

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

***Electrodéposition de la paramélaconite (Cu_4O_3).
Application en photocatalyse***

Présenté par : **BENCHERIF**

SELMA

Soutenu publiquement, le 09/07/2018, devant le Jury composé de :

Mme. Mellil	Baya	MCA	UMMTO	Présidente
Mr. Kadri	Abdelaziz	Professeur	UMMTO	Encadreur
Mr. Mechouet	Mourad	MCA	UMMTO	Examineur

Promotion : 2017/2018

Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de l'université (LPCM) Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.

*Je tiens à remercier madame **Nassima BENBRAHIM**, professeur à l'UMMTO, de m'avoir accueillie dans son laboratoire.*

*Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur Monsieur **Abdelaziz KADRI** pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoignés tout au long de ce travail et de m'avoir guidé dès le commencement de ce mémoire jusqu'au moment de la soutenance, à travers des discussions fructueuses et enrichissantes.*

*Je tiens à assurer de ma profonde gratitude à Madame **Baya MELLIL**, pour la gentillesse dont elle a toujours fait preuve à mon égard et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Mourad MECHOUE** d'avoir pris le temps de m'aider et d'accepter d'examiner ce mémoire.*

Ma reconnaissance va également à tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation.

*Je souhaiterais tout particulièrement remercier la doctorante **Zina MEZINE** pour m'avoir accordé son temps, si précieux, tout au long de ce travail. Je lui suis extrêmement reconnaissante de son aide et de sa disponibilité.*

*Je remercie vivement Monsieur **Tahar MARZOUK**, ingénieur au LPCM, pour son aide et sa grande gentillesse, ainsi que toute l'équipe pour leur accueil chaleureux et leurs conseils pertinents.*

*Je remercie tous ceux qui m'ont aidé à caractériser mes échantillons, je pense à Monsieur **Salem BOUDINAR** pour les images **MEB**, Monsieur **Ahmed ADKHIS** pour l'UV-visible, mais également l'équipe du **LMPE** de l'Université de Boumerdes pour les analyses **DRX**.*

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Que ce travail témoigne de mes respects :

A mes chers parents : Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

A mon fiancé Yacine : merci pour ton soutien, ta confiance et ta présence à mes côtés. Tes conseils ont été toujours pour moi un immense trésor.

A ma très chère grand-mère : l'ange de ma vie

A mes très chères frères Karim, Brahim et Faiz : Dieu vous bénisse

A toute ma famille : un grand merci

A mes amies : qui me soutiennent

Un grand Merci pour toutes les personnes qui m'ont aidé

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. L'électrodéposition.....	3
I.1 Processus de dépôt électrochimique.....	4
I.2 Electrocrystallisation.....	5
II. Aspects théoriques sur les semi-conducteurs	9
II.1 Bandes d'énergie.....	9
II.2 La conductivité électrique d'un semi-conducteur.....	9
II.3 Différent types de dopage.....	10
II.3.1 Semi- conducteur dopé n.....	10
II.3.2 Semi-conducteur dopé p.....	10
III. Le cuivre et ses oxydes.....	11
III.1 Propriétés des oxydes de cuivre.....	11
III.1.1 Cu ₂ O (Cuprite).....	11
III.1.2 Cu ₄ O ₃ (paramélaconite).....	12
III.1.3 CuO (Ténorite).....	15
Références bibliographiques	

CHAPITRE II : DISPOSITIF ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I. Dispositif de mesures électrochimiques.....	16
II. Bains électrolytiques et conditions d'électrolyse.....	16
III. Techniques de caractérisation.....	17
III.1 La voltammétrie cyclique.....	17
III.2 La chronoampérométrie.....	17
III.3 La spectroscopie UV-Visible.....	18
III. 4 Diffraction des rayons x (DRX).....	19

III. 5 Microscope électronique à balayage (MEB).....	20
--	----

Références bibliographiques

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Cinétique Electrochimique	22
I.1 Voltammétrie cyclique (CV).....	22
I.1.1 Influence de la vitesse de balayage.....	23
I.1.2 Influence de la Concentration en ions Cu^{2+}	24
II. Nucléation et croissance des films de Cu_4O_3	25
III. Caractérisation morphologique	29
IV. Caractérisation Structurale	30
V. Caractérisation Optique	33
VI. Réactivité des films Cu_4O_3	37
VI.1 Dégradation photocatalytique de l'acide tannique.....	37
VI.2 Propriétés physicochimique du l'acide tannique.....	38
VI.3 Dégradation photocatalytique de l'acide Tannique.....	38
VI.4 Paramètres influençant la dégradation de l'acide tannique.....	39

Références bibliographiques

Conclusion générale	41
----------------------------------	----

Introduction générale

L'élaboration de matériaux d'oxydes de cuivres sous forme de couches minces présente beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés physiques et chimiques remarquables ainsi que leurs perspectives passionnantes pour une variété d'applications.

Les oxydes de cuivres sont relativement abondants dans la nature [1] et offrent des caractéristiques uniques dans de nombreux travaux. Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (cuprite Cu_2O) et à l'état d'oxydation II (ténorite CuO) du cuivre. Il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite de formulation Cu_4O_3 ($2 \text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$). La paramélaconite correspond à une valence mixte du cuivre Cu I / II. Il est métastable et donc très peu observé [2].

Puisque l'élément cuivre possède deux états d'oxydation dans Cu_4O_3 , les processus humides ne peuvent pas être utilisés pour synthétiser cet oxyde de haute pureté. Bien que les oxydes de cuivre puissent être considérés comme de «vieux» matériaux, ils sont encore attractifs pour plusieurs applications dans l'optoélectronique [3], la photocatalyse [4], les batteries lithium [5] et les cellules solaires à faible coût [6, 7] en raison de leur particularité électrique et/ou propriétés optiques.

Les différentes techniques d'élaboration habituellement utilisées sont : CVD, pulvérisation cathodique, sol-gel, ablation laser et l'électrodéposition. Cette dernière est connue comme une méthode idéale en terme de qualité de couche mince et son faible coût de revient.

L'enjeu principal de ce mémoire est d'obtenir des couches minces de Cu_4O_3 par électrodéposition. De plus, il est intéressant pour nous de mettre en exergue l'influence de la concentration en ions Cu^{2+} dans le bain d'électrolyse d'une part et celui du potentiel appliqué sur les propriétés de ces films minces d'autre part. L'élaboration de la phase pure de paramélaconite nous permettra en fin de réaliser des tests pour mettre en évidence l'activité photocatalytique de cet oxyde pour des applications dans la dépollution des rejets industriels et autres eaux résiduaires telle que les margines rejetées par les huileries.

Ce mémoire s'articule autour d'une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre présente un état des connaissances relatif à notre sujet. Trois parties essentielles y sont développées : la première donne un aperçu sur la technique d'électrodéposition ensuite une description de l'interface électrode-électrolyte et les différents

modes de transports de matière et de croissance des films minces. La seconde partie, présente quelques aspects théoriques sur l'électrochimie des semi-conducteurs et enfin une présentation de quelques généralités sur le cuivre et ses oxydes.

Le second chapitre présente le mode opératoire ainsi que le dispositif de mesures électrochimiques et la présentation des différentes techniques de caractérisations utilisées dans le cadre de ce mémoire.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation électrochimique par la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. Nous discuterons ensuite les résultats expérimentaux concernant l'influence de la concentration en ions Cu^{2+} et celle du potentiel de dépôt sur les propriétés morphologiques, structurales, optiques et l'activité photocatalytique de la paramélaconite.

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

References bibliographiques

- [1] K. P. Musselman, A. Marin, L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll « Modelling charge transport lengths in heterojunction solar cells » *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2202
- [2] A. Thobor, J. F. Pierson « Properties and air annealing of paramelaconite thin films » *Mater. Lett.* 57 (2003) 3676
- [3] E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins « Oxide semiconductor thin-film transistors: A review of recent advances » *Adv. Mater.* 24 (2012) 242945
- [4] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, and S. Yang « CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications » *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 208
- [5] B. Pecquenard, F. Le Cras, D. Poinot, O. Sicardy, and J. P. Manaud « Thorough characterization of sputtered CuO thin films used as conversion material electrodes for lithium batteries » *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 3413
- [6] T. Minami, Y. Nishi, and T. Miyata « Heterojunction solar cell with 6% efficiency based on an n-type aluminum–gallium–oxide thin film and p-type sodium-doped Cu₂O sheet » *Appl. Phys. Express.* 8 (2015) 022301
- [7] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, and C. Ronning « Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices » *Phys. Status Solidi B.* 249 (2012) 1487

Nous présentons, dans les paragraphes suivants, un état des connaissances de la technique d'électrodéposition et les différents paramètres influençant les processus de dépôt électrolytiques. Une description de l'interface électrode-électrolyte, des différents modes de transport de matière et de croissance des films minces sont décrits. Après quoi, on présentera quelques généralités sur les oxydes de cuivre CuO , Cu_2O et Cu_4O_3 .

I. L'électrodéposition

Le procédé proposé dans le cadre de cette étude pour le dépôt de Cu_4O_3 est l'électrodéposition. Il offre un certain contrôle sur la morphologie et les phénomènes de croissance des métaux [1].

Cette technique est idéale pour la synthèse de films minces. En agissant sur les paramètres de dépôt (potentiel ou densité de courant, le temps, le pH, la température, et la concentration de la solution en sels, etc.) la croissance d'une couche mince et adhérente au substrat sera favorisée. La composition des films est modulée principalement par la composition des sels dissous en solution aqueuse [2].

L'électrodéposition est une technique de synthèse de films minces appartenant à la discipline de l'électrochimie. Elle permet, par l'application d'un courant électrique (utilisé comme force motrice) circulant dans un liquide conducteur (électrolyte), d'assurer une réaction chimique. Celle-ci dépend directement de la nature des sels métalliques dissous dans le bain électrolytique. Le métal à déposer est alors présent sous forme ionique et se réduit pour former un dépôt métallique solide sur la cathode.

Au cours de l'électrodéposition, il faut veiller à ce que la source des ions métalliques à réduire soit en quantité suffisante dans l'électrolyte. Le phénomène est régi par l'équation suivante:



Où M est le métal considéré

Pour que la réaction de réduction ait lieu, il est nécessaire que le potentiel soit plus négatif que le potentiel réversible de la réaction considérée. Selon Milazzo [3], l'électrodéposition du métal peut s'effectuer suivant quatre types principaux de structure:

- Cristaux simples ou agrégats cristallins, isolés, bien développés et souvent orientés suivant les lignes de courant.
- Dépôts orientés à partir de la base, faisant suite aux cristaux du support.
- Dépôts orientés par le champ électrique sous forme de fibres fines parallèles aux lignes de courant.
- Dépôts non orientés à structure inorganisée.

La région de l'interphase métal-électrolyte, définie par la zone qui sépare les deux phases solide (la cathode) et liquide (l'électrolyte), peut se présenter selon le schéma de la figure 1.

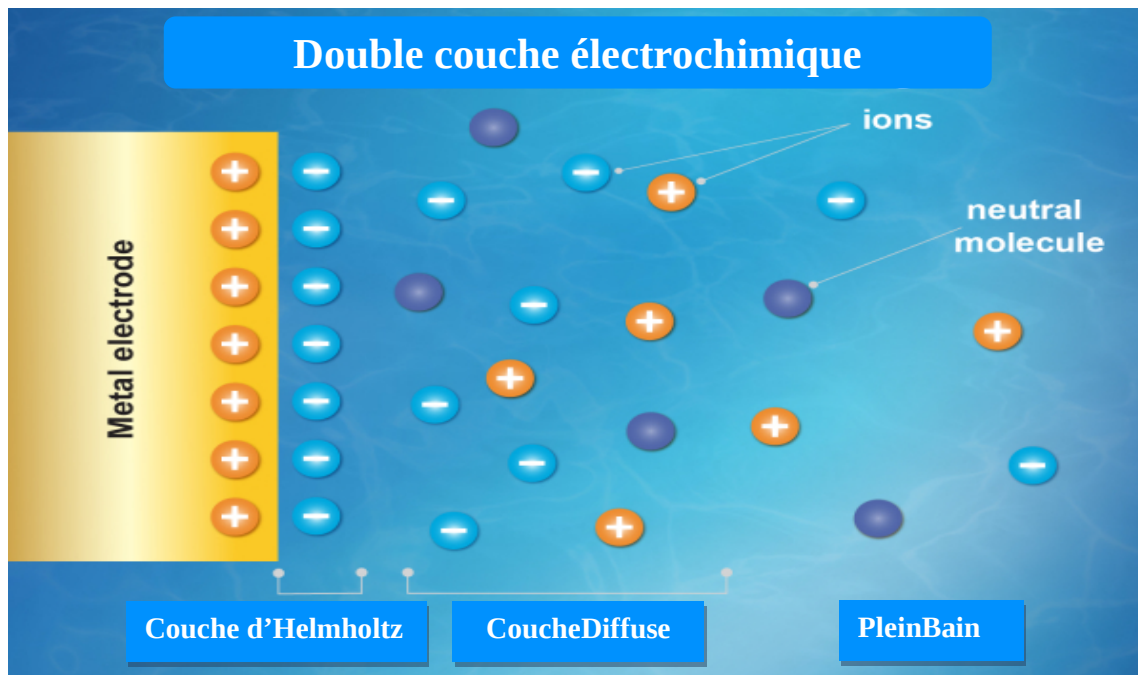


Figure 1 Interphase métal - solution

I.1 Processus de dépôt électrochimique

Le processus d'électrodéposition peut être décrit par les étapes suivantes: un cation de la solution est réduit à la surface de l'électrode en raison de l'application d'un potentiel (force électromotrice) et l'injection d'un électron de l'électrode dans le cation. Après quoi ce dernier devient un ad-atome et migre sur la surface de l'électrode vers un site énergétiquement favorable où il se loge. Des sites énergétiquement favorables incluent des dislocations, des marches, des coins et d'autres défauts de surface (Fig. 2) [4].

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés à la surface de la cathode à travers plusieurs étapes intermédiaires [5,6]:

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.

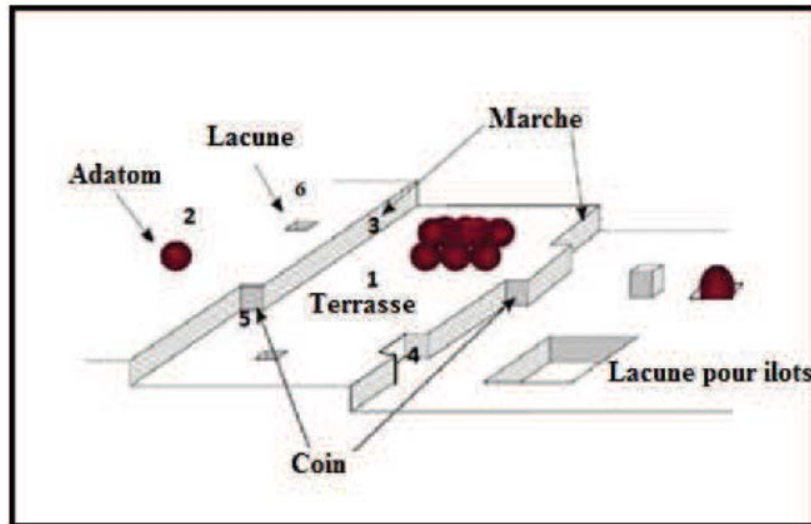


Figure 2 Quelques défauts simples trouvés sur une face d'un cristal : 1) Surface plane parfaite ; 2) Atome (impureté) adsorbé; 3) Marche monoatomique dans la surface ; 4) Lacune dans le rebord ; 5) Coin ; et 6) Lacune dans la terrasse [4].

- Déshydratation partielle de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- Transfert de charge avec la formation d'ad-atomes (ou ad-ions) à la surface de la cathode
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des ad-atomes à la surface de l'électrode.
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

I.2 Electrocrystallisation

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance. L'électrocrystallisation est l'étude de ces deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre [5], influent sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt. Par exemple, plus la vitesse de nucléation est grande plus les grains qui forment le dépôt sont fins.

- **Nucléation**

Sur le plan théorique, le dépôt métallique est basé sur la relation de Butler-Volmer caractérisant l'évolution de la densité de courant (i) en fonction de la surtension (η) appliquée au substrat métallique si le processus électrochimique est sous contrôle du transfert de

charge avec l'hypothèse d'une surface homogène de manière à ce que i soit uniforme sur toute la surface solide [7,8] :

$$i = i_0 \left[e^{\alpha n \frac{F}{RT} \eta} - e^{-(1-\alpha) n \frac{F}{RT} \eta} \right]$$

La nucléation est une étape importante dans le processus d'électrodéposition. Dans la première étape du dépôt il se produit la formation de germes. Les ad-ions (ad-atomes) adsorbés sur la surface ne sont pas des entités stables. Ils peuvent accroître leur stabilité en formant des clusters, après un processus de diffusion à la surface de l'électrode [9]. La forme des germes est déterminée par l'agencement énergétiquement le plus favorable. L'énergie de formation du cristal est déterminée par deux paramètres: le premier fait appel au transfert des atomes à la surface et le second fait intervenir l'énergie nécessaire à la création de la surface du germe.

o Cinétique de nucléation

Le taux d'apparition de nouveaux centres stables de croissance suit la cinétique du premier ordre donc le nombre de sites de croissance active (N_c) en fonction du temps t est donnée par l'équation (2) [10] :

$$N_c = N_0 [1 - \exp(-K_n t)] \quad (2)$$

Où N_0 est le nombre (densité) de sites actifs quand la nucléation est possible, t est le temps et (K_n) représente la constante du taux de nucléation qui est fonction de plusieurs paramètres tels que le potentiel, la concentration et le substrat. D'après l'équation (2) deux modes de croissance au cours de l'électrodéposition peuvent être principalement reconnus, à savoir la nucléation instantanée et progressive [11].

o Mode de Nucléation instantané

Lorsque la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs de nucléation de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt. La nucléation instantanée peut être décrite par l'équation (3)

$$N_c = N_0 \quad (3)$$

Si la constante K_n est très grande alors tous les sites disponibles sont remplis dès l'application d'un saut de potentiel à l'électrode à $t = 0$

o Mode de nucléation progressif

Lorsque la vitesse de nucléation est faible, des germes se développent sur les sites de surface en fonctions du temps. Ce mode de nucléation peut être décrit par l'équation (4) :

$$N_c = N_0 K_n t \quad (4)$$

Pour de faibles valeurs de K_n , seulement une fraction de sites disponibles sera remplie à $t = 0$; d'autres sites se remplissent au fur et à mesure. L'importance de cette dépendance du taux devient claire lorsqu'on considère que K_n peut être contrôlé expérimentalement par le potentiel appliquée à la cathode.

- **Nucléation et croissance des centres (3D)**

Scharifker et Hills [12] ont développé un modèle mathématique caractérisant le mécanisme de la croissance. La figure 3 présente les transitoires de courant normalisés issues de ce modèle. Les données expérimentales sont utilisées pour tracer des transitoires normalisés semblables pour les comparer à celles du modèle théorique (fig.3). Autrement dit, on vérifie si le mode de nucléation est instantané ou progressif et le mécanisme de croissance 2D ou 3D [13,14].

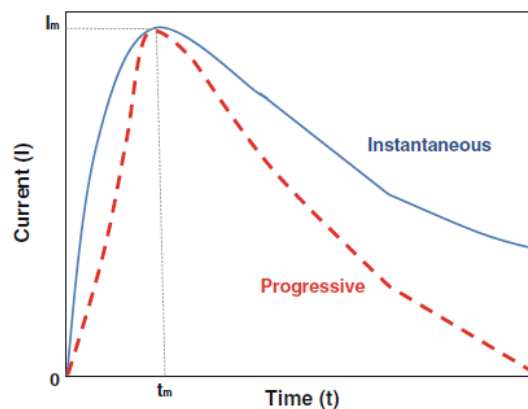


Figure 3 Transitoires de courant (courbes théorique) pour les modes de croissance instantané et progressif.

- **Modes de croissance**

La nucléation et la croissance constituent le stade le plus important lors du processus d'électrodéposition. L'aspect et la structure du dépôt sont déterminés par la forme de croissance du cristal [15]. Le premier stade de la formation d'une nouvelle phase, sur un substrat différent, est constitué par le processus de nucléation et croissance tridimensionnelle (3D) et généralement par les réactions d'adsorption et la formation des systèmes à faible dimensionnalité : localisée préférentiellement à des surfaces inhomogènes des substrats [16]. Ainsi, les modes de croissance peuvent être subdivisés en trois catégories reportées sur la figure 4.

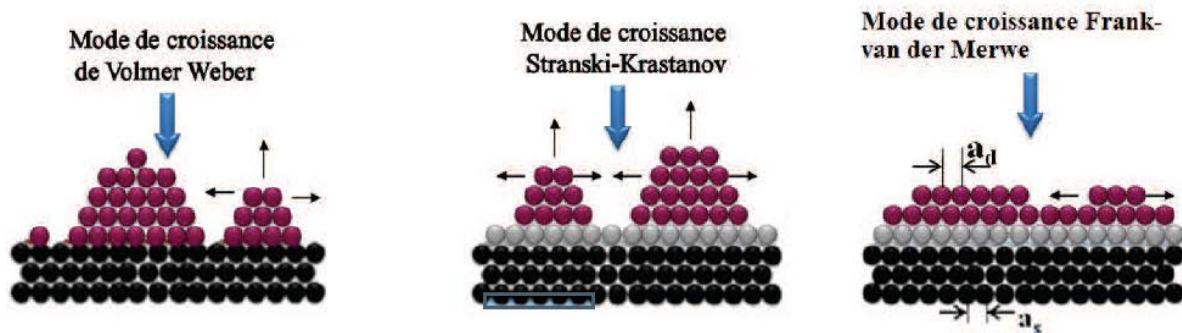


Figure 4 Représentation schématique des trois principaux modes de croissance des films minces [16].

a. Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve)

Le dépôt s'étale sur toute la surface du substrat; chaque couche est entièrement complétée avant qu'une autre couche commence à se former. Le mode de croissance 2D a lieu lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal. Ce type de croissance se rencontre généralement lorsque le métal et le substrat sont de même nature chimique (Fig.4).

b. Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber) :

Le dépôt ne s'étale pas sur toute la surface du substrat; une croissance tridimensionnelle se développe. Le recouvrement total de la surface du substrat nécessite le dépôt de plusieurs plans atomiques. Ceci se produit lorsque l'énergie de surface (d'adsorption) des atomes métalliques sur le substrat est inférieure à l'énergie de surface (de cohésion) du métal. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures (Fig.4).

c. Mode de croissance 2D suivi d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski - Krastanov)

Le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon le mode de croissance 2D. La croissance des couches suivantes se poursuit sous forme d'îlots [17] (Fig.4).

• Paramètres influençant le dépôt électrochimique

La fonctionnalité et la qualité d'un film élaboré par voie électrochimique dépendent des caractéristiques du dépôt (structure, morphologie et rugosité de surface, composition...). Ces caractéristiques dépendent des paramètres tels que la température, la densité de courant, le

potentiel de dépôt, la concentration du bain d'électrolyse, le pH, la durée de l'électrolyse, le substrat.

II. 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 mais moins aisément qu'un métal conducteur. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se comportent comme des isolants; à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés leur conductivité s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux [18].

II.1 Bandes d'énergie

Rappelons-nous que la couche de valence d'un atome représente une bande d'un certain niveau énergétique et que les électrons de valence sont confinés à cette bande. Lorsqu'un électron acquiert assez d'énergie additionnelle d'une source externe, il peut quitter la couche de valence, devenir un électron libre et exister dans ce que l'on désigne comme étant la bande de conduction.

En terme d'énergie, la différence entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée un écart énergétique (Gap). Il s'agit en fait de la quantité d'énergie que doit avoir un électron pour sauter de la bande de valence vers la bande de conduction. Une fois dans la bande de conduction, l'électron est libre de se déplacer à travers le matériau et n'est plus lié à aucun atome particulier.

II.2 Conductivité électrique d'un semi-conducteur

Dans un semi-conducteur pur les électrons périphériques d'un atome sont mis en commun avec les atomes voisins pour établir des liaisons covalentes qui assurent la cohésion du cristal. Ces électrons périphériques dits électrons de valence ne sont pas libres pour transporter le courant électrique. Pour produire des électrons de conduction on expose les électrons périphériques à la température ou à la lumière afin de rompre les liaisons covalentes; les électrons sont alors mobiles. Les défauts ainsi créés appelés "trous" ou "lacunes" participent au flux électrique. On dit que ces trous sont des porteurs d'électricité positive. Ces lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs avec la température ou sous la lumière [19].

II.3 Différent types de dopage

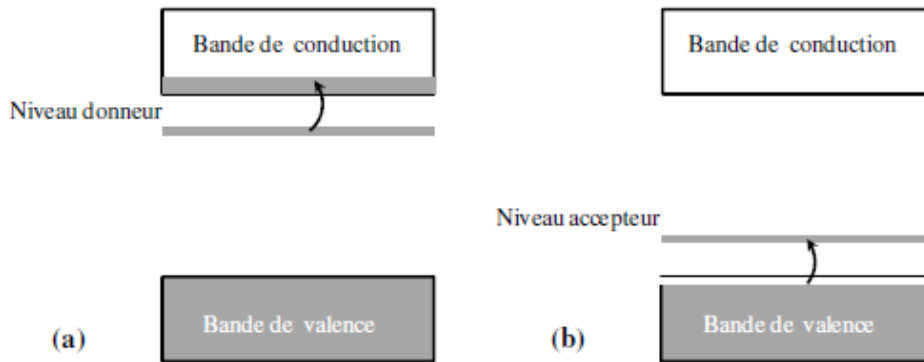


Figure 5 Niveaux de bandes d'un semi conducteur de type n (a) et de type p (b)

II.3.1 Semi- conducteur dopé n

Le dopage est un processus résultant de la substitution d'un atome par un autre. Dans un semi-conducteur de type n (Fig.5a), le degré d'oxydation de l'atome de substitution doit être supérieur à celui qu'il remplace : on le nomme "atome donneur".

Dans le cas des oxydes métalliques de type n (ZnO , Fe_2O_3 ,...), cette propriété est due à la non-stœchiométrie et à un petit déficit d'atomes d'oxygène. La résistivité augmente lorsqu'on chauffe l'oxyde dans une atmosphère oxydante parce que le déficit en atome O se comble et que les électrons sont retirés de la bande de conduction au fur et à mesure que les atomes sont ajoutés.

II.3.2 Semi-conducteur dopé p

On observe une semi conduction de type p (Fig.5b), pour certains oxydes métalliques aux faibles degrés d'oxydation tels que Cu_2O , FeO ,... Dans ces composés non-stœchiométriques, la perte d'électrons est due à l'oxydation de quelques ions métalliques, ce qui provoque des trous dans la bande de valence. La résistivité diminue lorsqu'on chauffe ces composés dans une atmosphère oxydante parce qu'il se forme d'autant plus de trous dans la bande de valence que l'oxydation progresse.

III. Le cuivre et ses oxydes

Le cuivre a eu une extraordinaire importance tout au long du chemin que l'homme a parcouru vers la civilisation et accompagnera encore l'évolution de nos sociétés. C'est le premier métal que l'homme ait découvert en raison de sa présence, comme l'or et l'argent à l'état naturel, sous forme métallique pure et donc immédiatement disponible. Grâce à sa ductilité et sa malléabilité, il est facile à travailler. Le cuivre est le seul métal naturellement coloré et le meilleur conducteur d'électricité et de la chaleur après l'argent. La présence moyenne dans l'écorce terrestre est de 55g à la tonne. Il est présent, dans les organismes vivants, à raison de 1 à 10 milligrammes par kg.

Le cuivre est un métal multivalent qui réagit facilement avec l'oxygène pour former trois phases d'oxyde: CuO (ténorite), Cu₂O (cuprite) et Cu₄O₃ (paramélaconite). L'énergie de formation pendant le processus de croissance détermine la phase et la stabilité thermodynamique [20] des couches minces d'oxyde de cuivre. Les oxydes de cuivre sont abondamment étudiés en raison de leurs propriétés électriques et optiques exotiques et pour des multitudes d'applications. Cu₂O, Cu₄O₃ et CuO sont des semi-conducteurs intrinsèques de type p.

III.1 Propriétés des oxydes de cuivre

III.1.1 Cu₂O (Cuprite)

En août 1925, LO. Grondahla déposé un brevet pour un dispositif de transport de courant unidirectionnel à base de contact Cu₂O–métal [21]; ce qui a constitué le début de l'électronique actuelle des semi conducteurs. Dès 1926, LO. Grondahl et PH Geiger ont travaillé sur une cellule solaire Cu₂O-cuivre [22]. En dépit de son importance historique, Cu₂O en tant que matériau semi conducteur de type P [23, 24], n'a jamais suscité beaucoup d'intérêt. Actuellement, on s'intéresse de plus en plus à Cu₂O pour des applications dans les cellules solaires avec une énergie de bande interdite de 2.1eV.

Cu₂O est une phase stable dans le système binaire cuivre-oxygène. Il cristallise dans une structure cubique, sa cellule unitaire est composée de six atomes (4 atomes de cuivre situés sur un réseau cubique à faces centrées et 2 atomes d'oxygène occupant les sites tétraédriques. A l'état naturel, Cu₂O existe sous forme de minerai, ses propriétés physiques et cristallographiques sont résumées dans le tableau 1.

Formule	Cu₂O
Apparence	Solide rouge- brun
Masse molaire	143.09g/mol
Masse volumique	6.0g/cm ³
Température de fusion	1232C°
Température d'ébullition	1800C°
Largeur de bande interdite	2.137ev
Groupe spatial	Pn3m
Structure cristalline	Cubique (oxygène en cubique centré et le cuivre cubique à faces centrées)
Paramètre de maille	4.2696 Å
Toxicité	Nocif par inhalation et par injection, dangereux pour l'environnement

Tableau 1 Propriétés physiques et cristallographique de Cu₂O

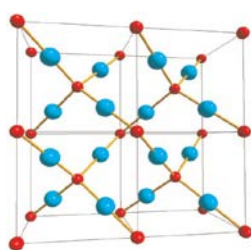


Figure 6 Oxyde cuivreux Cu₂O, cuprite naturelle et sa maille cristalline

Les couches minces de Cu₂O peuvent être élaborées par différentes techniques de dépôt telles que l'électrodéposition, sol-gel, pulvérisation cathodique. Les couches de Cu₂O ont la particularité de présenter une morphologie cubique, elles présentent un gap optique de 2,3 eV et une transmittance moyenne de 40% sur l'intervalle 350-800 nm.

III.1.2 Cu₄O₃ (paramélaconite)

La paramélaconite (Cu₄O₃) a été découverte en 1870, dans la mine Copper Queen (Arizona, USA), une première détermination cristallographique de sa structure a été faite par Frondel [25] et une autre par O'Keeffe et Bovin [26]. La caractérisation, dans les deux études, a révélée une structure tétragonale centrée avec des paramètres de réseaux similaires.

La paramélaconite est métastable. Elle est actuellement non synthétisable sous sa forme massive à l'état pur. Seules quelques recherches ont rapporté son élaboration sous forme de films minces [27]. De ce fait, il est difficile de connaître exactement les propriétés de cette phase métastable. Notons toutefois que sous forme de films minces, ses propriétés de conductivité et de band gap restent intermédiaires entre celles de la cuprite et de la ténorite. Le tableau 2 présente les propriétés physiques et cristallographiques de Cu_4O_3

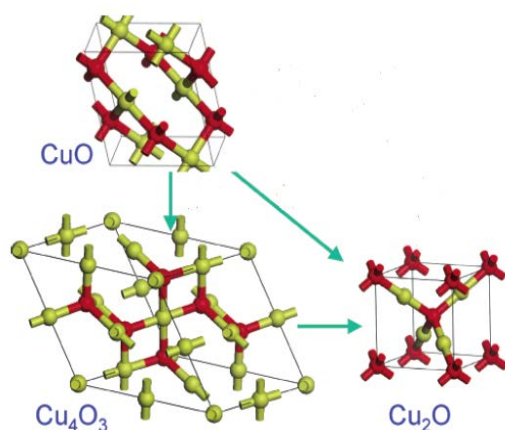
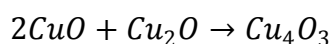


Figure 7 Schémas du cristal de Cu_4O_3 entre les cristaux de CuO et Cu_2O

Formule	Cu_4O_3
Apparence	Noir, une légère teinte pourpre
Masse molaire	302.18g/mol
Masse volumique	5.93g/cm ³
Groupe spatiale	$I4_1/\text{amd}$ { $I4_1/a$ 2/m 2/d}
Structure cristalline	Tétraгонаle
Paramètre de maille	5.837 Å

Tableau 2 Propriétés physiques et cristallographiques de la paramélaconite

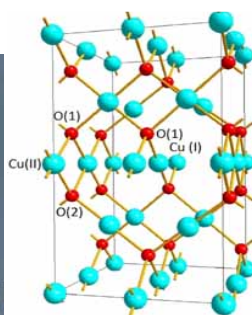


Figure 8 Oxyde cuivreux Cu_2O sous forme de paramélaconite naturelle, structure cristallographique de Cu_4O_3

En 2003, Blobaumet *al.* ont mis au point un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique en utilisant des cibles en aluminium et en CuO . Des microstructures sous forme d'un empilement de multicouches d'Al et de Cu_4O_3 ont été ainsi obtenues [28]. En étudiant, juste après, les propriétés magnétiques d'un monocristal de paramélaconite (Cu_4O_3) par diffraction de

neutrons, Pinsard et *al.* [29] a démontré que cette phase subit une transition magnétique inférieure à 42,3 K conduisant à un réseau de treillis pyrochlore. L'amplitude du moment magnétique porté par Cu^{2+} est de $0,46 \mu_B$ qui indique le caractère covalent fort des liaisons $\text{Cu} - \text{O}$ et la présence de fortes fluctuations à basse température.

En 2012, en partant du nitrate de cuivre (II) comme précurseur en présence de N, N-diméthylformamide et éthanol, Zhao et *al.* [30] ont préparé, par la méthode solvothermale, des microsphères poly-cristallines de Cu_4O_3 pur.

Reppin et *al.* [31] ont utilisé la pulvérisation magnéton RF à température ambiante en variant le flux d'oxygène et en gardant le flux d'argon constant pour préparer les oxydes Cu_2O , Cu_4O_3 et CuO afin d'étudier leurs propriétés optique et électrique. Le débit d'oxygène et l'énergie de la réaction (plasma) est la technique de pulvérisation de magnéton réactifs DC à courant continu [32]

Pola-Albores et *al.* [33] ont étudié la croissance microstructurale de l'oxyde de cuivre (CuO) déposé sur des nano-bâtonnets de ZnO par dépôt chimique en phase vapeur assisté par aérosol à différentes températures (300, 400, 500 et 600 °C). La caractérisation par MEB et DRX des nanocristaux CuO-ZnO ainsi préparés révèle la présence de la phase Cu_4O_3 . Un mécanisme de formation de Cu_4O_3 est ainsi proposé sur la base de trois aspects: l'orientation de CuO sur les plans ZnO , la présence du méthanol comme agent réducteur pour former Cu_2O et une réaction à l'état solide entre CuO et Cu_2O pour former la phase paramélaconite (Cu_4O_3) sur la surface de ZnO .

En 2013, A. Bejaoui a étudié les capteurs à base de couches minces d'oxyde de Cuivre (II) (CuO), pour cela elle a d'abord utilisé la technique d'oxydation thermique des couches de Cu sur du verre déposés par évaporation sous vide dans le but d'obtenir le CuO pur. Cependant, l'analyse DRX révèle la présence de Cu_4O_3 dans le plan (213), ceci étant dû à l'oxydation incomplète du cuivre et aussi à un manque de fiabilité de cette méthode de dépôt [34].

En 2016, Jiang et *al.* [35] ont étudié le mécanisme de formation de la phase métastable de Cu_4O_3 par une réaction solvothermale de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ dans l'éthanol et DMF (N,N-Diméthylformamide) ce qui leur a permis d'aboutir aux mécanismes illustrés sur le schéma de la figure 12. Fig. 12 (A) présente la solvatation et la précipitation des ions Cu^{2+} du nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans l'éthanol en donnant $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ou CuO et Cu_2O dans le DMF.

Fig. 12(B) présente la formation de Cu_4O_3 par réduction de $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ qui est plus favorable que CuO ou Cu_2O .

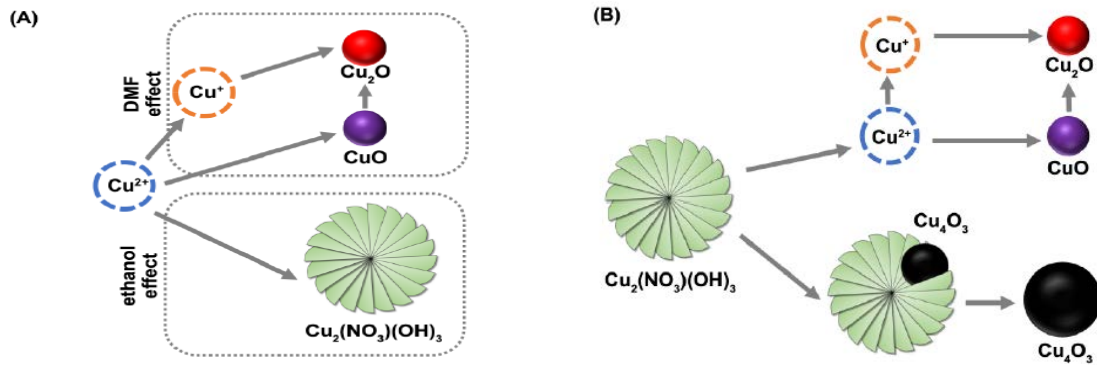


Figure 9 schémas du mécanisme de formation de Cu_4O_3 par solvation.

En 2018, Arreguin-Campos et *al.* [36] ont synthétisé des nanoparticules (60 à 70 nm) de paramélaconite par ablation laser sur cible de cuivre. Les résultats montrent que la stabilité de la paramélaconite est affectée par les températures élevées et par l'atmosphère oxydante, menant à une phase mixte de CuO et Cu_4O_3 .

III.1.3 CuO (Ténorite)

L'oxyde de cuivre CuO est également un semi-conducteur de type p avec un band-gap indirect compris entre 1.2 et 1.4 eV mais pouvant aller jusqu'à 4.08 eV selon la méthode d'élaboration [37, 38]. CuO montre généralement une faible conductivité. La concentration des trous libres dans le CuO est principalement déterminée par la concentration.

Ohya et *al.* [39] ont observé une grande différence de conductivité entre des couches minces de CuO brutes élaborées par voie sol gel et les mêmes couches frittées à différentes températures (entre 300 °C et 700 °C). Les valeurs de la conductivité passent de 10^{-7} à 10^{-5} S/cm respectivement.

Références bibliographiques

- [1] A. Brenner. « Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice » Aca. Press. 1 (1963) 620
- [2] V.D. Jović, B.M. Jović et M.G. Pavlović, « Electrodeposition of Ni, Co and Ni-Co alloy powders», *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 5468
- [3] H. C. Benabdellah, « Etude de l'évolution de la texture cristallographique des couches minces de cuivre et de tellure de bismuth en fonction des conditions d'électrodéposition » thèse de doctorat, université de Metz (1995)
- [4] M. Paunovic, M. Schlesinger « Fundamentals of Electrochemical Deposition» Wiley. USA (1998) 41
- [5] J. Amblard « Electrocrystallisation - Aspects fondamentaux » Techniques de l'Ingenieur D906 (1976) 906
- [6] N. Kanani «Electroplating-Basic Principles, Processes and Practrice» Elsevier (2004) 353.
- [7] J.A.V. Butler, «The mechanism of overvoltage and its relation to the combination of hydrogen atoms at metal electrodes ». *Trans. Farad. Soc.* 28 (1932) 379
- [8] K.S. Maitry « Electrocrystallization of metallic thin films on different substrates: effect of operating parameters » Thèse de magister, université de Rourkela (2014)
- [9] M. Paunovic, M. Schlesinger « Fundamentals of Electrochemical Deposition » Wiley, USA (1998) 113
- [10] J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, D.Ross « Nucleation and growth of anodic oxide films » *Electrochim. Acta*. 28 (1983) 973
- [11] A. Bewick, M. Fleischmann, H.R. Thirsk, « Kinetics of the Electrocrystallization of Thin Films of Calomel » *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 2200
- [12] B. Scharifker, and G. Hills « Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation » *Electrochim. Acta*. 28 (1983) 879

- [13] M. Miranda-Hernandez, M. Palomar-Pardave, N. Batina, I.J. Gonzalez « Identification of different silver nucleation processes on vitreous carbon surfaces from an ammonia electrolytic bath » J. Electroanal. Chem. 443 (1998) 81
- [14] L. O. S.Bulhoes, L.H. Mascaro «Electrochemical nucleation of lead and copper on indium-tin oxide electrodes » J. Sol. Stat. Electrochem. 8 (2004) 238
- [15] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz « Electrocrystallization; nucleation and growth phenomena » Electrochimical Acta. 45 (2000) 2559
- [16] W. J. Lorenz, G. Staikov, W. Schindler and W. Wiesbeck. «The Role of Low-Dimensional Systems in Electrochemical Phase Formation and Dissolution Processes» J. Electrochem. Soc, 149 (2002) 47
- [17] L.N. MENDOME, « Surfaces nanostructures de nickel électrodéposé sur divers substrats de dépôt : étude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques » thèse de doctorat, l'université de Reims Champagne-Ardenne (2007)
- [18] R. Foudil « Etude comparative des couches minces de TiO_2 prédestinées a la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes » Thèse de magister, université de M'sila (2009)
- [19] A. kirdous et A. Bouchekhoukh « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre application electrocatalytique sur l'acide ascorbique » thèse de magister, Université A. Mira Bejaia (2012)
- [20] Y. Wang, S. Lany, J. Ghanbaja, Y. Fagot-Revurat, Y. P. Chen, F. Soldera, D. Horwat, F. Mucklich, and J. F. Pierson « Electronic structures of Cu_2O , Cu_4O_3 , and CuO : A joint experimental and theoretical study » Phys. Rev. B. 94 (2016) 245418
- [21] L. O. Grondahl, « Unidirectional current carrying device» US Patent 1 (1925) 357
- [22] L.O. Grondahl and P. H. Geiger « A new electronic rectifier» J. Am. Inst. Elec. Eng. 46 (1927) 215
- [23] L.O. Grondahl « The Copper-Cuprous-Oxide Rectifier and Photoelectric Cell » Rev. Mod. Phys. 5 (1933) 141.
- [24] W. H. Brattain, «The copper oxide rectifier» Rev. Mod. Phys. 23 (1951) 203.

- [25] C. Frondel «Paramelaconite: a tetragonal oxide of copper» Am. Mineral. 26 (1941) 657
- [26] M. O'Keeffe and J.O. Bovin « The crystal structure of paramelaconite Cu_4O_3 » Am. Mineral. 63 (1978) 180
- [27] J.F. Pierson, A. Thobor-Kecka, A. Billard « cuprite paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering » Appl. Surf. Sci. 210 (2003) 359
- [28] K.J. Blobaum, M.E. Reiss, J.M. Plitzko and T. P. Weihs «Deposition and characterization of a self-propagating CuO_x/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry » J. Appl. Phys. 94 (2003) 2915
- [29] L. Pinsard-Gaudart, J. Rodriguez-Carvajal, A. Gukasov and P. Monod « Magnetic properties of paramelaconite (Cu_4O_3): A pyrochlore lattice with $S = \frac{1}{2}$ » Phys. Rev. B.69 (2004) 104408
- [30] L. Zhao, H. Chen, Y. Wang, H. Che, P. Gunawan, Z. Zhong, H. Li and F. Su « Facile Solvothermal Synthesis of Phase- Cu_4O_3 and Their Lithium Storage Properties » Chem. Mater. 24 (2012) 1136
- [31] D. Reppin, A. Polity, B.K. Meyer, and S. Shokhovets « Optical and electrical properties of Cu_2O , Cu_4O_3 and CuO » Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1494 (2012) 98693
- [32] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokhovets, C. Müller, and C. Ronning « Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices » Phys. Status Solidi B. 249 (2012) 1487
- [33] F. Pola-Albores, W. Antunez-Flores, P. Amezcaga-Madrid, E. Rios-Valdovinos, M. Valenzuela-Zapata, F. Paraguay-Delgado and M. Miki-Yoshida «Growth and microstructural study of CuO covered ZnO nanorods » Journal of Crystal Growth 351 (2012) 77.
- [34] A. Bejaoui, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz » Thèse de doctorat, Université Aix Marseille Faculté des Sciences (2013)
- [35] Z. Jiang, S. Tian, S. Lai, R.D. McAuliffe, S.P. Shoemakes «Capturing phase evolution during solvothermal synthesis of metastable Cu_4O_3 » Chem. Mater (2016) 1155

- [36] M. Arreguín-Campos, E. Campos-Gonzalez, A. Guillén-Cervantes, J. Santos-Cruz, S. A. Mayén-Hernández, O. Zelaya-Angel, M. de la L. Olvera, G. Contreras-Puente, and F. de Moure-Flores «Synthesis of paramelaconite nanoparticles by laser ablation » *Journal of Laser Applications*. 30 (2018) 012012
- [37] F. Marabelli, G. B. Parravicini, F. Salghetti-Drioli « Optical gap of CuO » *Phys. Rev. B*. 52 (1995) 1433
- [38] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky « Electronic structure of Cu₂O and CuO » *Phys. Rev. B*. 38 (1988) 11322
- [39] Y. Ohya, S. Ito, T. Ban, Y. Takahashi « preparation of CuO thin films and their electrical conductivity » *Key. Eng. Mater.* 181 (2000) 113

I. Dispositif de mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide du dispositif présenté sur la figure 1. Il est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes de 100mL. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl saturée en KCl. Une contre électrode constituée d'un fil de platine dont la surface est plus grande par rapport à celle de l'électrode de travail ce qui permet de penser que la densité de courant traversant cette dernière est uniforme. L'électrode de travail utilisée est une plaque de FTO (oxyde d'étain dopé au fluor). Les trois électrodes sont reliées à un Potentiostat/Galvanostat de type Autolab 30; l'ensemble est piloté par un micro-ordinateur à l'aide des logiciels GPES et FRA qui permettent le contrôle des données en fonction du type de technique choisie.

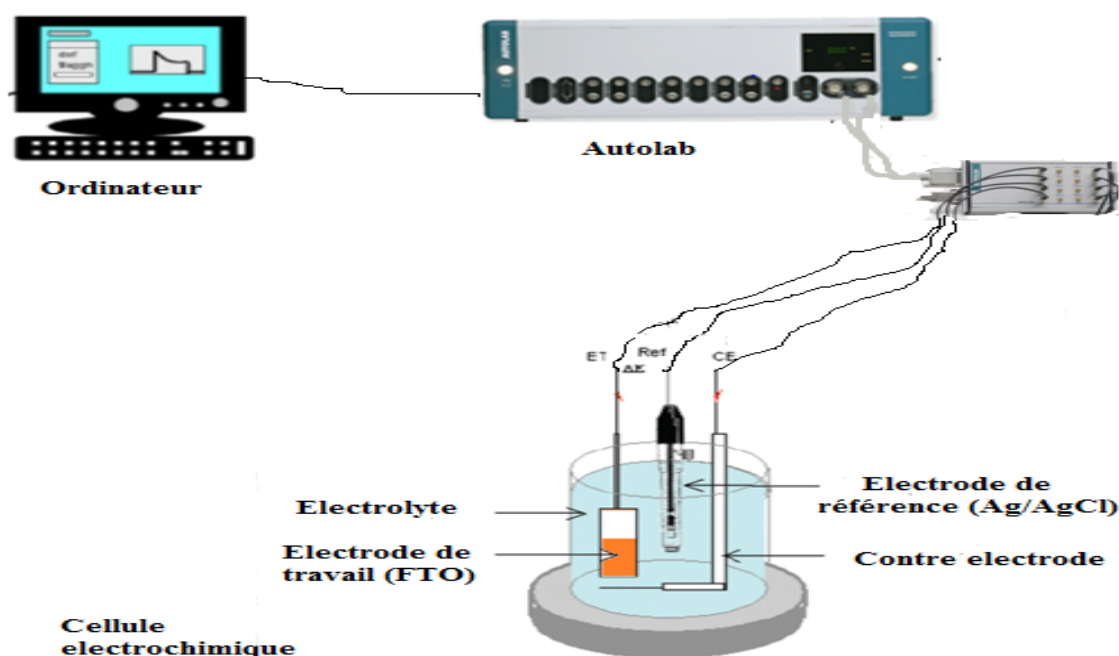


Figure 1 Dispositif expérimental de mesures

II. Bains électrolytiques et conditions d'électrolyse

Les conditions expérimentales d'élaboration des dépôts de Cu_4O_3 sont reportées dans le Tableau (1)

Bains d'électrolyse	$[\text{Cu}(\text{AC})_2]$	0.1mol. L^{-1}	0.15mol. L^{-1}	0.2Mmol. L^{-1}
	$[\text{NaAC}]$	0.1mol. L^{-1}		
	$[\text{NaOH}]$	Ajout goutte à goutte		
Conditions expérimentales	<i>pH</i>	5.8		
	<i>Température</i>	25 C°		
	<i>Temps de dépôt</i>	5 min		
	<i>Potentiel (Volt)</i>	-0.2 ; -0.21 ; -0.22 ; -0.23 ; -0.24		

Tableau 1 Composition des bains d'électrolyse et conditions expérimentales

III. Techniques de caractérisation**III.1 La voltammétrie cyclique**

La voltammétrie cyclique est une technique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques. Elle permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel bien définie. Cette technique consiste à imposer, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, un balayage de potentiel en fonction du temps $E(t)$ et à enregistrer l'évolution de la densité du courant $i(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode résultant des réactions électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte.

III.2 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie fait partie des techniques transitoires apparentes à la voltampérométrie en régime de convection naturelle. Lors de l'étude voltampérométrique, la variation continue du potentiel de l'électrode, en régime (non stationnaire) de convection naturelle, rend difficile l'analyse de la réponse $i = f(t)$. Pour mieux appréhender l'interprétation quantitative de la réponse électrochimique de notre système, on fixe l'une des deux grandeurs électriques contrôlées. Cette technique consiste à imposer un potentiel pendant un temps t et à enregistrer le courant résultant en fonction du temps. Le graphe ainsi obtenue est appelée transitoire de courant (Fig.2). Une telle transition est toujours suivie par la variation du courant décrite par l'équation de Cottrell [1].

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

Où i est la densité de courant ($A.cm^{-2}$), n : le nombre d'électrons échangés, F : la constante de Faraday(C), D : coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$), C : la concentration ($mole.cm^{-3}$), t : temps (s).

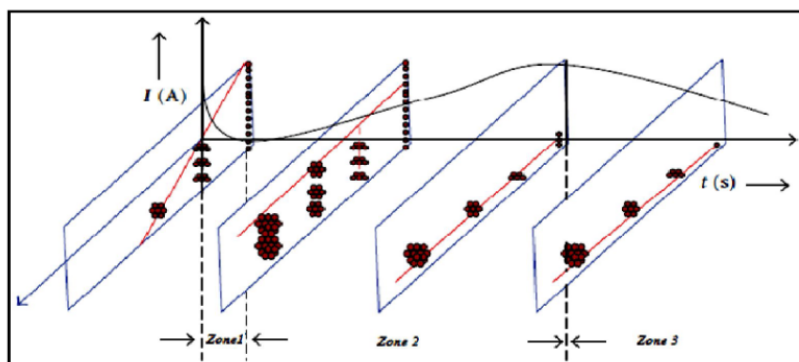


Figure 2 Allure générale d'une courbe $i = f(t)$

- **Zone I :** le courant augmente brusquement avant de chuter. Ce courant correspond à celui de la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de dépôt.
- **Zone II :** le courant croît en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur i_{max} au moment t_{max} .
- **Zone III :** le courant est limité par la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte.

III.3 La spectroscopie UV-Visible

Cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un autre de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 400 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 400 nm.

- **Détermination du gap optique (E_g)**

L'énergie de gap correspondant à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons pour exciter un électron de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée ((HOMO), au sommet de la bande de valence) à l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO), partie inférieure de la bande de conduction).

Il existe deux types fondamentaux de transitions électroniques, directes et indirectes. Les transitions directes nécessitent seulement les photons qui excitent les électrons. En revanche, les transitions indirectes nécessitent également des vibrations concertées et l'énergie du réseau cristallin (phonons) [2].

La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon est donnée par l'équation Tauc [3] :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

$n = \frac{1}{2}$ Pour les semi-conducteurs de bande interdite direct, A représente l'absorbance et E_g : l'énergie du gap.

Les relations permettant de calculer $(\alpha h\nu)^2$ et $(h\nu)$, à partir de l'équation de Tauc, sont reportées dans le Tableau 2.

$(h\nu)$	$(\alpha h\nu)^2$
h : constante de plank ($6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$) C : vitesse de la lumière ($3 \times 10^{17} \text{ nm/s}$) λ : longueur d'onde $v = \frac{c}{\lambda} (\text{sec}^{-1})$ ν : fréquence de la radiation. $(h\nu) = \text{J.s/s} = \text{joule} = 6.24 \times 10^{18} \text{ eV}$	α : coefficient d'absorption. $\alpha = \frac{(1-R')^2}{R'}$ R : est la réflexion. $R' = \frac{R}{100}$ $n = 2$: pour une transition directe $(\alpha h\nu)$ = unité arbitraire (<i>u. a.</i>).

Tableau 2 Relations utilisées pour le tracé de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$

III. 4 Diffraction des rayons x (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer le mode d'arrangement des atomes dans différentes structures cristallines ainsi que la taille des cristallites. À l'état solide, les atomes peuvent s'organiser en plans réticulaires avec une certaine distance entre eux. Ces plans sont généralement caractérisés par trois nombres appelés indices de Miller notés (hkl) . Lorsque l'arrangement atomique est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde, il va réémettre des photons avec la même longueur d'onde. Si le faisceau incident fait avec le plan réticulaire un angle noté θ , la mesure des photons diffractés se fait à un angle 2θ (Fig. 3)

La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée de façon concomitante par W.L. Bragg et G. Wulff qui ont comprimé leurs découvertes dans la relation suivante:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3)$$

où d_{hkl} représente la distance inter réticulaire des plans (hkl) , θ l'angle entre le faisceau de rayons X incident et la normale des plans (hkl) , n le nombre entier appelé ordre de la réflexion et, λ la longueur d'onde des rayons X incidents.

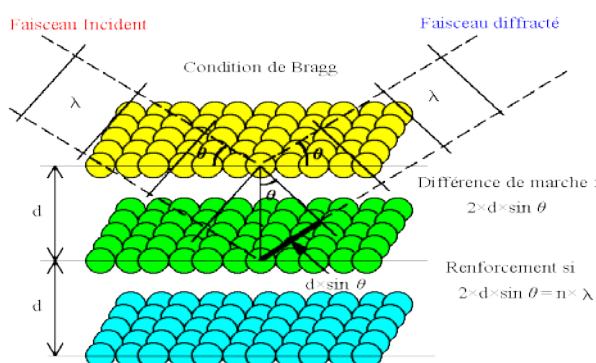


Figure 3 Illustration de la loi de Bragg

Le résultat d'une analyse DRX est illustré dans un diffractogramme qui est la représentation bidimensionnelle des intensités des pics de diffraction en fonction des angles 2θ . Chaque plan réticulaire pour lequel le phénomène de diffraction a lieu est représenté par un pic de diffraction sur le diffractogramme. Chaque pic est défini par les indices de Miller du plan correspondant.

Les diffractogrammes enregistrés peuvent être comparés avec les données du Joint Committee on Power Diffraction Standards of the International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD). Dans cette base de données internationale, à chaque structure cristalline d'un composé chimique donné correspond une fiche avec tous les plans réticulaires (hkl) et leurs positions (2θ) [4].

- **Détermination de la taille moyenne des cristallites [5]**

La taille moyenne des cristallites de Cu_4O_3 a été estimée à l'aide de la relation de Scherrer (4) en utilisant le pic le plus intense correspondant au plan (004) situé à $2\theta = 36.46^\circ$.

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4)$$

D : Diamètre moyen des cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

β : Représente la largeur à mi-hauteur du pic.

θ : Angle de diffraction de la raie (hkl).

III. 5 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces à des échelles allant de celle de la loupe ($\times 10$) à celle du microscope électronique en transmission ($\times 500.000$ ou plus).

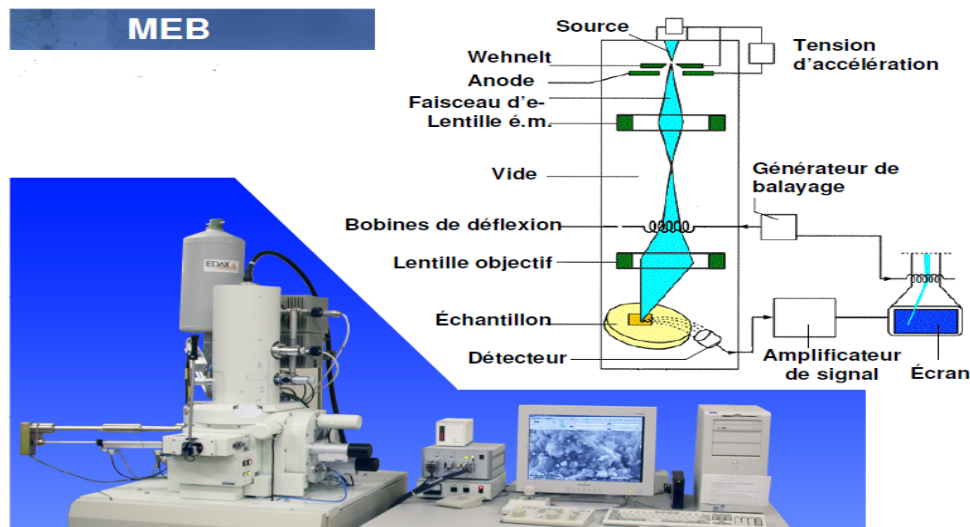


Figure 4 Microscope électronique à balayage et le schéma présentant son principe

Dans le principe, cela consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon provoque des émissions électroniques et électromagnétiques (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X). Les électrons secondaires sont les électrons arrachés aux atomes au cours d'interactions inélastiques avec pertes d'énergie aléatoires. Ils sont sensibles à la topographie de la surface de l'échantillon tandis que les électrons rétrodiffusés (électrons incidents diffusés élastiquement vers l'arrière ($2\theta > 90^\circ$)) sont sensibles aux contrastes chimiques (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé [6]).

Références bibliographiques

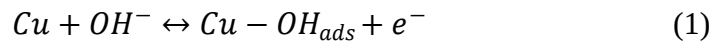
- [1] Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.) « Instrumental Methods in Electrochemistry » Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK (1985).
- [2] M. Paunovic, M. Schlesinger « Fundamentals of electrochemical deposition », Wiley Interscience publication, New York, USA (1998) 301.
- [3] M.M. Hassan, W. Khan, A. Azam. « Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles » Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 21 (2015) 283
- [4] A. M. Anghel «Nouvelles Méthodes d'électrodéposition d'un catalyseur employé dans une cellule photovoltaïque électrochimique» Thèse Université du Québec Montréal (2009)
- [5] S. Bijani, L. Martínez, M. Gabás, E. A. Dalchiele, J. R. Ramos Barrado « Low-Temperature Electrodeposition of Cu₂O Thin Films: Modulation of Micro-Nanostructure by Modifying the Applied Potential and Electrolytic Bath pH » J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 19482.
- [6] J. Faerber « Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique » IPCMS (2004) 5

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus dans le cadre de ce mémoire. La première partie est relative à la cinétique de dépôt de Cu_4O_3 . Nous présentons et discuterons ensuite le processus d'électrocrystallisation de la paramélaconite sur un substrat d'FTO. Nous abordons la seconde partie par l'élaboration et la caractérisation des films minces de Cu_4O_3 électrodéposés sur l'FTO avant de discuter les résultats obtenus sur les essais préliminaires relatifs à la dégradation photocatalytique de l'acide tannique en présence du film Cu_4O_3 .

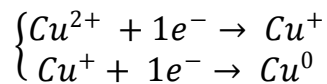
I. Cinétique Electrochimique

I.1 Voltammétrie cyclique (CV)

La figure.1 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat d'FTO à partir d'un bain acétate avec et sans ions Cu^{2+} (Fig. 1(a ,b) avec une vitesse de balayage de 10mV/sec. Lors du balayage aller, en direction cathodique, un courant cathodique apparaît ; il est attribué au dépôt des oxydes Cu_2O , Cu_4O_3 respectivement. Au balayage retour, dans la zone cathodique, on note l'apparition d'un cross-over qui caractérise la formation d'une nouvelle phase. Ensuite, on observe un pic de réduction à $-0.016\text{V} / \text{Ag}/\text{AgCl}$ attribué à l'adsorption de $\text{Cu} - \text{OH}_{\text{ads}}$ selon l'équation (1) [1]:



Dans la partie anodique du voltammogramme, on observe tout d'abord un épaulement qui correspond à la dissolution de la phase Cu_2O suivi du pic de dissolution de la paramélaconite Cu_4O_3 . Le mécanisme de formation de la paramélaconite est décrit par l'équation (2) [2]:



Soit :



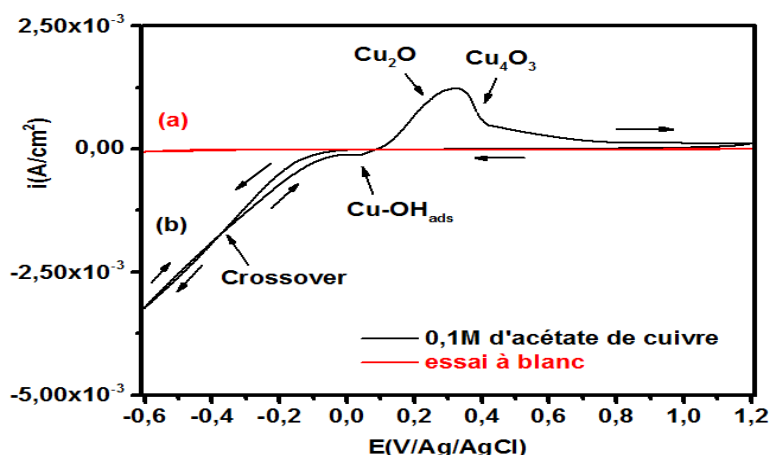


Figure 1 Voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat d'FTO à partir (a) : d'une solution d'acétate de sodium (0.1mol.L^{-1}) essai à blanc) et (b) d'un bain solution mixte d'acétate de cuivre et de sodium avec une concentration de 0.1mol.L^{-1} ; $v = 10\text{mV/sec}$.

I.1.1 Influence de la vitesse de balayage

La figure 2 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat en FTO à partir d'un bain acétate à différentes concentrations en ions Cu^{2+} (0.1 , 0.15 et 0.20mol.L^{-1}) et pour différentes vitesses de balayage du potentiel (5 , 10 , 20 et 50mV/s).

Sur le voltammogramme enregistré à partir du bain à 0.1mol.L^{-1} (Fig 2a), on note lors du balayage allé en direction cathodique une augmentation du courant avec la vitesse de balayage. Cependant, on peut constater qu'à 50mV/s le courant enregistré diminue. Au balayage retour, les voltammogrammes présentent des pics anodiques correspondant à la dissolution de Cu_2O et Cu_4O_3 respectivement avec un déplacement de potentiel de ces pics avec la vitesse de balayage. En revanche, sur la partie cathodique des voltammogrammes enregistrés à partir des bains à 0.15 et 0.2mol.L^{-1} (Fig 2 b et c), on observe une augmentation de la densité de courant pour de faibles vitesses de balayage. En direction anodique on observe un déplacement notable du pic de la paramélaconite ce qui peut être attribué à une forte présence du phénomène d'adsorption.

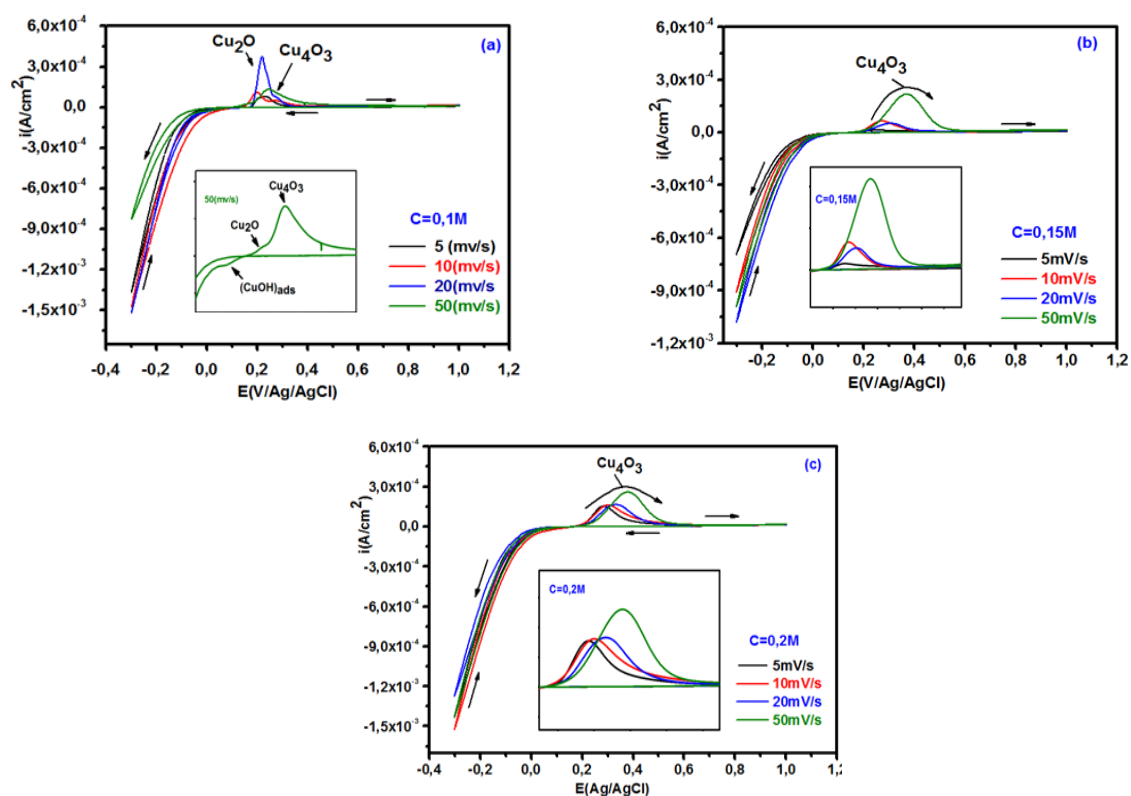


Figure 2 Voltammétrie cyclique d'oxydoréduction des ions Cu^{2+} sur un substrat FTO à différentes vitesses de balayage et à différentes concentrations (a) 0.1 mol.L⁻¹, (b) 0.15 mol.L⁻¹ et (c) 0.2 mol.L⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.8$

I.1.2 Influence de la Concentration en ions Cu^{2+}

La figure 3 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat FTO à partir de bains acétate de différentes concentrations (0.1, 0.15 et 0.20 mol.L⁻¹) avec une vitesse de balayage de 50 mV/sec. Lors du balayage, en direction cathodique, la densité de courant enregistrée augmente avec la concentration en ions Cu^{2+} . Lors du balayage retour, un pic anodique correspondant à la paramélaconite (Cu_4O_3) apparaît. Le potentiel et la densité de courant du pic augmentent avec la concentration. Le déplacement du pic est lié au phénomène d'adsorption.

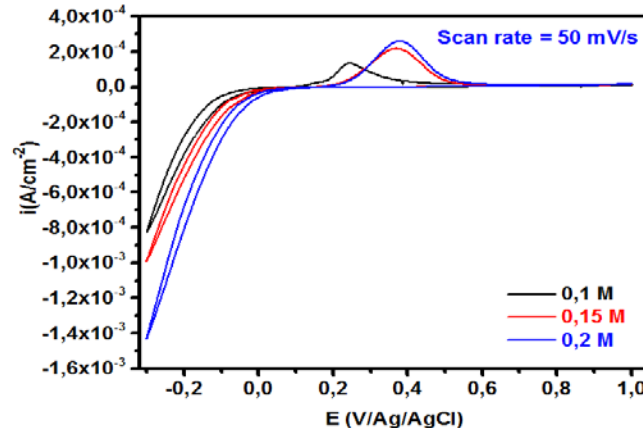


Figure 3 Voltammogrammes cycliques de l'oxydoréduction du cuivre dans un bain acétate à différentes concentrations, $V_b = 50 \text{ mV/sec}$.

II. Nucléation et croissance des films de Cu_4O_3

Pour mieux comprendre la relation entre la concentration en ion Cu^{2+} dans le bain, le potentiel appliqué et le type de morphologie obtenu, nous avons étudié le mécanisme de nucléation et de croissance des films de Cu_4O_3 à l'aide de mesures chronoampérométriques. La cinétique de nucléation et la croissance des premiers germes formés initialement sur un substrat sont des étapes critiques qui déterminent les propriétés physico-chimiques et morphologiques des matériaux électrodéposés [3]. Pour mettre en évidence le mode de nucléation et de croissance des couches minces de Cu_4O_3 , nous avons comparé les courbes (i - t) enregistrées aux modèles théoriques développés par Scharifker et Hills [4] traduits par les relations (3) et (4):

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right]^2 \right\} \quad (3)$$

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right]^2 \right\} \quad (4)$$

La figure 4 (a, b, c) présente les transitoires de courant des films de Cu_4O_3 à différentes concentrations et à différents potentiels de dépôt. Les transitoires de courant enregistrées présentent une même allure. La région, $t < t_{\max}$, correspond à la décharge de la double couche et la formation des premiers germes. Lorsque $t_{\max} > t$, la diminution du courant observée caractérise l'étape de croissance des germes avant que l'évolution de la densité de courant ne se stabilise indiquant un contrôle diffusionnel selon l'équation de Cottrell.

On remarque (Fig. 4a), que la croissance des germes est plus importante pour les potentiels $E = -0.21V, -0.22V$ et $-0.23V/Ag/Ag/Cl$ comparativement à celle observée pour $E = -0.20$ et $-0.24V/Ag/Ag/Cl$ où le régime de diffusion est atteint plus rapidement ; les germes sont toujours au mode de croissance. La figure 4b met en évidence l'influence du potentiel sur l'électrodépôt obtenu à partir du bain à $0.15mol.L^{-1}$. En effet, la croissance des germes est plus importantes pour $E = -0.21V, -0.22V, E = -0.23V$ et $-0.24V/Ag/Ag/Cl$ comparativement à celle des germes pour $E = -0.20V/Ag/Ag/Cl$ dont la croissance n'est pas encore limitée par la diffusion.

Lorsque la concentration des ions cuivre dans le bain d'électrolyse est de $0.2mol.L^{-1}$ (Fig. 4c) les transitoires de courant enregistrées à $-0.20, -0.21, -0.22$ et $-0.23V$ présentent la même allure. Par contre, pour -0.23 et $-0.24V$, on remarque que la croissance des films de Cu_4O_3 est rapidement limitée par la diffusion.

La figure 4 (a', b', c') présente la comparaison entre les valeurs expérimentales et les courbes théoriques non dimensionnelles du modèle de Scharifker et Hills (3D) pour $C = 0.1, 0.15$ et $0.2mol/L$ et pour différents potentiels de dépôt. On note, que les courbes expérimentales suivent le model 3D instantané ; le décalage des courbes observé dans la zone $t < t_{max}$ ou bien au-delà de t_{max} ($t > t_{max}$), est attribué à la présence du phénomène d'adsorption et la croissance dendritique des nucleis de Cu_4O_3 [2].

Le coefficient de diffusion (D) et la densité des nucleis (N_0) peuvent être calculés [4] à partir des valeurs i_{max} et t_{max} , relevées sur les courbes expérimentales (Tableau 1). Ainsi, pour le mode de nucléation instantané, D et N_0 peuvent être estimés selon (5) et (6) et les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 1 :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(ZFc)^2} \quad (5)$$

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{zFc}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (6)$$

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

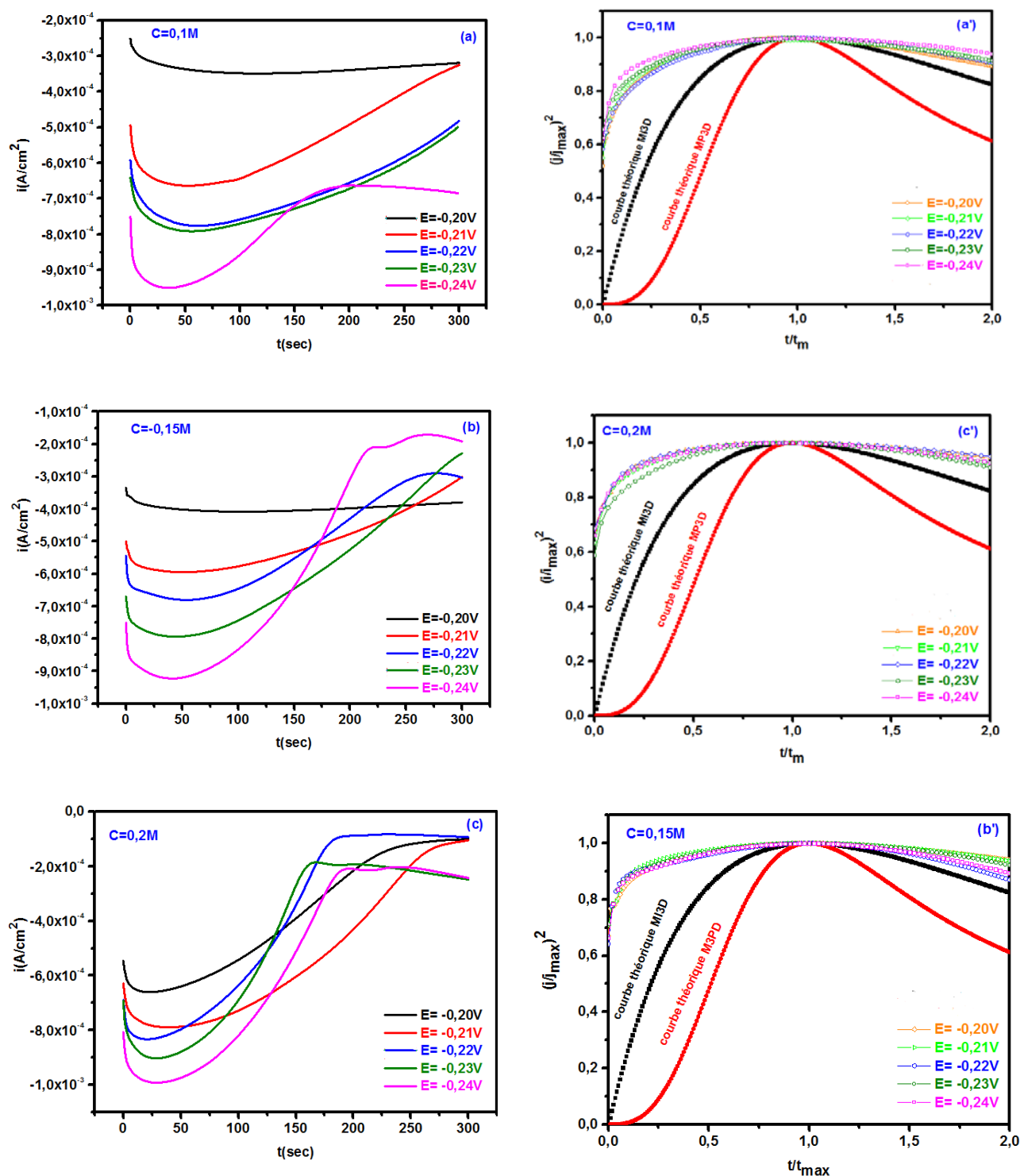


Figure 4 Transitoires de courant pour l'électrodéposition de Cu_4O_3 sur les substrats FTO à différentes concentrations du bain d'acétate de cuivre (a) 0.1mol.L^{-1} , (b) 0.15mol.L^{-1} et (c) 0.2mol.L^{-1} . (a'), (b') et (c') sont les courbes non dimensionnelles correspondantes à $\left(\frac{j}{j_m}\right)^2$ en fonction $\left(\frac{t}{t_m}\right)$.

C (mol/cm ³)	10 ⁻⁴ mol/cm ³					1.5 × 10 ⁻⁴ mol/cm ³					2 × 10 ⁻⁴ mol/cm ³				
Potentiel	$-i_{max}$ (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 (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= -0.20V	0.349	123	14.981	2.46 E-7	4.70 E3	0.408	104	17.312	1.26E-7	1.32 E4	0.660	24	10.454	4.15 E-8	1.95 E5
E= -0.21V	0.666	54	23.952	3.94E-7	6.69 E3	0.594	51	17.994	1.31 E-7	2.60 E4	0.789	41	25.523	1.01 E-7	4.68 E4
E= -0.22V	0.776	61	36.732	6.05E-7	3.86 E3	0.680	54	24.969	1.82 E-7	1.77 E4	0.833	21	14.571	5.78 E-8	1.60 E5
E= -0.23V	0.792	58	36.381	5.99E-7	4.10 E3	0.793	44	27.669	2.02 E-7	1.96 E4	0.903	29	23.646	9.39 E-8	7.14 E4
E= -0.24V	0.950	34	31.661	5.21E-7	8.30 E3	0.922	42	35.703	2.61 E-7	1.59 E4	0.992	30	29.521	1.17 E-7	5.53 E4

Tableau. 1 les paramètres cinétiques calculés à partir du modèle Scharifker and Hills

III. Caractérisation morphologique

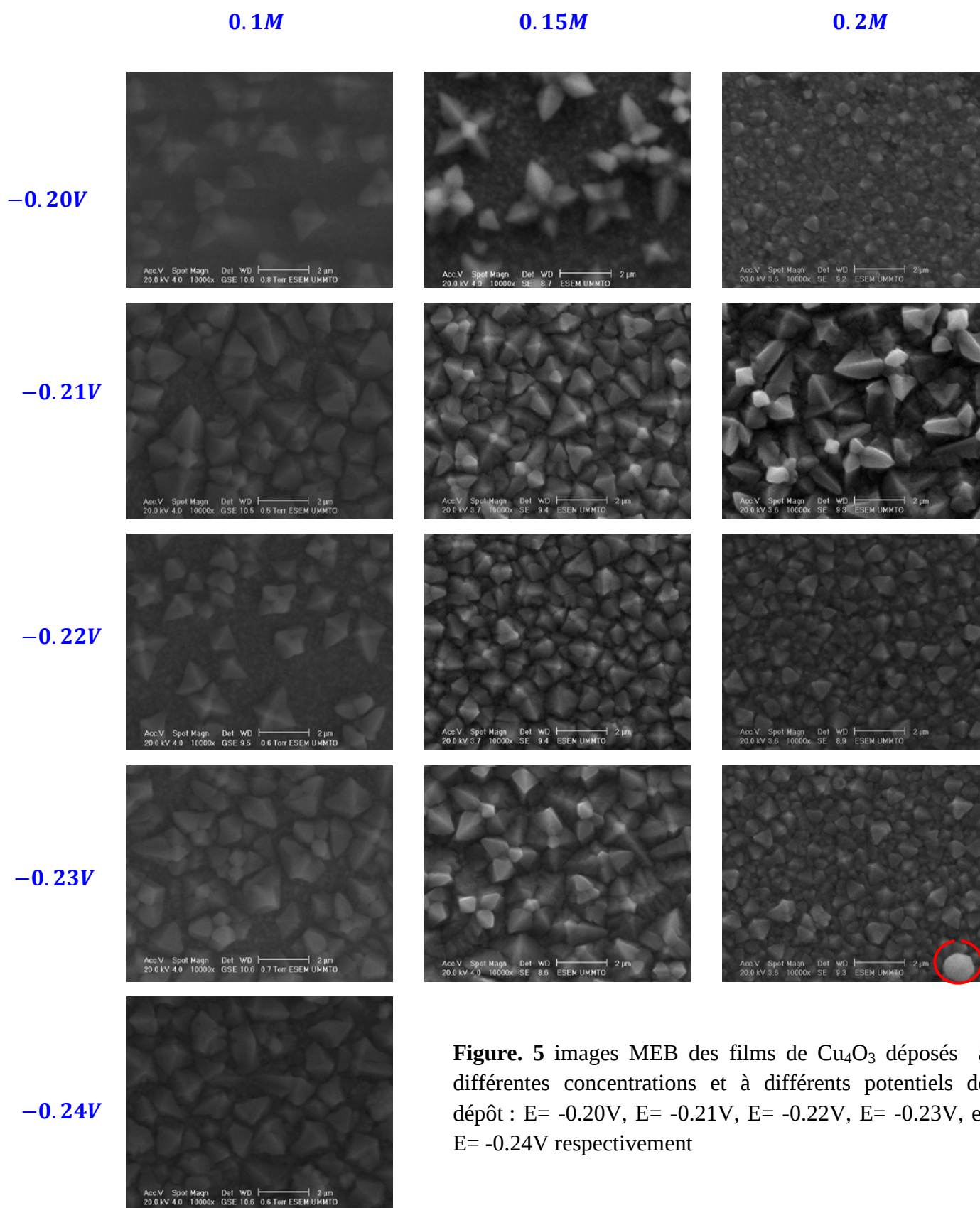


Figure. 5 images MEB des films de Cu_4O_3 déposés à différentes concentrations et à différents potentiels de dépôt : $E = -0.20\text{V}$, $E = -0.21\text{V}$, $E = -0.22\text{V}$, $E = -0.23\text{V}$, et $E = -0.24\text{V}$ respectivement

La Figure 5 présente les images MEB des films minces de Cu_4O_3 déposés sur un substrat d'FTO à partir des bains d'acétate de cuivre à 0.1, 0.15 et 0.2 mol. L^{-1} et à différents potentiels de dépôt durant 5 min. On remarque l'influence du potentiel de dépôt et la concentration des ions Cu^{2+} sur la morphologie des films déposés.

Les films de Cu_4O_3 déposés à partir du bain à 0.1 mol. L^{-1} , présentent une forme dendritique pour les différents potentiels de dépôt avec un recouvrement total de la surface du substrat à -0.24V. Par contre, pour -0.20, -0.21, -0.22 et -0.23V, on note un recouvrement partiel de la surface du substrat. Ainsi, pour les concentrations 0.15 et 0.2mol. L^{-1} les films de Cu_4O_3 présentent une forme dendritique pour les différents potentiels de dépôt avec un recouvrement total de la surface du substrat sauf à -0.20V pour $C = 0.15\text{mol}.\text{L}^{-1}$ où le recouvrement de la surface est partiel. De plus, à -0.23V pour le bain à 0.2mol. L^{-1} , on observe la présence d'une forme pyramide-triangulaire du film Cu_4O_3 avec la présence de quelques impuretés de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

IV. Caractérisation Structurale

La figure.6 présente les spectres de diffraction des films de Cu_4O_3 déposés sur un substrat FTO à différents potentiels de dépôt -0.20, -0.21, -0.22,-0.23 et -0.24V/Ag/AgCl et à différentes concentrations de Cu^{2+} (0.1 , 0.15 , 0.2mol. L^{-1}). Les résultats obtenus révèlent la présence de plusieurs pics de Cu_4O_3 avec une structure tétragonale. On remarque aussi la présence de plusieurs Orientations préférentielles des films déposés :(004), (303), (206), (332) (413), (008) et (316) à $2\theta = 36.46^\circ$, 54.68° , 64.61° 71.07° , 73.65° , 77.53° et 78.62° respectivement. De plus, on note que pour le bain à 0.1mol. L^{-1} les films déposés ne présentent aucun pic relatif aux impuretés tels que Cu, CuO et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et les pics de Cu_4O_3 ont été identifiés à l'aide de la fiche JPDS (01-083-1665) . En revanche, pour 0.15 et 0.2 mol. L^{-1} on a marqué la présence de la phase de l'hydroxyde ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) identifié par la fiche JCPDS (00-042-0746). Comme on note aussi la présence des pics du substrat et l'ensemble des résultats obtenus est regroupé dans le Tableau 2.

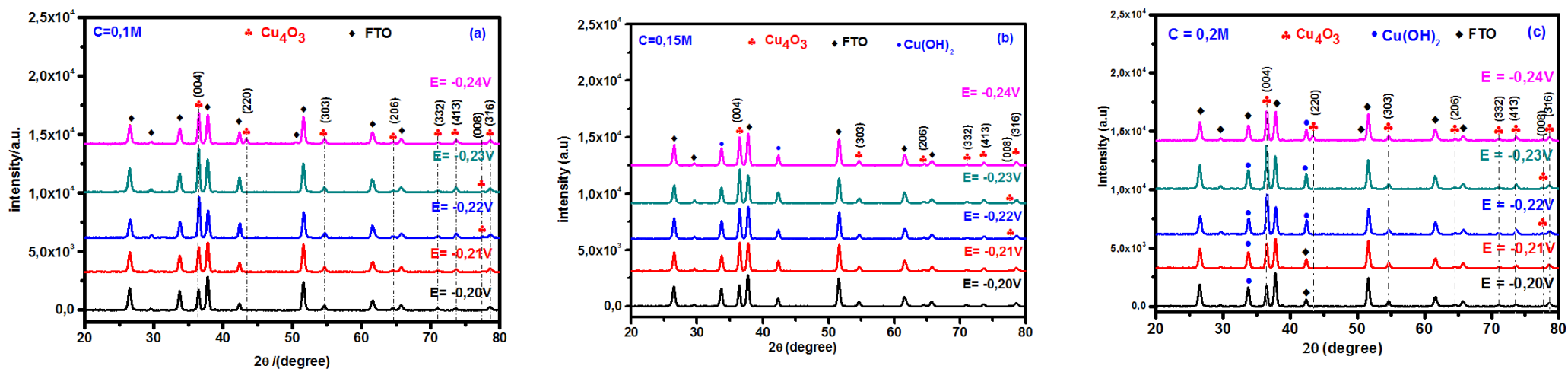


Figure 6 spectres DRX des films de Cu_4O_3 sur FTO déposés à différentes concentrations (a) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et à différents potentiels de dépôt $-0,20\text{V}$, $-0,21\text{V}$, $-0,22\text{V}$, $-0,23\text{V}$ et $-0,24\text{V}$, $T = 25 \text{ C}^\circ$, $\text{pH} = 5,8$.

E (V/Ag/AgCl) C (M)		-0.20V	-0.21V	-0.22V	-0.23V	-0.24V
0.1M	Orientations préférentielles	(004)	(004)	(004)	(004)	(004)
		(303)	(303)	(303)	(303)	(303)
		(206)	(206)	(206)	(206)	(206)
		(332)	(332)	(332)	(332)	(332)
		(413)	(413)	(413)	(413)	(413)
		(316)	(316)	(008) (316)	(316)	(316)
0.15M	Orientations préférentielles	(004)	(004)	(004)	(004)	(004)
		(303)	(303)	(303)	(303)	(303)
		(206)	(206)	(206)	(206)	(206)
		(332)	(332)	(332)	(332)	(332)
		(413)	(413)	(413)	(413)	(413)
		(316)	(316)	(008) (316)	(008) (316)	(316)
0.2M	Orientations préférentielles	(004)	(004)	(004)	(004)	(004)
		(303)	(303)	(303)	(303)	(303)
		(206)	(206)	(206)	(206)	(206)
		(332)	(332)	(332)	(332)	(332)
		(413)	(413)	(413)	(413)	(413)
		(316)	(316)	(008) (316)	(316)	(316)

Tableau. 2 Orientations préférentielles des films de Cu_4O_3 déposés à partir du bain d'acétate à différentes concentrations et à différents potentiels de dépôt

- **Détermination de la taille moyenne des cristallites**

La taille moyenne des cristallites de Cu_4O_3 a été estimée par la relation de Scherrer [5] eq (7) en utilisant le pic le plus intense correspondant au plan (004) situé à $2\theta = 36.46^\circ$. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 3

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (7)$$

D : Diamètre moyen des cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

β : Représente la largeur à mi-hauteur du pic.

θ : Angle de diffraction de la raie (hkl).

Potentiel de dépôt	Concentration		
	0.1M	0.15M	0.2M
	Taille des cristallites(nm)		
-0.20V/Ag/AgCl	16.59	27.24	16.47
-0.21V/Ag/AgCl	25.64	23.71	24.10
-0.22V/Ag/AgCl	26.02	20.27	27.78
-0.23V/Ag/AgCl	27.77	26.51	28.79
-0.24V/Ag/AgCl	24.13	25.14	25.37

Tableau 3 Calcul de la taille des cristallites des films de Cu_4O_3

Il ressort clairement du Tableau 3 que la taille des cristallites de Cu_4O_3 varie en fonction du potentiel de dépôt et de la concentration en ions Cu^{2+} . La taille des cristallites des films déposés à partir des bains à 0.1 et 0.2mol.L⁻¹, augmente avec le potentiel de -0.20 jusqu'au -0.23V. On remarque ensuite, une petite diminution de la taille des cristallites à -0.24V. Pour la concentration de 0.15mol.L⁻¹, la taille des cristallites diminue en fonction du potentiel entre -0.20V jusqu'au -0.24V sauf pour -0.23V où on observe une taille maximale de 26.51nm. De plus, à partir des résultats présentés (Tableau 3), on peut remarquer que la concentration influe d'une manière aléatoire sur la taille des cristallites pour les différents potentiels de dépôt.

V. Caractérisation Optique

Les propriétés optiques des films de Cu_4O_3 déposés à différentes concentrations en ions Cu^{2+} et pour différents potentiels de dépôt ont été déduites à partir des spectres d'absorbance des films déposés à l'état solide. La figure 7 présente les résultats obtenus.

Les films de Cu_4O_3 obtenus à partir du bain à 0.1mol.L⁻¹ présentent une forte absorbance dans le domaine du visible: l'absorbance de ces films augmente avec la longueur d'onde (λ) de 400 vers 800nm. Autrement dit, les films de Cu_4O_3 présentent un décalage vers le rouge [6]. De plus, on note (Fig.7f) l'influence du potentiel sur l'absorbance des films déposés. En effet, on remarque que l'augmentation du potentiel vers des valeurs plus cathodiques implique une augmentation de l'absorbance du film de Cu_4O_3 .

A partir du bain à 0.15 mol.L⁻¹ et pour les potentiels -0.21, -0.22, -0.23 et -0.24V on remarque (Fig.7 (b₁,c₁,d₁,e₁)) que les films déposés présentent deux domaines d'absorbance : le premier

est entre [400-500nm] et le second entre [600-800nm]. A -0.20V, le film déposé absorbe dans tout le domaine du visible (Fig.7a₁).

La figure 8f₁ présente l'influence du potentiel de dépôt sur l'absorbance des films de Cu₄O₃. On remarque que les films déposés à -0.23V présentent une forte absorbance par rapport aux autres dépôts. Les films déposés à partir du bain à 0.2mol.L⁻¹ présentent un seul domaine d'absorbance dans la gamme du visible [400-500nm] pour les potentiels :-0.20, -0.21, -0.22 et -0.23V sauf que pour -0.24V, les films déposés présentent deux domaine d'absorbance [400-500nm] et [600-800nm].

A partir des résultats présentés ci-dessus, on peut dire que la concentration en ions Cu²⁺ et le potentiel de dépôt influent directement sur l'absorbance des films de Cu₄O₃ :

- L'absorbance des films de Cu₄O₃ obtenus à partir du bain à 0.2 mol.L⁻¹ présentent un seul domaine d'absorbance dans la gamme du visible [400-500nm]. Après ce domaine d'absorbance, les films présentent une chute brutale de cette dernière dans le domaine [600-800nm]. Ce qui peut être attribué à la présence des impuretés dans les films de Cu₄O₃.
- l'absorbance des films de Cu₄O₃ déposés à partir du bain à 0.15 mol.L⁻¹ présentent deux domaines d'absorbance dans la gamme du visible [400-500nm] et [600-800nm].
- l'absorbance de Cu₄O₃ déposé à partir du bain à 0.1 mol.L⁻¹ augmente dans le domaine du visible avec l'augmentation du potentiel vers des valeurs plus cathodique. Autrement dit, l'absorbance des films de Cu₄O₃ se décale vers le rouge (longueurs d'ondes plus élevées).
- Le décalage vers le rouge est en rapport direct avec l'énergie du gap. Lorsque le gap tend vers des petites valeurs, on parle du red shift (décalage vers le rouge) et lorsque le gap tend vers de grandes valeurs, on parle du bleu shift (décalage vers le bleu).

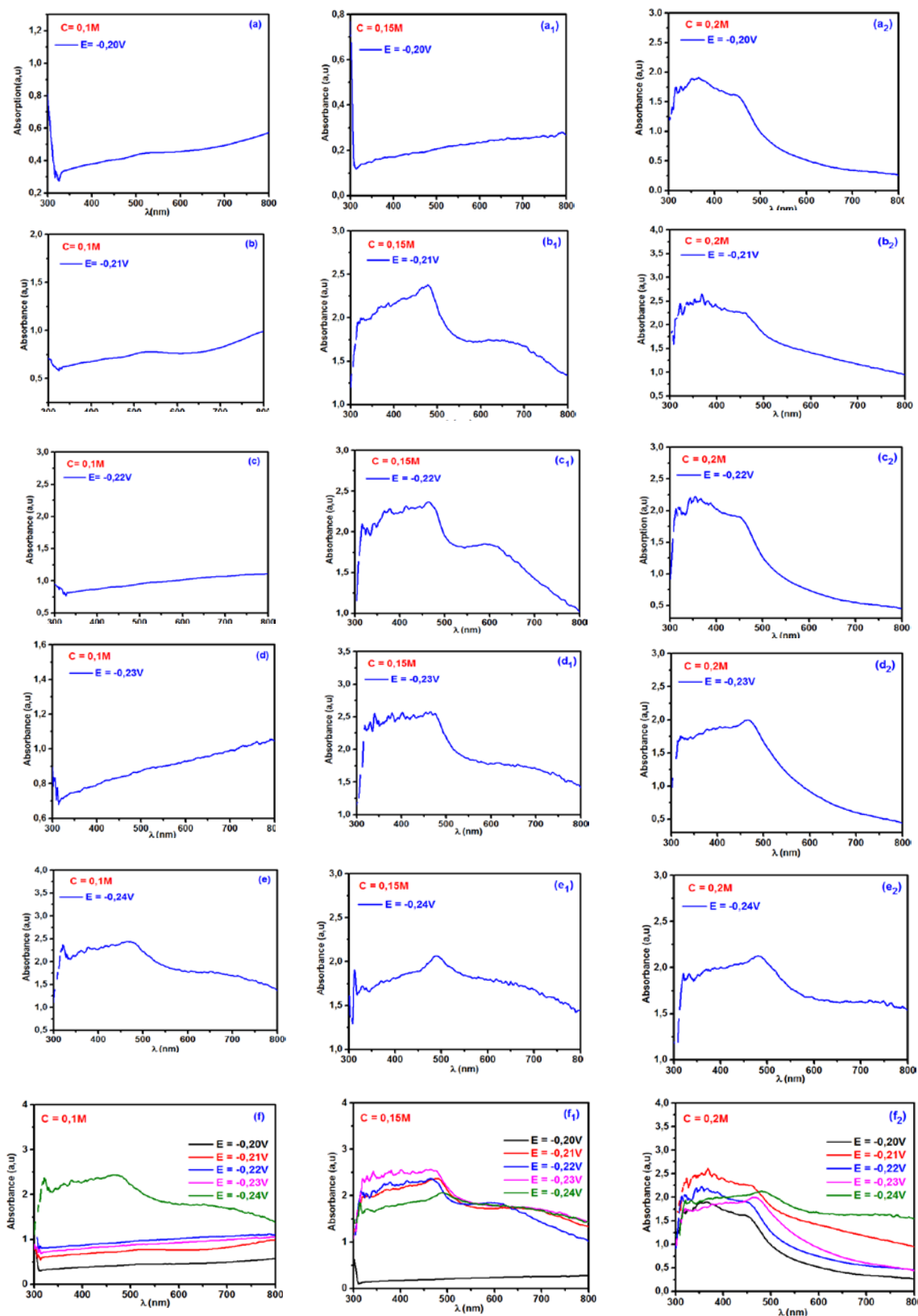


Figure.7 Spectres d'absorbance des films de Cu_4O_3 déposés à différentes concentration et à différents potentiels de dépôt

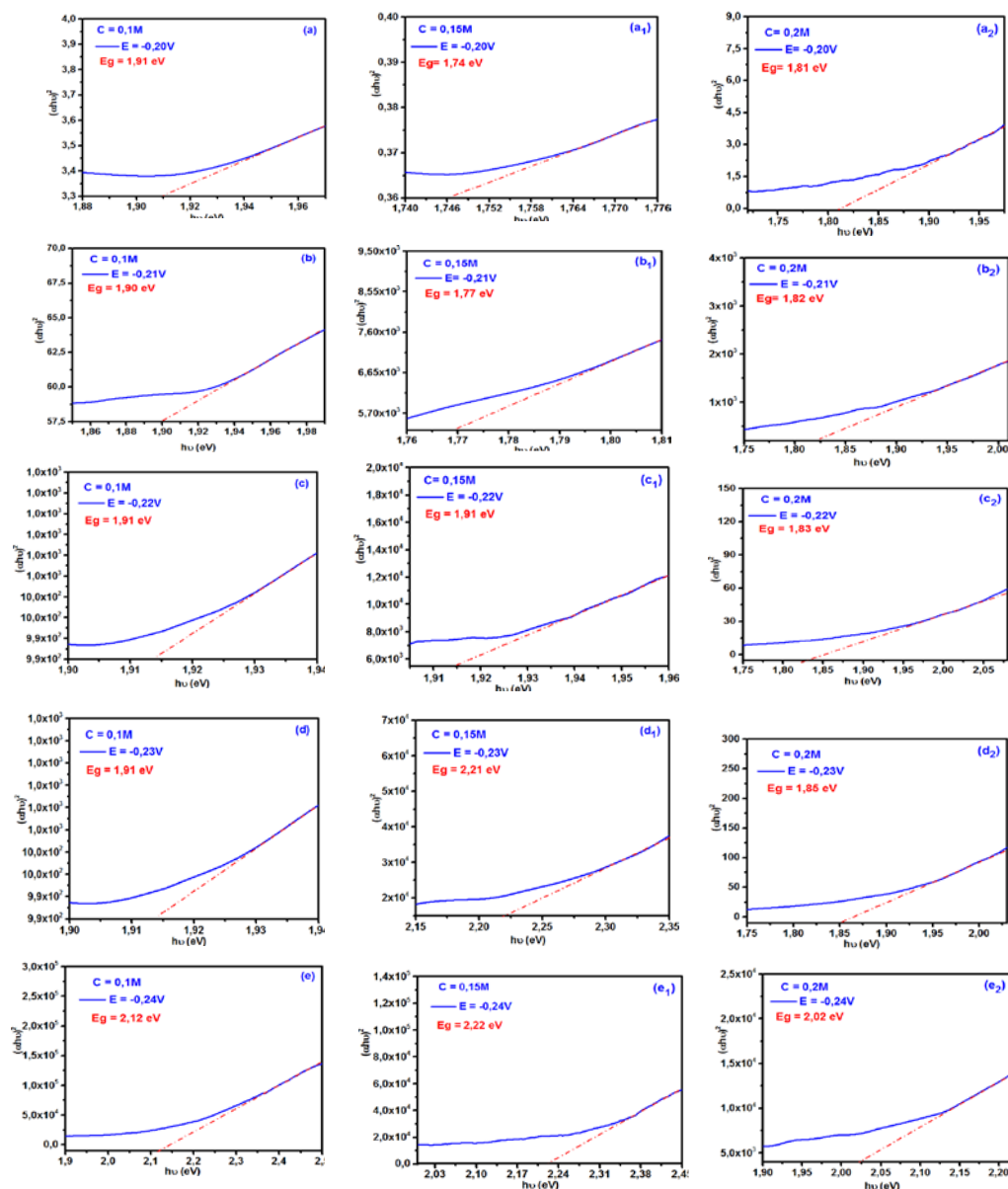


Figure 8 Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ (Tauc plot) des film de Cu_4O_3 déposés à différents potentiels et à différentes concentrations du bain d'électrolyse

- Détermination du gap (E_g)

L'énergie du gap est déterminée par l'extrapolation de la partie linéaire du graphe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 8. A partir de l'extrapolation de la partie linéaire de chaque graphe, les énergies du gap ont été déterminées pour les films de Cu_4O_3 à différents potentiels de dépôt et à différentes concentrations. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 4. On peut ainsi noter que les gaps varient en fonction de la concentration et en fonction du potentiel de dépôt.

Pour les films obtenus à partir des bains à 0.15 et 0.2 mol.L⁻¹, les gaps déduits augmentent avec le potentiel de dépôt alors que les films obtenus à partir du bain à 0.1 mol.L⁻¹, le gap varie de manière aléatoire en fonction du potentiel de dépôt. Ce qui peut être attribué à la taille des cristallites ou bien au confinement quantique [7]. En ce qui concerne l'influence de la concentration du bain d'électrolyse sur le gap, on peut noter que celui-ci varie de manière aléatoire en fonction de la concentration du bain.

concentration potential	0.1M	0.15M	0.2M
	E_g (eV)	E_g (eV)	E_g (eV)
-0.20V/Ag/AgCl	1.91	1.74	1.81
-0.21V/Ag/AgCl	1.90	1.77	1.82
-0.22V/Ag/AgCl	1.93	1.91	1.83
-0.23V/Ag/AgCl	1.91	2.21	1.85
-0.24V/Ag/AgCl	2.12	2.22	2.02

Tableau 4 Energie de gap des films de Cu_4O_3 déposés à différents potentiels de dépôt et à différentes concentrations du bain d'électrolyse.

VI. Réactivité des films Cu_4O_3

VI.1 Dégradation photocatalytique de l'acide tannique

L'activité photocatalytique des films de Cu_4O_3 a été testée sur la dégradation photocatalytique d'un polluant organique, en l'occurrence, l'acide tannique. Il s'agit d'un poly phénol de la famille des tannins ; il se présente sous forme d'une poudre légère et floconneuse. Sa couleur va du brun au brun doré, selon son degré de raffinement et de fabrication. L'acide tannique est un mélange de polymères, ce qui signifie qu'il n'existe pas

une composition unique. Cet acide a un grand nombre de groupes hydroxyles phénoliques (anioniques) avec une masse moléculaire de 1701.1 g/mol ($C_{76}H_{52}O_{48}$). (Fig.9)

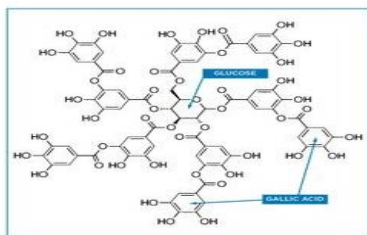


Figure 9 Structure de l'acide tannique

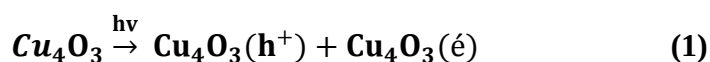
VI.2 Propriétés physicochimique du l'acide tannique

Propriétés	Grandeurs
Point de fusion	210C°
Point d'éclair(C°)	198C°
Solubilité dans l'eau (mg/l)	1g/0.35ml
pKa	10

Tableau.5 Propriétés physico-chimiques de (AT)

VI.3 Dégradation photocatalytique de l'acide Tannique

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. Le processus suggéré pour la dégradation photocatalytique de (AT) est décrit par les équations suivantes:



La démarche expérimentale consiste en immergeant le film de Cu_4O_3 dans une solution de l'acide tannique (50mg/L) à la quelle on ajoute 2 mL d'une solution de H_2O_2 (3%). Le bécher contenant la solution est recouvert par un film de polyéthylène. Ensuite le bécher est à 9 cm de la lampe UV (125W).

Au départ l'échantillon est illuminé, on prélève 3mL de la solution chaque 30min durant 210 min. Les résultats obtenus montrent que le polluant a besoin de plus de temps d'exposition à

la lumière afin de se dégrader. Nous avons alors augmenté le temps d'éclairement jusqu'à 360 min et on a fait des prélèvements chaque 180 min pour effectuer une caractérisation par Uv-visible.

La figure 10a présente le spectre d'absorbance de l'acide tannique à différent temps d'éclairement. On note que le pic d'absorbance de l'acide tannique apparaît à 280nm. De plus, lorsque le temps d'éclairement augmente l'absorbance de l'acide tannique augmente, ce qui est attribué à la déprotonation des composés phénoliques présents dans l'acide tannique [8] avec formation de phénolates. Selon Geol et al [9], l'acide tannique présente un taux de dégradation de 17% après 12 heures d'éclairement. On note aussi l'apparition d'un pic à 360 nm qui peut être attribué au début de la formation des composés de dégradation.

VI.4 Paramètres influençant la dégradation de l'acide tannique

➤ Influence de H_2O_2

La figure 10b présente l'influence de H_2O_2 (3%) sur la dégradation de l'acide tannique. On peut noter que pour un temps d'éclairement de 30 min on a la déprotonation du polluant. Après 60 min d'exposition, le polluant commence à se dégrader en fonction du temps d'éclairement pour atteindre un taux de dégradation de (90%) (Fig.10d).

➤ Influence de la présence du catalyseur Cu_4O_3/H_2O_2

La figure 10c présente les spectres de dégradation de l'acide tannique en présence de H_2O_2 et le film de Cu_4O_3 déposé à -0.20V/Ag/AgCl à partir du bain à 0.1mol.L^{-1} . On peut noter sur cette figure que la dégradation de l'acide tannique commence à partir de 30min et au bout de 210 min on atteint un taux de dégradation de 98% (Fig.10d).

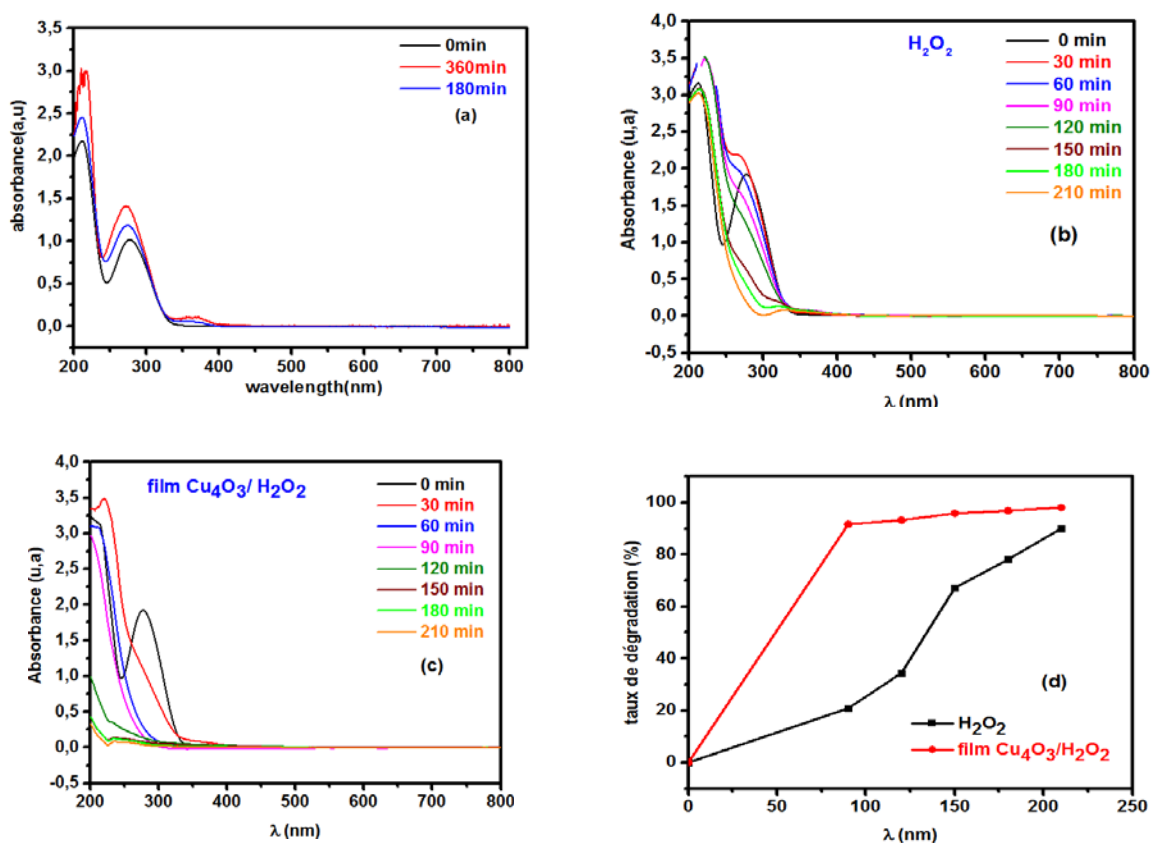


Figure 10 (a) spectre d'absorbance de (AT) à différents temps d'éclairement (b) Dégradation photocatalytique de (AT) en présence de H_2O_2 . (c) Dégradation photocatalytique de (AT) en présence de H_2O_2/Cu_4O_3 . (d) Taux de dégradation de (AT).

Il ressort des résultats ci-dessus que plusieurs paramètres jouent un rôle important dans la dégradation de l'acide tannique. L'absence de l'un de ces paramètres influence négativement le processus de la dégradation de l'acide tannique.

Références bibliographiques

- [1] V. Maurice, H.H. Strehblow, P. Marcus « In situ STM study of the initial stages of oxidation of Cu (111) in aqueous solution » *Surf. Sci.* 458 (2000) 185
- [2] Z. Mezine, A. Kadri, L. Hamadou, N. Benbrahim, A. Chaouchi « Electrodeposition of copper oxides (Cu_xO_y) from acetate bath » *J. Electroanal. Chem.* 817 (2018) 36
- [3] S. Bijani, R. Schrebler, E.A. Dalchiele, M. Gabás, L. Martínez, J.R. Ramos-Barrado « Study of the Nucleation and Growth Mechanisms in the Electrodeposition of Micro- and Nanostructured Cu_2O Thin Films » *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 21373
- [4] B. Scharifker, and G. Hills « Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation » *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879
- [5] S. Bijani, L. Martínez, M. Gabás, E. A. Dalchiele, J. R. Ramos Barrado « Low-Temperature Electrodeposition of Cu_2O Thin Films: Modulation of Micro-Nanostructure by Modifying the Applied Potential and Electrolytic Bath pH » *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 19482
- [6] L. Xu, X. Chen, Y. Wu, C. Chen, W. Li, W. Pan , Y. Wang. « Solution-phase synthesis of single-crystal hollow Cu_2O spheres with nanoholes » *Nanotechnology.* 17 (2006) 1501
- [7] Y. Zhai , H. Fan, Q. Li , W. Yana « Morphology evolutions and optical properties of Cu_2O films by an electrochemical deposition on flexible substrate » *Applied Surface Science* 258 (2012) 3232
- [8] G. Ghigo, S. Berto, M. Minella, D. Vione, E. Alladio, V. M. M. Nurchi, J. I. I. Lachowicz and P. G. Daniele « New insights into the protogenic and spectroscopic properties of commercial tannic acid. The role of gallic acid impurities » *New J. Chem.* 20 (2018) 2
- [9] G. Goel, A. Kumar, V. Beniwal, M. Raghav, A.K. Puniya, K. Singh « Degradation of tannic acid and purification and characterization of tannase from *Enterococcus faecalis* » *International Biodeterioration & Biodegradation* 65 (2011) 1061

Conclusion générale

L'objet de ce mémoire était de confirmer la faisabilité de l'élaboration de la phase pure de Cu_4O_3 par voie électrochimique. La caractérisation des films minces de Cu_4O_3 sur un substrat FTO, à partir d'un bain acétate de cuivre pour ensuite réaliser des tests catalytiques pour des applications dans la dépollution des rejets industriels et autres eaux résiduaires.

L'influence du potentiel appliqué d'une part et la concentration en ions Cu^{2+} d'autre part ont été analysées pour tenter d'améliorer les propriétés fonctionnelles des cristallites de Cu_4O_3 .

Nous avons ainsi pu obtenir des couches minces de paramélaconite par voie électrochimique. La cinétique électrochimique nous a permis de déterminer la gamme de potentiels correspondante à la formation de Cu_4O_3 par voltammétrie cyclique et que cette cinétique est sous contrôle diffusionnel.

L'étude de transitoires de courant de dépôt de la paramélaconite a montré que l'électrocristallisation de Cu_4O_3 est de type 3D instantanée.

Les caractérisations morphologiques menées par microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis d'observer la morphologie de nos échantillons.

L'étude par diffraction de rayons X (DRX) a montré que les dépôts de Cu_4O_3 présentent une structure tétragonal avec une orientation préférentielle suivant la direction (004). La taille moyenne des cristallites de Cu_4O_3 obtenue est comprise entre 16,47 et 28,79 nm.

La caractérisation optique par spectroscopie UV-visible a montré que les films minces ainsi préparés ont une forte absorption dans le domaine du visible et que l'énergie du gap de Cu_4O_3 varie entre 1,74 et 2,22 eV. Ce qui est raisonnable et reste dans la gamme des valeurs rapportées dans la littérature.

Plusieurs paramètres jouent un rôle important dans le traitement photocatalytique de la solution aqueuse de l'acide tannique par le semi-conducteur (Cu_4O_3). L'absence de l'un de ces paramètres influence négativement la dégradation de ce polluant mais la présence de H_2O_2 a donné une dégradation presque totale juste après 210 min d'irradiation.

Résumé

L'élaboration électrochimique de couche mince de la paramélaconite (Cu_4O_3) sur un substrat FTO, à partir d'un bain acétate a été réalisée avec succès. Nous avons ensuite mis en évidence l'influence du potentiel appliqué et de la concentration en ions Cu^{2+} sur la cinétique du dépôt d'une part et les caractéristiques des cristallites de Cu_4O_3 d'autre part. Dans la seconde partie, nous avons testé l'activité photocatalytique de la paramélaconite sur la dégradation de l'acide tannique (principal composé de la margine rejetée par les huileries).

La caractérisation électrochimique des couches minces de Cu_4O_3 a été réalisée par voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. L'étude morphologique (MEB) des couches minces ainsi préparées met en évidence des dendrites de Cu_4O_3 pour les différents potentiels de dépôt et pour différentes concentrations. Cependant, l'image MEB du dépôt obtenu à -0.23 V dans un bain acétate à 0.2 mol.L^{-1} présente une forme pyramide-triangulaire du film Cu_4O_3 avec la présence de l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). L'analyse par diffraction des rayons X du dépôt obtenu à partir du bain à 0.1 mol.L^{-1} met en évidence la présence d'une phase pure de Cu_4O_3 avec une structure tétragonale et une orientation préférentielle suivant le plan (004). Les spectres DRX des couches minces obtenues à partir des bains à 0.15 et 0.2 mol.L^{-1} , révèlent la présence de l'hydroxyde de cuivre comme une phase additive.

L'étude par spectroscopie Uv-visible nous a permis de déterminer les propriétés optiques des nanostructures du Cu_4O_3 telles que l'absorption et l'énergie du gap variant de 1.74 à 2.22 eV. De plus, l'activité photocatalytique des couches minces de Cu_4O_3 est testée sur la dégradation de l'acide tannique qui constitue un composé principal de la margine. Les résultats obtenus révèlent un taux de dégradation presque total après 210 min d'irradiation.

Mots Clés : Electrodeposition, Cu_4O_3 , Photocatalyse, Propriétés Optiques

Abstract

Thin films of paramelaconite (Cu_4O_3) have been successfully electrodeposited on FTO substrate from an acetate bath. The influence of the applied potential and the concentration of Cu^{2+} ions on the deposition kinetics were then depicted as well as the characteristics of the Cu_4O_3 crystallites. In the second part, we tested the photocatalytic activity of paramelaconite on the degradation of tannic acid (main compound of vegetable water released by oil mills).

The electrochemical characterization of Cu_4O_3 thin films was carried out by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The morphological study (SEM) of the as prepared thin films at different potentials and for different concentrations of the bath shows Cu_4O_3 dendrites. However, the SEM image of the deposit obtained at -0.23 V in a 0.2 mol.L^{-1} acetate bath has a pyramid-triangular shape of the Cu_4O_3 film with the presence of copper hydroxide ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). The X-ray diffraction analysis of the deposit obtained from the 0.1 mol.L^{-1} bath demonstrates the presence of a pure Cu_4O_3 phase with a tetragonal structure and a preferred orientation along the (004) plane. The X-ray spectra of the thin films obtained from the 0.15 and 0.2 mol.L^{-1} baths reveal the presence of copper hydroxide as an additive phase.

The Uv-visible spectroscopy study allowed us to determine the optical properties of Cu_4O_3 nanostructures such as absorption and gap energy ranging from 1.74 to 2.22 eV. In addition, the photocatalytic activity of Cu_4O_3 thin films is tested on the degradation of tannic acid, which is a main component of vegetable water. The results obtained reveal an almost total degradation rate after 210 min of irradiation.

Key words: Electrodeposition, Cu_4O_3 , Photocatalysis, Optical properties.