growth of ZnO follows the 3DI and 3DP modes in the Scharifker & Hills model. The optical properties of ZnO show good performance with a gap between 1.2 and 3.35 eV. In the second step, we prepared ZnO nanowires by hydrothermal process. The nanowires thus synthesized were characterized by SEM and DRX. In addition, their optical properties were studied; they have a wide range of absorbance in the visible range. The good optical performance of zinc oxide makes it a good candidate for photocatalysis. The degradation of phenolic and azo compounds in the presence of ZnO revealed a degradation rate of 100% with a life time of two cycles.

To improve the properties of the two oxides Cu₂O and ZnO a heterojunction based on the ZnO nanowires and the dendrites of Cu₂O (ZnO_{nanofilms}/Cu₂O dendrite)(n-p) has been synthesized. The elaborated ZnO nanowires and the heterojunction ZnO_{nanofilms}/Cu₂O dendrites

Elaboration of thin layers of Cu₂O, ZnO, ZnO nanowires and heterojunction (ZnO nanofilms/Cu₂O dendrites) by electrochemical and hydrothermal processes. Application in photocatalysis

(n-p) were characterized by SEM, EDS and DRX and their photocatalytic performance was characterized by uv-visible. The results obtained reveal high photocatalytic efficiency in the degradation of phenol and methyl orange with a rate of 100% and a lifetime of two cycles.

Keywords: Cu₂O, ZnO, Electrocrystallization, Hydrothermal Synthesis, ZnO_{nanowires}/
Cu₂O_{dendrites} (n-p) Heterojunction, Photocatalytic degradation, Pollutant