

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



## MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Grade de

## MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Par

M<sup>elle</sup> Mezine Zaina

Thème

**ELECTRODEPOSITION DE COUCHES MINCES DE  $\text{Cu}_2\text{O}$**

Soutenu le : **22 Septembre 2014**, devant le jury composé de :

M<sup>me</sup> BENBRAHIM Nassima

professeur –UMMTO

Présidente

Mr. KADRI Abdelaziz

professeur-UMMTO

Rapporteur

M<sup>me</sup> MEZEGHRANE Lamia

maître de conférences-A-UMMTO

examinatrice

# Remerciements

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes profonds remerciements à Mr. KADRI Abdelaziz professeur à l'UMMTO qui a accepté de m'encadrer, et je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.*

*Je remercie sincèrement M<sup>me</sup> BENBRAHIM Nassima professeur à l'UMMTO et M<sup>me</sup> MEZEGHRANE Lamia maître de conférences à l'UMMTO d'avoir accepté de faire partie du jury.*

*Mes remerciements à :*

*BOUDINAR Salem;*

*Mr. MARZOUK Tahar;*

*Mr. AMIROUCHE Saifi;*

*M<sup>me</sup> MOUHALBI Dalila ;*

*M<sup>me</sup> MELLIL Baya ;*

*« A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail ».*

*Ce travail est dédié à :*

*toute ma famille*

*et*

*mes amis*

# Table des matières

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

## CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

|                        |   |
|------------------------|---|
| I.1 INTRODUCTION ..... | 3 |
|------------------------|---|

|                                                   |   |
|---------------------------------------------------|---|
| I.2 GENERALITES SUR LE CUIVRE ET SES OXYDES ..... | 3 |
|---------------------------------------------------|---|

|                      |   |
|----------------------|---|
| I.2.1 Le cuivre..... | 3 |
|----------------------|---|

|                                                                                  |   |
|----------------------------------------------------------------------------------|---|
| I.2.2 FORMATION DE L'OXYDE INSOLUBLE, LA CUPRITE ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ..... | 4 |
|----------------------------------------------------------------------------------|---|

|                                                                        |   |
|------------------------------------------------------------------------|---|
| I.2.3 Les oxydes de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}$ et $\text{CuO}$ ..... | 5 |
|------------------------------------------------------------------------|---|

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| I.2.4 La ténorite $\text{CuO}$ ..... | 7 |
|--------------------------------------|---|

|                                                                       |   |
|-----------------------------------------------------------------------|---|
| I.3 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE DEPOT DE $\text{Cu}_2\text{O}$ ..... | 9 |
|-----------------------------------------------------------------------|---|

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| II. JONCTION SEMI CONDUCTEUR/ELECTROLYTE ..... | 12 |
|------------------------------------------------|----|

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| II.1 GENERALITE SUR LES SEMI CONDUCTEURS ..... | 12 |
|------------------------------------------------|----|

|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| II.2 BANDES D'ENERGIE DANS UN SEMI CONDUCTEUR ..... | 14 |
|-----------------------------------------------------|----|

|                                              |    |
|----------------------------------------------|----|
| II.3 Structure énergétique des solides ..... | 14 |
|----------------------------------------------|----|

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| II.3.1 Semi conducteur cristallin et semi conducteur amorphe..... | 15 |
|-------------------------------------------------------------------|----|

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| II.4 L'INTERFACE SEMI CONDUCTEUR/ELECTROLYTE ..... | 15 |
|----------------------------------------------------|----|

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| II.5 INTERFACE METAL/SOLUTION ..... | 16 |
|-------------------------------------|----|

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| II.6 DESCRIPTION DE L'INTERFACE SEMI CONDUCTEUR/ELECTROLYTE ..... | 16 |
|-------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| II.7 L'INTERFACE SEMI CONDUCTEUR/ELECTROLYTE SOUS ECLAIREMENT ..... | 19 |
|---------------------------------------------------------------------|----|

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| II.7.1 Le concept général de la photo électrochimie ..... | 19 |
|-----------------------------------------------------------|----|

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| II.8 ASPECTS THEORIQUE D'ELECTROCHIMIE..... | 21 |
|---------------------------------------------|----|

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| II.8.1 POTENTIEL D'ELECTRODE A L'EQUILIBRE ET LOI DE NERNST ..... | 21 |
|-------------------------------------------------------------------|----|

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| II.8.2 Aspects cinétiques ..... | 22 |
|---------------------------------|----|

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| II.8.2.1 Electrocrystallisation ..... | 22 |
|---------------------------------------|----|

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... | 26 |
|-----------------------------------|----|

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET MODE OPERATOIRE

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| II.1 DISPOSITIF DE MESURES ELECTROCHIMIQUES ..... | 26 |
|---------------------------------------------------|----|

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| II.1.1 CELLULE ELECTROCHIMIQUE ..... | 26 |
|--------------------------------------|----|

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| II. 2 MESURES ELECTROCHIMIQUES ..... | 28 |
|--------------------------------------|----|

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| II. 2.1 Voltammétrie cyclique ..... | 28 |
|-------------------------------------|----|

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| II.2.2 LA CHRONOAMPEROMETRIE ..... | 29 |
|------------------------------------|----|

|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| II.3.TECHNIQUES DE CARACTERISATION ..... | 29 |
|------------------------------------------|----|

|                                               |    |
|-----------------------------------------------|----|
| II.3.1 LA DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX) ..... | 29 |
|-----------------------------------------------|----|

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| II.3.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ..... | 30 |
|--------------------------------------------------|----|

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| II.3.3 SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE ..... | 32 |
|---------------------------------------|----|

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE ..... | 33 |
|---------------------------------|----|

## CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION

|                          |    |
|--------------------------|----|
| III.1 INTRODUCTION ..... | 33 |
|--------------------------|----|

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| III. 2 CHOIX DU BAIN ELECTROLYTIQUE ..... | 33 |
|-------------------------------------------|----|

|                                               |    |
|-----------------------------------------------|----|
| III. 3 CHOIX ET PREPARATION DU SUBSTRAT ..... | 33 |
|-----------------------------------------------|----|

|                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>III. 4 ANALYSE ELECTROCHIMIQUE .....</b>                                         | <b>34</b> |
| III. 4. 1 VOLTAMMETRIE CYCLIQUE .....                                               | 34        |
| III.4. 2 MODELISATION DES TRANSITOIRES DE L'OXYDE CUIVREUX(Cu <sub>2</sub> O) ..... | 37        |
| <b>III. 5 CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE .....</b>                                   | <b>39</b> |
| <b>CONCLUSION.....</b>                                                              | <b>40</b> |
| <b>III.6 REACTIVITE DU Cu<sub>2</sub>O .....</b>                                    | <b>40</b> |
| III.6.1 ETUDE CATALYTIQUE SUR LA DEGRADATION DU PHENOL.....                         | 40        |
| <i>III.6.1.1 Introduction .....</i>                                                 | <i>40</i> |
| III.6. 2 ETUDE DU COMPORTEMENT DU PHENOL EN SOLUTION AQUEUSE .....                  | 41        |
| III.6.2.1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DU PHENOL .....                               | 41        |
| <i>III.6.3 Dégradation photo catalytique du phénol.....</i>                         | <i>41</i> |
| <b>III.7 ETUDE EXPERIMENTALE.....</b>                                               | <b>43</b> |
| III.7.1 PARAMETRES INFLUENÇANT SUR LA DEGRADATION DU PHENOL .....                   | 44        |
| <b>CONCLUSION .....</b>                                                             | <b>46</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>                                                  |           |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b>                                                          |           |

## *Introduction générale*

## **Introduction générale**

### **Introduction générale**

L'élaboration de matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt dans des domaines d'applications très variés. Le revêtement des matériaux massifs par une couche protectrice prévient leur dégradation, quel que soit l'origine chimique (corrosion, etc...) ou physique (usure, etc. . .). C'est le cas, par exemple, des applications dans l'aéronautique, les biomatériaux et les outils de coupe. Dans d'autres circonstances, c'est l'obtention de couches minces dites actives, qui sont recherchées, avec des propriétés spécifiques pour l'optique ou la catalyse, par exemple. Enfin, l'utilisation de couches minces est particulièrement intéressante dans les domaines où la miniaturisation et la basse dimensionnalité des dispositifs sont indispensables, comme dans l'industrie microélectronique.

Les matériaux élaborés sous forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction entre le matériau à déposer et le substrat lors de l'élaboration du film.

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physique selon cette dimension [1].

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction. De nos jours, une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemples, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les composés intermétalliques et les polymères. Les applications des couches minces connaissent un développement de plus en plus accéléré, et notamment ces deux dernières décennies.

Les films minces d'oxyde cuivreux jouent un rôle important dans les différentes applications technologiques grâce à leurs propriétés spécifique. Ces propriétés défèrent d'une couche à une autre selon son mode d'élaboration.

Les différentes techniques d'élaboration sont : CVD, pulvérisation cathodique, sol-gel et l'électrodéposition. Cette dernière est connue comme une méthode très importante, simple et plus performante en terme de qualité de couche et son faible coût de revient.

Nous avons, dans le cadre de ce mémoire, élaboré des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  par voie électrochimique pour ensuite tester leurs performances dans les applications pour l'environnement notamment dans la dépollution des rejets industriels et autres.

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

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative à notre sujet. Deux parties essentielles sont développées ; la première présente quelques généralités sur le cuivre et ces

## **Introduction générale**

oxydes et par la suite une synthèse bien détaillée sur les différents travaux qui ont été effectué sur le  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La seconde partie présente quelques aspects théoriques sur l'électrochimie des semi-conducteurs. Nous donnons un aperçu en fin de chapitre sur les principes électrochimiques appliqués au dépôt électrolytique ainsi que quelques aspects théoriques et les modèles relatifs aux mécanismes d'électrocristallisation.

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.

Enfin, le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et leurs discussions.

Une conclusion générale et quelques perspectives sont présentées à la fin de ce mémoire.

### **Bibliographies:**

[1] L. Holland, vacuum deposited thin films, Champmann et hall, London (1966)

# **Chapitre I:**

## **Etude bibliographique**

## I.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative à notre sujet, deux parties essentielles ont été développées, dans la première nous décrivons quelques généralités sur le cuivre et ses oxydes nous décrivons ensuite un état des connaissances sur l'oxyde Cu<sub>2</sub>O.

## I.2 Généralités sur le cuivre et ses oxydes

### I.2.1 Le cuivre

Le cuivre est un élément métallique de couleur rouge brun, de symbole Cu et de numéro atomique 29. Le cuivre pur est très malléable et ductile, c'est un excellent conducteur d'électricité. Il présente également une bonne conductivité thermique; sa densité est de 8.9 et sa structure cristalline est cubique à face centrée (cfc)<sup>[1]</sup>. Le cuivre est un métal de transition du groupe IB comme l'or et l'argent.

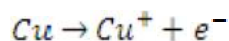
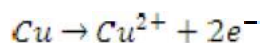
Le cuivre cristallise dans une structure cubique à faces centrées appartenant au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ .

|                                       |              |
|---------------------------------------|--------------|
| Métal                                 | Cu           |
| Groupe d'espace                       | $Fm\bar{3}m$ |
| Paramètre de maille (Å)               | a=3.615000   |
| Volume (Å <sup>3</sup> )              | 47.24        |
| Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )  | 63.54        |
| Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> ) | 8.935        |
| Z (coordination)                      | 4            |

**Tableau I.1 Données cristallographiques du cuivre métallique**

Parmi les métaux purs, à température ambiante, le cuivre est le meilleur conducteur électrique après l'argent. Ce qui s'explique par le fait que tous les électrons de valences prennent part à la conduction.

Le cuivre est un métal peu réducteur ; il est peu réactif au contact de l'atmosphère (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). Il s'oxyde pour former une couche protectrice constituée de carbonate de cuivre basique connue sous le nom de vert de gris. Le cuivre peut s'ioniser selon:



Le cuivre ne réagit pas avec les solutions acides non oxydantes (comme HCl et la réaction est très lente avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). En revanche, les solutions acides ayant des propriétés oxydantes marquées (l'acide nitrique, les solutions diluées d'acide sulfurique aérées et oxygénées) peuvent attaquer le cuivre avec la formation du di-nitrate de cuivre. Les solutions d'ammoniac et leurs sels ou des cyanures formant des complexes très stables avec le cuivre et produisent une corrosion rapide du métal.

Sous forme de poudre métallique, le cuivre forme des composés explosifs en présence de l'acétylène, le nitrure de sodium etc.

### Diagramme E-pH du système Cu-H<sub>2</sub>O

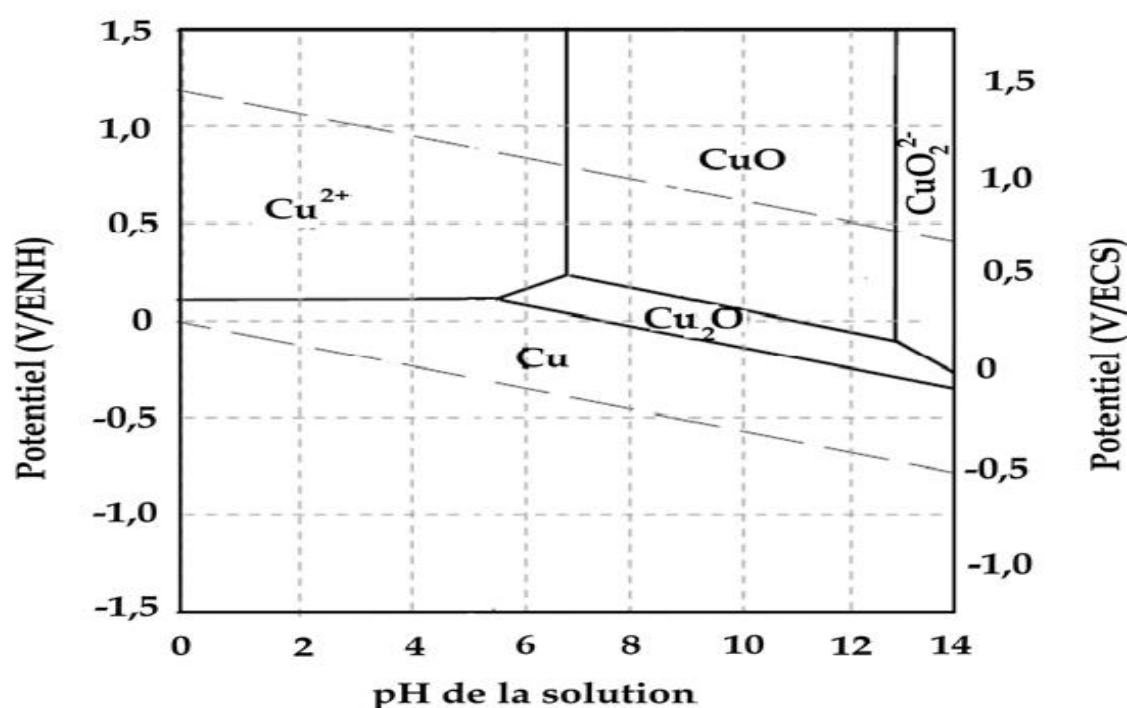
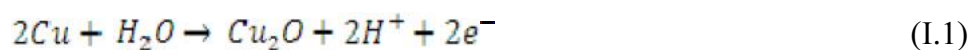


Figure I.1 Diagramme de Pourbaix du système Cu-H<sub>2</sub>O à 25C<sup>o[2]</sup>

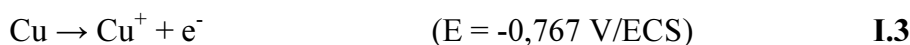
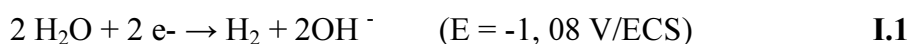
### I.2.2 Formation de l'oxyde insoluble, la cuprite (Cu<sub>2</sub>O)

Lorsque les conditions d'oxydation du cuivre ne sont pas trop agressives, c'est-à-dire pour un pH > 5,5 et pour un potentiel relativement faible (figure I.2), l'oxyde Cu<sub>2</sub>O se forme à la surface du cuivre selon la réaction suivante:



Cette étape entraîne une diminution du pH à l'interface métal/électrolyte. La cuprite est un semi-conducteur de type p. Les porteurs de charges positives, les trous électroniques,  $V_{Cu^+}$ , migrent de l'interface oxyde/électrolyte vers le métal. Leur mobilité à température ambiante est beaucoup plus grande que celle des lacunes cationiques. Ainsi, il se produit une séparation de charges qui s'oppose à la migration des trous électroniques, ce qui ralentit la croissance de la cuprite dès que celle-ci atteint une certaine épaisseur <sup>[3]</sup>.

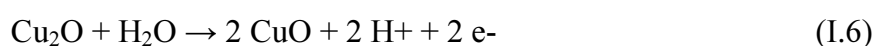
Pour une épaisseur de couche donnée, la cathode (réduction de l'électrolyte : équation I.2) de la réaction électrochimique est située au niveau de la surface externe de l'oxyde en contact avec l'environnement corrosif, et l'oxydation du cuivre (équation I. 3) a lieu, quant à elle, à l'interface métal/oxyde <sup>[4]</sup>



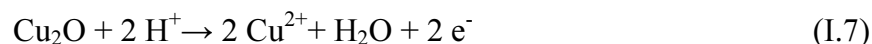
Les cations  $Cu^+$ , disponibles à l'interface métal/cuprite (équation I.3) peuvent, après avoir migré à travers la couche de cuprite, soit accroître l'épaisseur de la couche de cuprite au contact du milieu corrosif (équation I.4), soit s'oxyder en ions  $Cu^{2+}$  selon la réaction I.5.



La diffusion des ions à travers la couche de cuprite est donc l'étape qui ralentit le phénomène de corrosion. Ce film d'oxyde peut alors être qualifié de film passif. La couche de cuprite ainsi formée peut ensuite s'oxyder en ténorite,  $CuO$ , au contact du milieu corrosif <sup>[5, 6, 7]</sup> selon:



Une partie de la couche de cuprite peut également se dissoudre selon la réaction <sup>[8]</sup> :



### **I.2.3 Les oxydes de cuivre $Cu_2O$ et $CuO$**

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (cuprite  $Cu_2O$ ) et l'état d'oxydation II (ténorite  $CuO$ ) du cuivre. Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite; il correspond à une valence mixte entre  $Cu(I)$  et  $Cu(II)$ . Cet oxyde est métastable et donc très peu observé <sup>[9]</sup>.

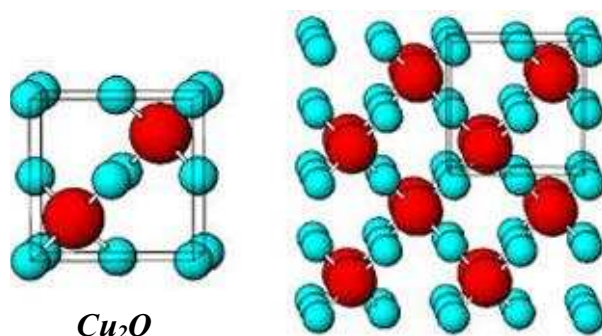
### I.2.3.1 Oxydation du cuivre en Cu<sub>2</sub>O

Le cuivre s'oxyde en Cu<sub>2</sub>O sous air entre 170 et 200°C<sup>[10, 11, 12]</sup> ; la phase cuprite ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène<sup>[13]</sup>.

Lorsque le cuivre s'oxyde en Cu<sub>2</sub>O<sup>[14]</sup>, il y a modification de la structure. L'insertion de l'oxygène et la réorganisation des atomes de cuivre conduit à une expansion de 65% en volume molaire. Cette modification en volume peut générer des porosités ou des défauts dans la microstructure.

### I.2.3.2 La cuprite Cu<sub>2</sub>O

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace  $Pn\bar{3}m$ . Les ions d'oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arrête  $a/2$ :



**Figure I.2 Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu<sub>2</sub>O**

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. Les caractéristiques structurales de Cu<sub>2</sub>O sont reportées dans le Tableau I.3:

|                                                      | Cu <sub>2</sub> O |
|------------------------------------------------------|-------------------|
| Groupe d'espace                                      | $Pn\bar{3}m$      |
| Paramètre de maille (Å)                              | $a = 4.2696$      |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                             | 77.83             |
| Volume molaire (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | 23.44             |
| Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )                | 6.106             |
| Z (coordination)                                     | 2                 |

**Tableau I.2 Données cristallographiques de la cuprite<sup>[15]</sup>**



## Propriétés électriques

Les propriétés électriques de la cuprite ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semi-conducteur de type p <sup>[16-18]</sup> ; il a fait l'objet de nombreux travaux car il possède une bande interdite de transition optique direct de 2.2 eV. Cette propriété fait de lui un matériau attractif pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique <sup>[19-20]</sup>. On a montré que Cu<sub>2</sub>O est un photo catalyseur efficace pour la production d'hydrogène à partir de l'eau sous irradiation visible.

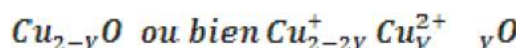


## Nature de la conductivité (type p) de

### Cu<sub>2</sub>O

Nolan et Elliott <sup>[21]</sup>, ont étudié l'origine du type p de conduction et son mécanisme dans Cu<sub>2</sub>O utilisant les premiers principes de calcul. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) d'une onde plane et la théorie fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) d'échange et de corrélation sont appliquées, afin d'étudier l'applicabilité de la DFT. Ces auteurs montrent tout d'abord que CuO, avec 50% des sites vacants Cu, ne peut pas être décrit en DFT et, afin d'obtenir une description cohérente de CuO, la DFT + U approche est appliquée. La structure électronique qui en découle est cohérente avec l'expérience, avec un moment dipolaire de 0,64 u<sub>B</sub> et une largeur de bande interdite indirecte de 1,48 eV pour U = 7 eV. Cependant, pour une lacune de Cu avec une concentration de 3% en Cu<sub>2</sub>O, les descriptions DFT et DFT + U des sites vacants de Cu sont similaires, ce qui indique que DFT est approprié pour une petite concentration de lacunes de Cu; l'énergie de formation d'une lacune de Cu n'est pas plus grande que 1,7 eV. La formation des lacunes de Cu se trouvent à produire des états de trous délocalisés avec des masses effectives des trous compatibles avec la nature de semi-conducteur Cu<sub>2</sub>O. Ainsi, ils attribuent les propriétés semi-conductrices de type p observés pour Cu<sub>2</sub>O à une faible concentration des sites vacants Cu.

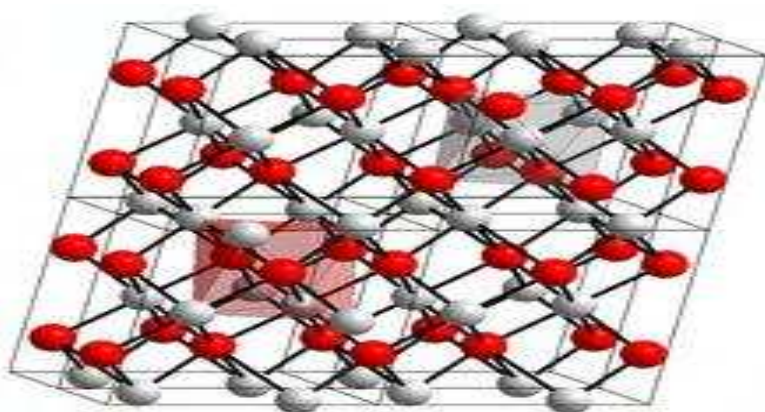
Ainsi, les travaux de Porat <sup>[22]</sup> ont montré que la nature de conduction (type p) de Cu<sub>2</sub>O est attribuée à la présence des lacunes de cuivre à température ambiante. Cet oxyde peut donc s'écrire :



### I.2.4 La ténorite CuO

- L'oxyde CuO se distingue des monoxydes des 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 1100°C° respectivement. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plan carré défini par des anions oxygènes.



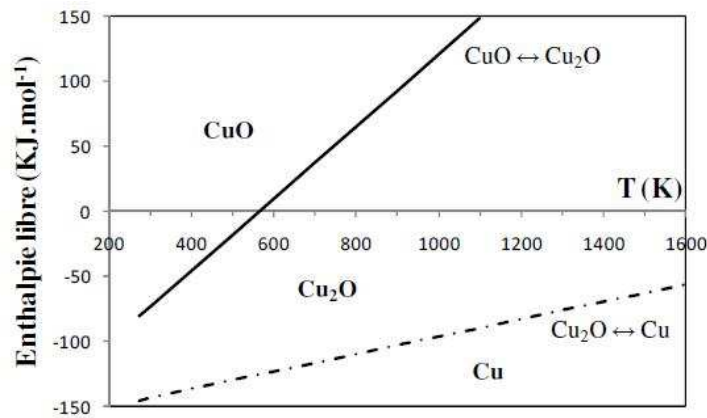
**Figure I.3** Représentation schématique de la structure cristalllographique de CuO : les sphères grises représentent les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les sphères rouges les ions  $\text{O}^{2-}$ .

- La ténorite cristallise dans le groupe d'espace  $C_2/C$  <sup>[23]</sup> avec les paramètres de maille présentés dans le Tableau I.4.

|                                                        | CuO                                  |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Groupe d'espace                                        | $C_2/C$                              |
| Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )                   | $a=4.6883$ ; $b=3.4229$ ; $c=5.1319$ |
| Volume ( $\text{\AA}^3$ )                              | 81.22                                |
| Volume molaire ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | 12.21                                |
| Masse volumique ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )    | 6.505                                |
| Z(coordinance)                                         | 4                                    |

**Tableau I.3** Données cristalllographiques de la ténorite <sup>[24]</sup>.

- La ténorite ( $\text{CuO}$ ) est obtenue par l'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à partir de  $300^\circ\text{C}$  <sup>(25,26)</sup>. Le  $\text{CuO}$  se forme toujours par oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et jamais par oxydation direct du cuivre métallique. Il y a thermodynamiquement une impossibilité de coexistence du cuivre avec  $\text{CuO}$  car quel que soit la température, l'enthalpie de formation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de  $\text{CuO}$  (Figure 5).



**Figure I.4 Diagramme des enthalpies libres linéarisées en fonction de la température <sup>[27]</sup>.**

A partir de cette courbe on voit qu'il n'y a pas d'intersection entre les deux courbes de  $\Delta G^\circ$  <sup>[27]</sup>.

Les seuls systèmes observables sont donc le cuivre et le  $\text{Cu}_2\text{O}$  et le  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec le  $\text{CuO}$ .

#### I.2.4.1 Propriétés électriques

La ténorite  $\text{CuO}$  est également un semi conducteur de type p avec un band-gap  $E_g$  compris entre 1.2 et 1.4 eV <sup>[28, 29, 30]</sup>. Elle montre généralement une faible conductivité et de grandes variations dans les valeurs de résistivité.

### I.3 Revue bibliographique sur le dépôt de $\text{Cu}_2\text{O}$

Les propriétés électriques et optiques des matériaux absorbants dans les cellules solaires sont des paramètres clés qui déterminent les performances des cellules solaires d'où la nécessité de régler ces propriétés correctement pour avoir des appareils performant. Les propriétés électriques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  comme support (la mobilité, concentration de porteur, et la résistivité) sont fortement liées à leurs méthodes de préparations.

Les films minces de l'oxyde cuivreux ont été préparés par plusieurs techniques telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la pulvérisation chimique réactive, le sol gel et l'électrodéposition. On peut citer aussi : l'oxydation thermique (la pyrolyse) et l'oxydation anodique.

Nous nous sommes intéressés, dans le cadre de ce travail, à l'élaboration de ces couches minces par électrodéposition.

L'élaboration du  $\text{Cu}_2\text{O}$  par voie électrochimique a fait l'objet de nombreux travaux. La première étude sur  $\text{Cu}_2\text{O}$  est effectuée par Grondahl en 1926<sup>[31]</sup> où il a synthétisé des films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur un substrat en cuivre. Rakhshani et al <sup>[32]</sup> ont effectué une électrodéposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur un substrat conducteur à partir d'une solution de sulfate de cuivre, l'hydroxyde de sodium et l'acide lactique. La largeur de bande optique pour les films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  électrolytiques était de 1.95eV. La température de la solution joue un rôle important dans la taille des grains déposés. Les films obtenus sont photoconducteurs avec résistivités sombres et élevées. Par ailleurs, Rakhshani et Varghese<sup>[33]</sup> ont déposé des films minces (0.05 mm) d'oxyde cuivreux en mode galvanostatique sur des substrats en acier inoxydable en milieu lactique à 60°C. L'analyse de leurs résultats a montrée que les films déposés à 60 °C étaient composés uniquement de grains de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et préférentiellement orientés selon les plans (100) parallèles à la surface du substrat. Une largeur de bande optique de 1.9 à 1.95eV.

Mukhopadhyay et al <sup>[34]</sup> ont élaboré des films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en mode galvanostatique sur un substrat de cuivre en milieu lactique pour différentes températures. La caractérisation par DRX des films obtenus a indiqué une orientation (200) préférée du film  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposé. Sur le plan cinétique, la température ne semble pas jouer un rôle prépondérant. La conductivité électrique des films  $\text{Cu}_2\text{O}$  varie de manière exponentielle avec la température dans la gamme 145-300°C avec une énergie d'activation associée de 0,79eV.

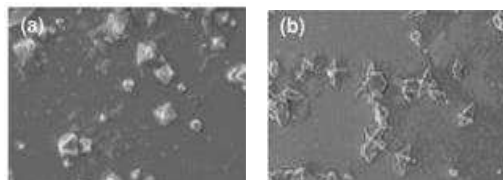
Golden et al. <sup>[35]</sup> ont trouvé que la réflexion et la transmission des films d'oxyde cuivreux électrodéposés donnent directement un band-gap de 2,1 eV. De plus, ces auteurs trouvent que le courant de dépôt est limité par une barrière de Schottky qui se forme entre le  $\text{Cu}_2\text{O}$  et la solution de dépôt. Dans la même année, Siripala et al <sup>[36]</sup> ont déposés des films d'oxyde cuivreux sur ITO en milieu acétate. Les résultats obtenus révèlent des films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  polycristallin avec des tailles de grains de l'ordre de 12  $\mu\text{m}$  et une structure cristalline apparente, cubique simple.

Zhou et Switzer <sup>[37]</sup> ont déposés des films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur des disques en acier inoxydable en milieu lactique, en fonction du pH à 60°C. Les résultats indiquent que l'orientation et la forme de cristal préféré des films  $\text{Cu}_2\text{O}$  change avec le pH du bain et le potentiel appliqué.

Daltin et al <sup>[38]</sup> ont élaboré, en milieu aqueux contenant des lactates, des nanofils de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de diamètre uniforme d'environ 100 nm et une longueur de 16 $\mu\text{m}$ . Dans la même année Tang et al <sup>[39]</sup> ont obtenus des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur des films de  $\text{TiO}_2$  enrobés sur des conducteurs optiquement transparents (TCO) en milieu acétate. Les auteurs ont conclu que le pH et la température du bain influencent fortement la composition et la microstructure des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Les auteurs ont constaté que les films déposés à pH = 4 contiennent, pour la plupart, du Cu métallique et seulement un peu de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Entre pH 4 à 5,5 les films déposés sont un composite de Cu et  $\text{Cu}_2\text{O}$ , alors qu'ils ont obtenus des films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  purs pour un pH compris entre 5,5 et 6.

En milieu acétate, un dépôt potentiostatique de couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et du Cu est réalisé en fonction du potentiel <sup>[40]</sup>. Les résultats exposés révèlent que seulement la phase polycristalline de  $\text{Cu}_2\text{O}$  peut être déposée entre 0 et -300mV/SCE. En outre, un codépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et Cu commence à -400mV/SCE) et à partir de -700mV/SCE. Des films minces monophasés de Cu sont produits et des films minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  polycristallin monophasé avec des grains cubiques de 1-2  $\mu\text{m}$  peut être possible à -200mV/SCE.

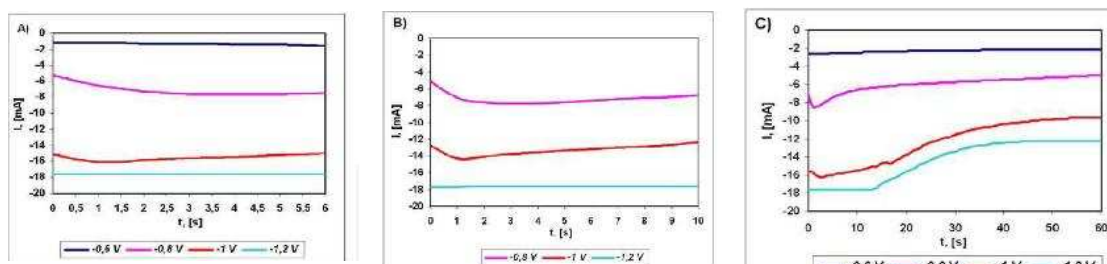
L'influence du pH du bain d'électrolyse sur l'orientation du grain et la forme des cristallites de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposé sur Sn dopé a été examinée par Wang et al <sup>[41]</sup>. Les auteurs ont constaté que trois orientations, prédominant : (100), (110) et (111), et le pH du bain est passée de 7,5 à 12). Hu et al <sup>[42]</sup> : ont élaboré des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur l'ITO en utilisant comme anode une feuille de cuivre. Cette étude révèle, qu'en milieu acide, la microstructure des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  passe d'une forme granulaire à une forme cubique avec l'augmentation des densités de courant. En milieu alcalin, en revanche, la microstructure des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a une forme pyramide typique façonnée. Les mécanismes d'électrocristallisation sont considérés comme étant liés aux taux de nucléation, la croissance de germe, et la croissance des cristaux. Pour étudier la phase initiale de nucléation et la croissance de germe, différentes densités de courant pour un temps de dépôt constant sont appliqués. La figure I.5 montre que la taille relativement importante de la grappe et un nombre relativement faible de sites de nucléation ont été obtenus sous une densité de courant de 1  $\text{mA cm}^{-2}$ . À une densité de courant élevée de 5  $\text{mA.cm}^{-2}$ , plus de sites de nucléation et une petite taille de grappe ont été obtenus.



**Figure I. 5 Image MEB des films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenus à différent courant de dépôt.**

Ainsi, Bugarinovic et al <sup>[43]</sup> ont étudié le dépôt électrochimique de couches minces d'oxyde cuivreux déposé sur trois substrats différents (acier inoxydable, platine et cuivre) par voltammétrie cyclique. Les résultats obtenus indiquent que la composition du substrat affecte fortement les réactions électrochimiques. La réaction avec le taux de dépôt le plus élevé se produit sur une surface de cuivre, tandis que le taux le plus bas était obtenu sur l'électrode de platine. Ces mêmes auteurs ont déposé du  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur un substrat en titane pour différents potentiels (-0,6 V, -0,8 V, -1,0 V et 1,2 V) par rapport à SCE pour des durées d'électrolyse de 6, 10 et 60 secondes (Figure 1.7). Pour un temps d'électrolyse de 6 secondes (Figure I.7 A), les courants obtenus dépendent des potentiels appliqués. Ainsi, on note 1 mA pour -0,6 V/SCE, tandis que la valeur la plus élevée, 17,9 mA, est observée à -1,2V/SCE. Lorsque la durée de l'électrodéposition est de 10 s (Figure I.7 B), les transitoires de courant présentent les même allures que pour 6 secondes. Pour une durée de 60 secondes (Figure I.7C), les courants enregistrés à des potentiels plus élevés (-1,0 V et -1,2 V/SCE)

diminuent après environ 15 s et se stabilisent après environ 40s à une valeur inférieure de près de 80% des précédents. Les épaisseurs maximales théoriques du film de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pour chaque potentiel appliqué et toutes les durées de traitement ont été calculées. La plus basse épaisseur est de 7 nm et est obtenue pour 6s avec un potentiel de -0,6 V/SCE.



**Figure I.6 Transitoires de courant de dépôts à différents potentiels**

Wenyan Zhao et al <sup>[44]</sup> ont étudié l'électrodéposition, en milieu sulfate, de film  $\text{Cu}_2\text{O}$  et ses propriétés photoélectriques. Ainsi, en présence de NaCl, les résultats indiquent que la taille et la morphologie des branches dendritiques peuvent être obtenues facilement par une alternance du temps et de potentiel de dépôt ainsi que la température de la solution. De plus, la présence de NaCl est importante pour obtenir un film de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec une morphologie cubique. La forme dendritique des films  $\text{Cu}_2\text{O}$  peut adsorber plusieurs photons comme elle joue un rôle important dans les propriétés photo électrochimiques sous irradiation uv.

Wei Zhai et al <sup>[45]</sup> ont étudié l'activité catalytique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans la photodégradation du p-nitrophénol. Ces auteurs mettent en évidence l'effet de cet oxyde sur la photodégradation de p-nitrophénol en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$

A la lumière des résultats rapportés ci-dessus, on voit clairement que la technique d'élaboration par voie électrochimique a attiré l'attention de plusieurs chercheurs pour la préparation des différentes couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Les films semi conducteurs d'oxyde cuivreux ont un intérêt considérable dans les applications photoélectriques ainsi que catalytique en raison de son gap et son grand coefficient d'absorption optique.

## II. Jonction semi conducteur/électrolyte

### II.1 Généralité sur les semi conducteurs

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

- **Semi conducteur intrinsèque**

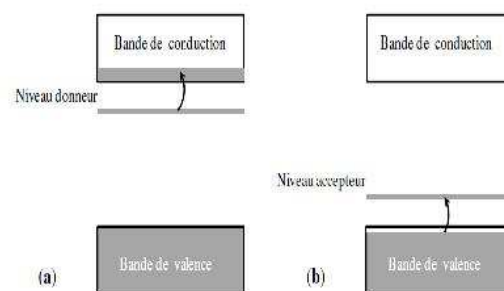
Un semi conducteur intrinsèque est un matériau pur et ne possède aucun défaut cristallin. La transition des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction est rendue possible uniquement par activation thermique. Le niveau de Fermi se situe entre la bande de valence et de la bande de conduction 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 dope un semi conducteur avec des impuretés convenablement choisies, on modifie de façon remarquable les propriétés de conductivité. Si par exemple on ajoute dans un cristal de silicium un atome de bore pour  $10^5$  atomes de silicium, on multiplie sa conductivité par 100.

**Le dopage de type p** est assuré par l'introduction de défauts de type accepteur dans la structure du matériau (lacunes, atomes de valence inférieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de valence.

**Le dopage de type n** est assuré par l'introduction de défauts de type donneur dans la structure du matériau (lacune, atomes de valence supérieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de conduction comme il est montré dans la figure II.1



**Figure I.7 Représentation schématique des niveaux de bande d'un semi conducteur de type n (a) et de type p (b)**

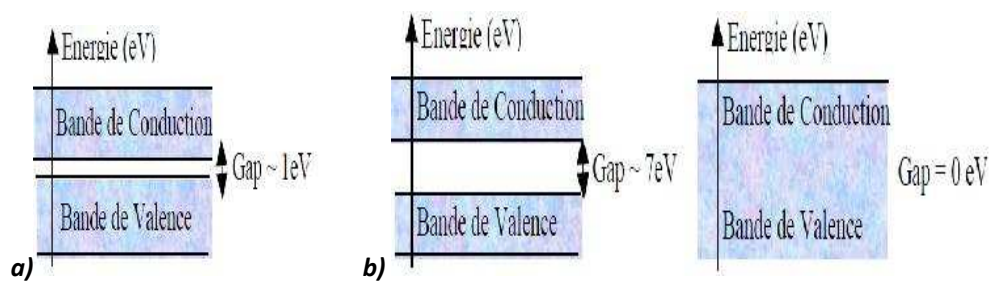
## II.2 Bandes d'énergie dans un semi conducteur

La théorie des bandes donne une description du comportement de la population totale des électrons d'un monocristal, considéré comme parfait et infini dans toutes les directions, sans chercher de quel atome ils sont issus. Les valeurs d'énergie que peuvent prendre ces électrons, forment un ensemble continu de bandes permises, séparées les unes des autres par des bandes interdites <sup>[46]</sup>. La figure II.3 présente les diagrammes de bandes relatives à un conducteur, un isolant et un semi-conducteur.

**La bande de valence (BV)** dans laquelle se trouvent les électrons de la couche périphérique des atomes (les électrons qui participent aux liaisons de valence du solide).

**La bande de conduction (BC)** qui se situe au dessus de la bande de valence dans laquelle se trouve les électrons qui participent à la conduction électrique.

**La bande interdite (gap)** sépare les deux bandes ; elle est habituellement de l'ordre de quelque eV.



**Figure I.8 Diagramme de bande d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant : a) semi conducteur ; b) isolant ; c) conducteur**

## II.3 Structure énergétique des solides

Les approximations de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock permettent de considérer que l'équation décrivant le comportement des électrons d'un solide peut se réduire à un système d'équations se rapportant à un seul électron soumis à un champ résultant de la présence des noyaux et de tous les autres électrons du système. Dans le cas d'un solide cristallin (réseau périodique) ce champ est périodique. L'énergie  $E$  de l'électron, obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger, est exprimée le plus souvent sous la forme d'une fonction du vecteur d'onde  $k$  ; on peut montrer que cette fonction est périodique <sup>[47]</sup>.

$$E = E(\vec{k})$$

### II.3.1 Semi conducteur cristallin et semi conducteur amorphe

Les semi conducteurs cristallins sont des solides qui possèdent la propriété de périodicité dans l'espace; c'est-à-dire qu'ils possèdent un réseau cristallin invariant par translation. Contrairement aux semi conducteurs amorphes qui ne possèdent pas la propriété de périodicité dans l'espace. On trouve généralement ce type de semi conducteurs dans les films passifs formés thermiquement sur les matériaux à cause de la présence de défauts structuraux développés lors de la croissance de l'oxyde. La Figure I.9 montre le passage de l'état cristallin à l'état amorphe. L'état cristallin est caractérisé par des bandes de conduction et de valence bien marquées et séparées par une bande interdite pouvant contenir des états discrets en faible nombre, associés aux impuretés du matériau. En revanche, l'état amorphe est caractérisé par une densité d'états qui chute quasi-exponentiellement avec l'énergie aux extrémités des bandes de valence et de conduction <sup>[48]</sup>

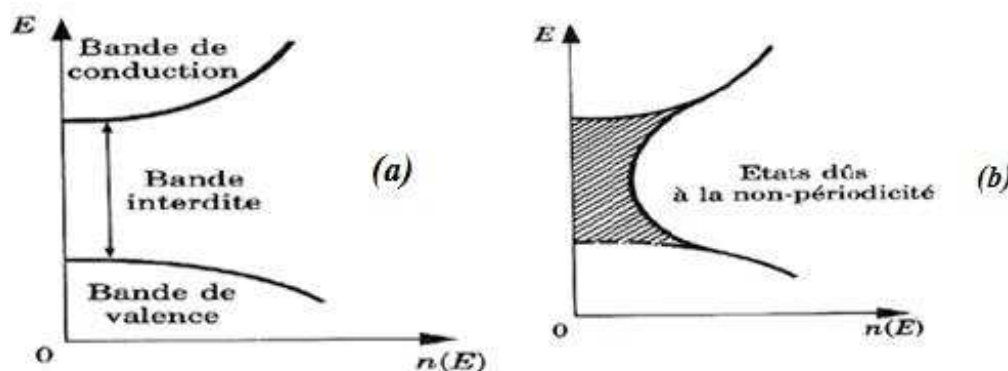


Figure I.9 Densité d'état d'un semi-conducteur a) cristallin ; b) amorphe de même nature chimique.

### II.4 L'interface semi conducteur/électrolyte

L'électrode métallique est considérée, suivant les conditions de polarisation comme une source parfaite d'électrons, si bien que la charge superficielle de l'électrode se trouve confinée dans une épaisseur beaucoup plus petite que l'épaisseur de la couche d'Helmholtz (Figure I.10). La différence de potentiel interfaciale s'établit presque exclusivement dans la double couche électrochimique. Pour un semi conducteur, en revanche, le nombre de porteurs de charges est beaucoup plus faible et la charge au sein du matériau se répartit sur une épaisseur non négligeable: la **région de charge d'espace**. La quasi-totalité de la différence de potentiel s'établit à la fois dans l'électrode. Comme pour la double couche électrochimique, la région de charge d'espace est assimilable à une capacité que l'on nomme capacité de charge d'espace.

## II.5 Interface métal/solution

L'introduction d'un métal dans une solution perturbe les arrangements des molécules d'eau et des ions. Ceci provoque, aux environs de l'interface métal/solution, une rupture de symétrie dans le liquide où la neutralité électrique ne peut plus être respectée. En conséquence, l'interface doit être chargée du côté de l'électrolyte, ce qui impose l'apparition des charges électriques superficielles dans le métal, égal et opposé à celle de l'électrolyte<sup>[49, 50]</sup>

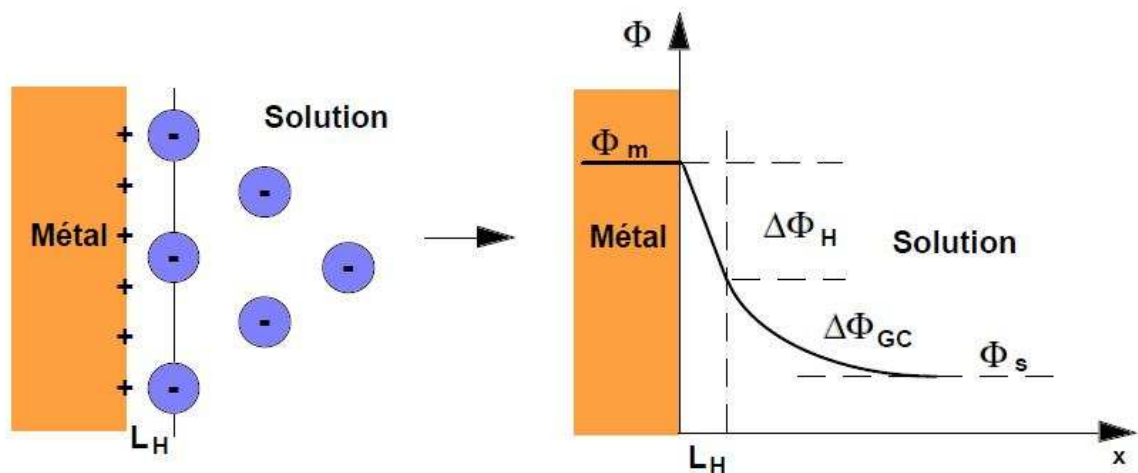
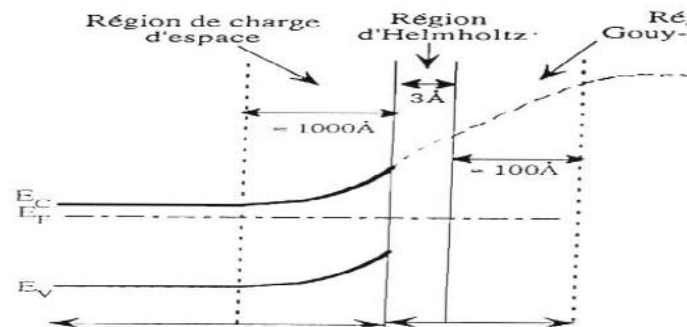


Figure I.10 Représentation schématisée de l'interface métal/solution.

## II.6 Description de l'interface semi conducteur/électrolyte

Lors du contact d'un semi conducteur avec un électrolyte, le système évolue vers une situation d'équilibre définie par l'égalisation des niveaux de Fermi des deux phases. Cela provoque un transfert d'électron dont le sens est conditionné par la position relative des niveaux de Fermi de chaque phase par rapport au vide. La conséquence de ce transfert est la séparation des charges de signe contraire et l'apparition de couche ou zone de charge de part et d'autre de l'interface. Un tel phénomène suppose une absence totale d'adsorption de charges (ions de la solution) à la surface du semi conducteur. On distingue deux type de zones<sup>[51-53]</sup> situées du côté de l'électrolyte à savoir la couche d'Helmholtz et la couche de Gouy Chapmann<sup>[47]</sup> et celle située du côté du semi conducteur, c'est-à-dire la région de charge d'espace (Figure I.11)



**Figure I.11 Représentation schématique de l'interface semi-conducteur/électrolyte.**

Pour des solutions concentrées ( $C < 0.1M$ ) la contribution de la couche de Gouy-Chapman peut être négligée [54-56]. La couche d'Helmholtz est constituée de deux régions chargées différemment (polarité opposés) et séparées par une distance  $d_H$  de l'ordre de grandeur d'un diamètre moléculaire (3 à 5 Å). Une telle structure peut être assimilée à un condensateur plan représenté une capacité  $C_H$  indépendante du potentiel [57-58] :

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_H}{d_H}$$

Où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_H$  sont respectivement les constantes diélectrique du vide et de la couche d'Helmholtz. Quant à la zone de charge d'espace. Sa nature dépend du sens de transfert des électrons et par les énergies des niveaux de Fermi des deux phases. Trois situation peuvent être envisagées :

**a)  $E_{Fsc} < E_{Félec}$**

Le niveau de Fermi de l'électrolyte étant situé plus bas que celui du semi-conducteur, le transfert d'électrons se fera du semi-conducteur vers l'électrolyte. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les ions donneurs  $N_{d+}$  ne sont plus compensés par des charges négatives contrairement à la situation d'équilibre électronique existant dans la région neutre du semi conducteur. Il apparaît donc au voisinage de la surface une zone de charge d'espace positive appelée zone de déplétion ou d'appauvrissement. L'ancrage des bords de bandes au niveau de la surface provoque une courbure des bandes vers le haut due au fait que la distance bande de conduction-niveau de Fermi est plus grande au voisinage de l'interface que dans la région neutre du semi conducteur (Figure I.12 a1). Pour un semi conducteur de type p, le transfert d'électrons provoque une accumulation de charge positive au voisinage de la surface, l'apparition d'une zone de charge d'espace positive très peu étalée appelée zone d'accumulation. Là aussi, cette zone de charge d'espace accompagnée d'une courbure des bandes vers le haut (Figure I.12 a2). Dans ces conditions, le niveau de Fermi n'est plus

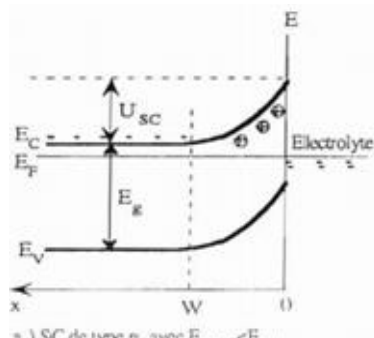
strictement dans la bande interdite mais traverse la bande de valence laquelle est enrichie en porteurs majoritaire. Autrement dit, le semi-conducteur est alors dans une situation de dégénérescence.

**b)  $E_{FSC} > E_{Félec}$**

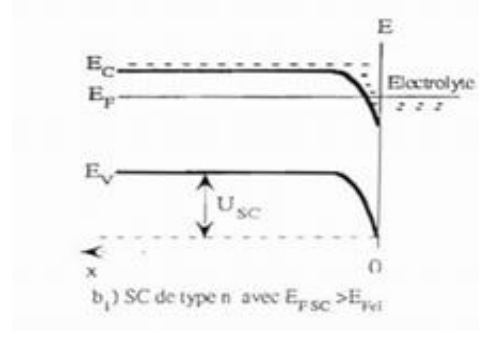
Le transfert d'électrons se fait dans ce cas de l'électrolyte vers le semi conducteur. Pour un semi conducteur de type n ce transfert provoque une accumulation de charges négatives au voisinage de la surface d'où une zone de charge d'espace négative très peu étalée et une courbure des bandes vers le bas (Figure I.12 b<sub>1</sub>). Dans ce cas ,le niveau de Fermi traverse la bande de conduction et le semi conducteur se trouve en situation de dégénérescence. Le semi conducteur de type p se trouve dans une situation de déplétion due au fait que les électrons qui proviennent de l'électrolyte se recombinaient avec les trous. Une zone de déplétion chargée négativement (Figure I.12 b<sub>2</sub>) est alors créée par les charges négatives Na<sup>-</sup> qui ne sont plus compensées par les trous ; la courbure des bandes est orientée vers le bas (Figure I.12).

**c)  $E_{FSC} = E_{Félec}$**

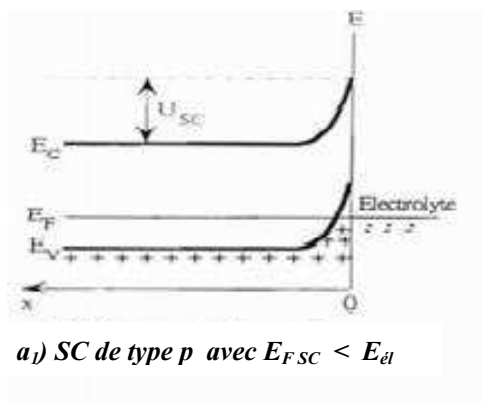
L'égalisation des niveaux de Fermi provoque un équilibre thermodynamique du système sans le transfert d'électrons, c'est à dire sans création de zone de charge d'espace quel que soit le type de semiconductivité. Le semi conducteur se trouve en situation de bande plate (pas de courbure).



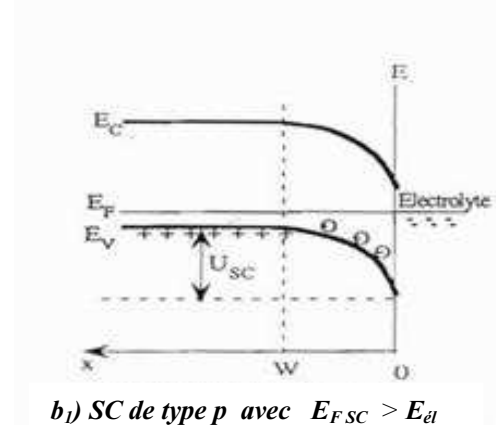
a<sub>1</sub>) SC de type n avec  $E_{FSC} < E_{el}$



b<sub>1</sub>) SC de type n avec  $E_{FSC} > E_{el}$



a<sub>2</sub>) SC de type p avec  $E_{FSC} < E_{el}$



b<sub>2</sub>) SC de type p avec  $E_{FSC} > E_{el}$

**Figure I.12 Représentation schématique de la courbure de bandes lors d'un contact semi conducteur/électrolyte**

## **II.7 L'interface semi conducteur/électrolyte sous éclairement**

### **II.7.1 Le concept général de la photo électrochimie**

Les premières observations de l'effet photoélectrochimique remontent aux travaux de Becquerel en 1839<sup>[59]</sup> qui a montré l'existence d'un courant additionnel aux bornes d'électrode métallique éclairées. Ce phénomène n'a pu être correctement interprété qu'en 1955 grâce aux travaux de Brattain et Garret <sup>[60]</sup>. Il noter que la photo électrochimie est un cas particulier du phénomène général de l'interface d'une onde lumineuse avec la matière où la nature corpusculaire d'un rayonnement joue le rôle essentiel. En effet, l'énergie d'un rayonnement caractérisé par une longueur d'onde  $\lambda$  est concentrée dans certaine régions se propageant comme des particules appelées des photons d'énergie  $E$  définie par :

$$E(eV) = \frac{h\nu}{\lambda} = \frac{1.240}{\lambda(A^\circ)}$$

où :

$h$  : est la constante de Planck

$\nu$  : la fréquence

$C$  : la célérité de la lumière.

Par sa nature quantique, l'interaction onde-matière se manifeste selon les processus d'absorption ou d'émission. L'absorption est caractérisée par le saut des électrons vers des niveaux d'énergie quantiques plus élevés que le niveau fondamental. Quand un élément passe d'un état occupé de la bande de valence vers un état libre de la bande de conduction, l'absorption est dite fondamentale et elle ne se produit que si l'énergie du rayonnement est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite ( $h\nu > E_g$ ). L'émission concerne la chute d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de la bande de valence en émettant un photon.

En électrochimie, l'éclairement d'une électrode solide en contact avec un électrolyte provoque une modification importante du comportement de l'interface. De nouvelles informations peuvent être obtenues lesquelles jointes aux paramètres mesurés en situation de non éclairement (obscurité) permette une meilleure connaissance du comportement de l'interface électrode/électrolyte ainsi que la nature des processus réactionnels. Notons que certaines expériences en photo électrochimie sont souvent engagées non pas pour l'étude des interfaces mais pour des applications pratiques telles que la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique et chimique (effet photovoltaïque).

Dans le cas d'une électrode semi conductrice, l'éclairement provoque une photoconduction englobant plusieurs processus élémentaires.

- Création de nouveaux porteurs par rapport à l'obscurité suivant la réaction:



- Drainage des porteurs majoritaires et minoritaires respectivement vers le cœur et la surface du semi conducteur. Cette séparation est due au champ électrique régnant dans la zone de charge d'espace.
- Réaction des porteurs minoritaires avec les espèces en solution.

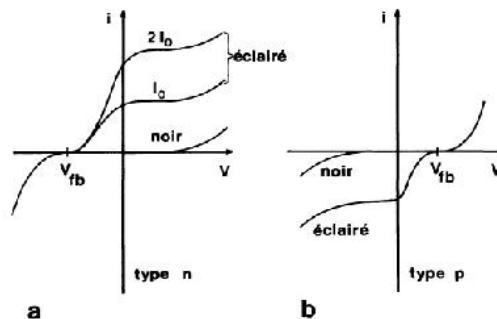
Lorsqu'on éclaire la surface d'un semi conducteur avec une lumière d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, les photons sont absorbés en créant une paire électron-trou qui se sépare sous l'effet du champ électrique

existant dans la zone de charge d'espace. Cela se traduit par l'apparition de charge d'espace et par l'apparition d'un potentiel  $\Delta V_{ph}$  qui a pour effet de diminuer la courbure des bandes à la surface du semi conducteur.

Si l'électrode semi conductrice est reliée à une contre électrode par un circuit extérieur, un photo courant peut alors circuler dans ce circuit à la condition que les porteurs minoritaires arrivant à la surface du semi conducteur passent en solution par l'intermédiaire d'une réaction électrochimique avec les ions présents dans l'électrolyte.

La forme générale de la caractéristique intensité-potentiel d'une jonction semi-conducteur/électrolyte est donnée par la Figure I.13. Dans l'obscurité, la jonction agit comme une diode (laisse passer le courant électrique dans un sens et le bloquer dans l'autre sens); le courant dû aux porteurs majoritaires (courant cathodique) pour un semi-conducteur de type n (figure I.13a) et anodique pour celui de type p (figure I.13.b) est analogue à celui d'une électrode métallique, tandis que le courant des porteurs minoritaires est quasiment nul. Remarquons, toutefois qu'à forte polarisation inverse (anodique pour le type n et cathodique pour le type p) il y a apparition d'un courant qui peut être dû soit à l'effet tunnel des porteurs majoritaires, soit à un phénomène d'avalanche.

Lorsque l'électrode est éclairée avec une énergie plus grande que  $E_g$ , on observe un courant en polarisation inverse, qui commence à un potentiel voisin du potentiel de bande plate qui atteint ensuite une valeur de saturation. Un modèle simple, issu de la théorie de Gartner [61, 62] permet d'expliquer l'allure de ces caractéristiques sous illumination.



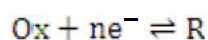
**Figure I.13** Courbes intensité-potentiel d'une jonction semi-conducteur/électrolyte, dans le noir et sous éclairement.

## II.8 Aspects théorique d'électrochimie

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers un conducteur électronique en contact d'un conducteur ionique. Les états d'équilibres d'un système sont appréhendés par une étude thermodynamique. En revanche, la cinétique des réactions interfaciales est analysée à partir de l'étude du transfert électronique [63].

### II.8.1 Potentiel d'électrode à l'équilibre et loi de Nernst

Un système électrochimique est constitué d'un oxydant (Ox) et d'un réducteur (R) et est le siège d'une réaction de transfert d'un ou plusieurs électrons:



Le couple est associé au potentiel de l'équilibre ( $E_{eq}$ ) défini par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}}$$

où  $E_{\text{Ox/R}}^\circ$  représente le potentiel standard du couple Ox/R,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday et  $a_{\text{Ox}}$  et  $a_{\text{R}}$ , les activités des espèces Ox et R.

## II.8.2 Aspects cinétiques

Le transfert électronique est localisé à la surface de l'électrode, à l'interface entre le conducteur électronique (l'électrode) et le conducteur ionique (la solution). La réaction électrochimique ne peut donc avoir lieu que si la substance électroactive est présente à la surface de l'électrode. Une réaction électrochimique globale peut être décomposée (Figure I. 14). Outre le transfert de charge, le transport de matière doit être également considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant (I), le potentiel (E) et les concentrations de Ox et Red en solution.

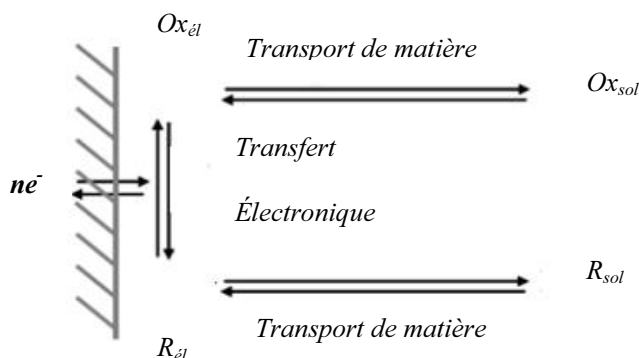


Figure I.14 Différentes étapes d'une réaction électrochimique

### II.8.2.1 Electrocrystallisation

Cette étape concerne l'incorporation des adatoms dans l'édifice cristallin, c'est-à-dire la fixation sur les sites de croissance d'une couche cristalline ( $ad-M \rightleftharpoons M \text{ cristal}$ ). La formation du dépôt métallique fait intervenir deux phénomènes fondamentaux <sup>[64]</sup>. D'une part, les cristaux existants grossissent, par addition de nouveaux atomes du métal, en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis. Ce qui permet de poursuivre la croissance cristalline du cristal initial (croissance). D'autre part, de nouveaux cristaux se forment, à partir de germes produits spontanément sur la surface, indépendamment des autres cristaux préexistants (germination ou nucléation).

Les processus de nucléation et de croissance sont en compétition. Ils dépendent des paramètres chimiques et électrochimiques. Ils influent essentiellement sur la taille des grains, la morphologie et la rugosité des dépôts <sup>[65]</sup>.

Des modèles théoriques ont été proposés pour mettre en évidence le mode de nucléation lors d'un processus d'électrodéposition. La première interprétation de la croissance électrochimique en termes de modèle atomique considérait le substrat comme un monocristal exempt d'imperfections. Cette surface parfaite n'a pas de sites de croissance et la nucléation

est la première étape du processus de dépôt. Ces modèles ont été décrits en 1930 par Erder-Gruz et Volmer <sup>[66,67]</sup>.

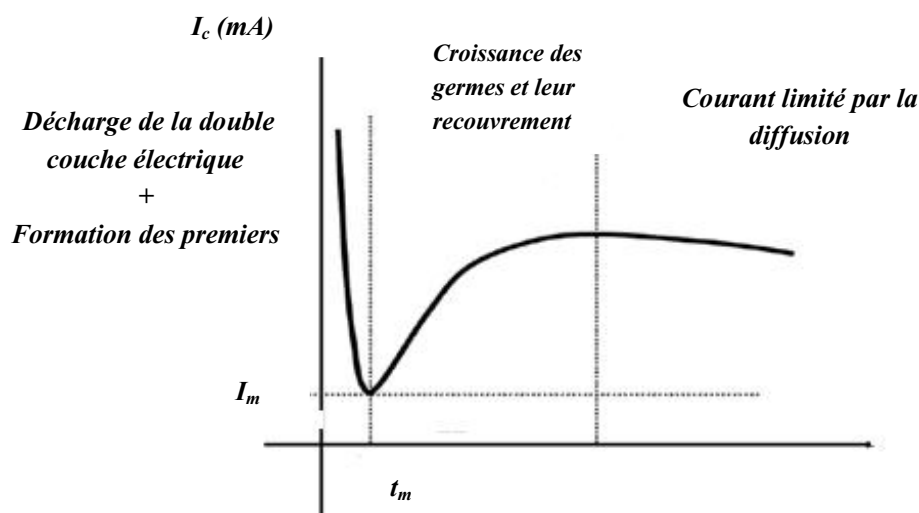
Par la suite, Frank en 1949 a considéré que la surface du substrat est caractérisée par une multitude d'imperfections et de sites de croissance. Ce qui a engendré par la suite un changement majeur dans l'interprétation théorique des processus de dépôt avec la proposition de nouveaux modèles de croissance cristalline.

A titre d'exemple, dans le cas de la croissance d'une multicouche ou l'électrodéposition de couches minces, il existe deux modèles de nucléation : la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D), et pour chaque modèle, on peut distinguer deux type de nucléation.

**La nucléation instantanée** : tous les sites de réaction à la surface de substrat sont activés simultanément et le nombre des nuclei est saturé dès les premiers instants de dépôt.

**La nucléation progressive** : le nombre de nuclei formé à la surface n'est pas saturé et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de l'électrodéposition.

Bewick, Fleischmann et Thirst<sup>[68]</sup> ont montré qu'il est possible de déterminer le type de nucléation intervenant lors du dépôt d'une multicouche grâce aux transitoires de courant (Figure I.15)



**Figure I.15 Allure générale d'une courbe transitoire 'réponse courant-temps' suite à un échelon de potentiel**

On note, Figure I. 15, une chute brutale de la densité de courant qui est associée à la décharge de la double couche électrochimique et à la formation des premiers germes (zone I).

L'augmentation de la densité de courant dans la zone II est la conséquence d'une croissance de premiers germes du dépôt. La croissance des germes ici se fait d'une façon aléatoire. Dans la zone III, la croissance des noyaux n'est plus indépendante. Elle se fait, par conséquent, sur les premiers germes déjà déposés d'où une baisse de la densité de courant. Cette diminution de courant est due à une baisse de la surface active de l'électrode de travail mais également à une baisse de la concentration en espèces électroactives dans la zone interracial.

- La relation de Cottrell donne le courant limite imposé par la diffusion des ions à travers la solution

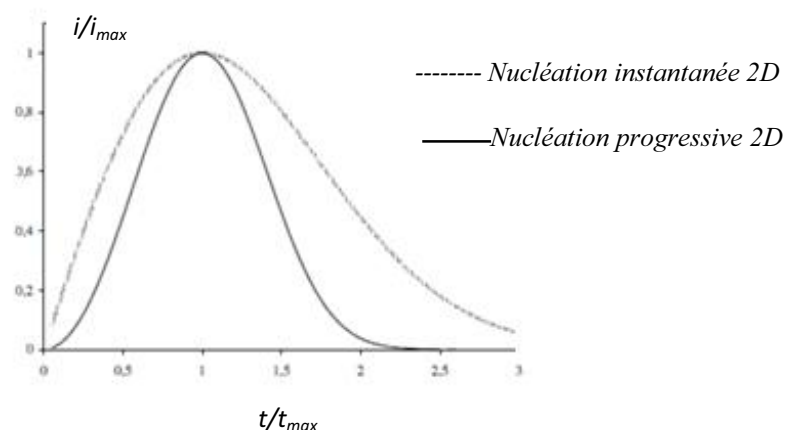
$$I = \frac{nFAD^{1/2}C^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

En ce qui concerne le modèle de la nucléation bidimensionnelle, les relations théoriques entre le courant et le temps sont données par les équations suivantes selon le type de nucléation :

Nucléation instantanée :  $\frac{i}{i_{\max}} = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{\max}}\right) \right]$

Nucléation progressive  $\frac{i}{i_{\max}} = \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{3/2} - 1\right]$

où  $i_{\max}$  est le courant maximum relevé sur la courbe  $i = f(t)$  et  $t_{\max}$ , le temps correspondant à  $i_{\max}$  relevé sur la courbe  $i = f(t)$ . La Figure I.16 présente une illustration des courbes théoriques correspondantes



**Figure I.16** Courbe théorique de nucléation 2D selon les modèles définis Bewicks, Fleischmann et Thirsk <sup>[68]</sup>.

Scharifker et Hills <sup>[69]</sup> développent un modèle pour une nucléation tridimensionnelle. La Figure I.17 présente une illustration des courbes théoriques pour une nucléation 3D.

**Figure.I.17 Courbes théorique de nucléation 3D selon le modèle proposé par Scharifker et Hills<sup>[69]</sup>.**

## Références bibliographiques

- [1] F.Abdo.Thèse De Doctorat Lyon mars 2007
- [2] Pourbaix M., Atlas D'équilibres Electrochimiques Ed. Gauthier-Villars (1975)
- [3] Kear G., Barker B.D. Et Walsh F.C., Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media - A Critical Review, corro. Sci. 46 (2004). 109-35
- [4] Robbiola L. These de Doctorat, Paris 6 (1990).
- [5] Strehblow H.H. et Titze B., Electrochim. Acta, 25(1980) 839-50.
- [6] Hamilton J.C., Farmer J.C. Et Anderson R.J., J. of Electrochem. Soc. 133(1986) 739-45,
- [7] Van Ingelgem Y., Tourwé E., Vereecken J. Et Hubin A., Electrochimica Acta, 53 (2008)7523-30,
- [8] Fitzgerald K.P., Nairn J., Skennerton G. Et Atrens A., corro. Sci. 48 (2006) 2480-509,
- [9] A. Thobor, J.F. Pierson, Mater. Lett. 57 (2003) 3676-3680
- [10] A. Chapelle, thèse de doctorat Toulouse(2012).
- [11] J. Li, J.W. Mayer, , J. Appl. Phys., 705 (1991) 2820-2827
- [12] Y.S. Gong, C. Lee, C.K. Yang, J. Appl. Phys., 77 (1995) 5422-5425.
- [13] A. Chapelle thèse de doctorat Toulouse(2012).
- [14] J. Rocchi, Thèse de doctorat, Lyon (2005).
- [15] A. Chapelle thèse de doctorat Toulouse(2012).
- [16] I .Grozdanov .mater.Lett. 19(1994)281.
- [17] M.Y Shi, T.Yokouchi, S, S.Koyama, T.Goto, Phys.Rev. 856(1997)13066.
- [18] W.Shi, K.Lirq X.Liu, J.Appl.Phys. 815 (1997) 2822.
- [19] R.N.Brsikman, Sol.Energ Mater. Sol. Cells, 27(1992)361.
- [20] L.C.Olsen, .W.Addis, W.Miller, Sol.Cells, T(1982)247.
- [21] Nolan M, Elliott S D, J.Chem. Phys, 8, (2006), 5350–5358
- [22] O. Porat, I. Riess, Solid State Ionics 81 (1995) 29-38.
- [23] G.T. Tunnel, E. Posnjak, C.J. Ksanda, , J. Washington Acad. Sci. 23 (1933) 195-198
- [24] J.I. Langford, D. Louer, J. Appl. Crystallogr. 24 (1991) 149-155
- [25] J. Li, J.W. Mayer, J. Appl. Phys., 705 (1991) 2820-2827
- [26] Y.S. Gong, C. Lee, C.K. Yang, J. Appl. Phys. 77 10 (1995) 5422-5425.
- [27] J. Rocchi, Thèse, Lyon (2005).
- [28] F. Marabelli, G.B. Parravicini, F. Salghetti-Drioli, , Phys. Rev. B 52 (1995) 1433–1436.

- [29] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. Van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, , Phys. Rev. B 38 (1988) 11322–11330.
- [30] F.P. Koffyberg, F.A. Benko, , J. Appl. Phys. 53 (1982) 1173–1177.
- [31] L. O. Grondahl, Science, 64 (1926) 306.
- [32] Rakhshani, A.E.; Al-Jassar, A.A. & Varghese, J. Thin Solid Films, 148 (1987) 191-201
- [33] Rakhshani, A.E. & Varghese, J. Solar energy materials, 15 (1987) 237-248
- [34] Mukhopadhyay, A.K.; Chakraborty, A.K.; Chatterjee, A.P. & Lahiri, S.K. J. Thin Solid Films, 209, (1992), 92-96
- [35] Golden, T.D.; Shumsky, M.G.; Zhou, Y.; Vander Werf, R.A.; Van Leeuwen, R.A. & Switzer, J.A. Chem Of mater., 8 (1996) 2499–2504
- [36] Siripala, W., Perera, L.D.R.D., De Silva, K.T.L.; Jayanetti, J.K.D.S. & Dharmadasa, I.M. (1996). Solar Energy Materials and Solar Cells, 44 (1996) 251–260
- [37] Zhou, Y. & Switzer, J.A. Scripta Materialia, 38 (1998) 1731-1738
- [38] Daltin, A-L.; Addad, A. & Chopart, J-P. J. of Cryst Growth, 282 (2005) 414-420
- [39] Tang, Y.; Chen, Z.; Jia, Z.; Zhang, L. & Li, J. Mater Lett, 59 (2005), 434–438
- [40] Wijesundera, R.P., Hidaka, M., Koga, K., Sakai, M. & Siripala, W. Thin Solid Films, 500 (2006) 241–246
- [41] Wang, L.C.; De Tacconi, N.R.; Chenthamarakshan, C.R.; Rajeshwar, K. & Tao, M. . Thin Solid Films, 515 (2007) 3090–3095.
- [42] Hu, F.; Chan, K.C. & Yue, T.M. Thin Solid Films, 518 (2009) 120–125
- [43] Bugarinović, S.J.; Grekulović, V.J.; Rajčić-Vujasinović, M.M.; Stević, Z.M. & Stanković, Z.D. Hemijska Industrija, 63 (2009) 201-207
- [44] Wenyan Zhao, Wuyou Fu, Haibin Yong, Chuanjin Tian, Minglui Li, Yixing Li, Lina Zhang . Cryst Eng. Comm. 13 (2011) 2871.
- [45] Wei Zhai, Fengqiang Sun, Wei Chen, Zizhao Pan, Lihe Zhang, Shaohua Li, Shuilan Feng, Yiyi Liao, Weishan Li . Appl. Catal. A: general 454 (2013) 59– 65
- [46] M.Chappey « Composant, Semi-Conducteur: réalisation fonctionnement caractéristique », Dunod, 1969.
- [47] D.GASSAMA thèse de doctorat Dakar (2003)
- [48] L.Hamadou, these de doctorat 2007
- [49] W.W.Gartner, Phys.Rev, 84 (1964).116
- [50] J.Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie du minerais aux matériaux, Ed., Dunod, Paris, 2002.

- [51] S. R. Morrison, "Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes", Ch 2, Plenum Press NY and London (1984)
- [52] S. R. Morrison, «The Chemical Physics of surface Plenum Press NY (1977).
- [53] A.J.Bard Et L.R Faulkner," Electrochimie,Principes,Methodes et Applications Ed. Masson, Paris (1983).
- [53] J. O. M. Bockris et A. K. N. Reddy, Dans "Modern Electrochemistry», Plenum Press NY 2 (1 977)
- [54] H.O. Hurwitz. "Propriétés Electriques des interfaces chargées", Ed. Masson Paris (1978)
- [55] J. O. M. Bockris Et A. K. N. Reddy, Dans "Modern Electrochemistry" , Plenum Press N.Y. 2 (1 977).
- [56] H.O. Hurwitz. "Propriétés électriques des interfaces chargées", Ed. Masson Paris (1978)
- [57] H. Gcrischer. Electrochim. Acta. 35 (1990) 1677
- [58] R. Memming, Dans "Comprehensive treatise of electrochemistry", Plenum Press N.Y. 1(1980) 291
- [59] E.Becquerel.C.R. Acad sci. paris 9 (1839) 561.
- [60] W. J .Brattain, C.G.B Garret, Bell. Sys .Techn. J. 35 (1955) 129.
- [61] Butler,M.A., J. Appl. Phys. 48 (1977) 1914.
- [62] Wilson,R.H.,J.Appl.Phys.48 (1977)4292.
- [63] W. Lorenz, Z. *Naturforsch* 9A (1954) 716.
- [64] B. Trémillon, 'Electrochimie analytique et réactions en solution' Ed. Masson (1993) Tome 2
- [65] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. Physik Chem.150A (1930) 201
- [66] T.Erdey-Gruz, M.Volmer, Z.Physik Chem.150A (1930) 201
- [67] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. Physik Chem.157A (1931) 165
- [68] F. C. Frank, Disc. Faraday Soc.5 (1949) 48
- [69] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta 28 (1983)879



Après une description des différents dispositifs de mesure électrochimiques, nous présenterons un aperçu sur les différentes techniques de caractérisations utilisés dans le cadre de cette étude.

## **II.1 Dispositif de mesures électrochimiques**

Le dispositif expérimental utilisé dans le cadre de notre travail pour étudier la cinétique électrochimique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est présenté sur la Figure II.1:

- a) Un Potentiostat/Galvanostat de type Autolab30 de Metrohm,
- b) Une cellule d'électrolyse à trois électrodes de 150mL équipée d'une double paroi permettant de travailler à température contrôlée,
- c) un électromètre permettant de relier la cellule électrochimique au Potentiostat/Galvanostat,
- d) 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 II. 1 Dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques**

Ce type de dispositif permet d'étudier la réactivité des matériaux en traçant la courbe de polarisation qui permet l'accès aux paramètres cinétiques des réactions qui se produisent à la surface de l'électrode de travail.

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

Les différentes mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule d'électrolyse classique à trois électrodes comprenant une électrode de référence, une contre- électrode et une électrode de travail qui constitue le substrat.

### ➤ Electrode de travail

Ce type d'électrode est le siège d'une réaction électrochimique. En effet, lorsqu'il s'agit d'un processus d'électrodéposition de métaux ou d'alliages métalliques, elle constitue la cathode. Elle est généralement constituée de métaux nobles, notamment, l'or, le platine ou le carbone vitreux comme c'est le cas pour les résultats que nous présentons dans le cadre de ce travail.

Il faut noter que nous avons utilisé l'électrode à disque tournant constitué d'un embout en carbone vitreux de 2mm de diamètre (ET) tournant à une vitesse angulaire  $\Omega$  (radians/sec) relié à un système d'asservissement de vitesse de type Controvit de Radiometer Analytical (0 à 6000 tours/min).

L'intérêt d'utiliser l'EDT qui est une méthode hydrodynamique qui assure le transfert convectif des réactifs et des produits de la solution vers l'électrode. Les vitesses de transport de matière vers l'électrode sont plus grandes que celles résultant d'un processus de diffusion naturelle. L'intérêt de l'EDT est que l'état stationnaire est atteint rapidement et les mesures peuvent être réalisées avec précision.

De plus, l'EDT permet de caractériser les processus électrochimiques qui se produisent à la surface. En effet, les équations hydrodynamiques sont résolues de manière rigoureuse, ainsi Levich<sup>[x]</sup> a établi une relation permettant d'exprimer le courant limite de diffusion en fonction de la vitesse de rotation  $\Omega$  (rd.sec<sup>-1</sup>).

### ➤ Electrode de référence

L'électrode de référence est de type Argent/chlorure d'argent Ag/Cl<sup>-</sup>. 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 de celle-ci.

### ➤ Contre électrode

La contre électrode, appelée aussi électrode auxiliaire, utilisée est un fil de platine de 1mm de diamètre et 5 cm de longueur. C'est une électrode inerte ; elle constitue l'anode de la cellule d'électrolyse. Elle assure le passage du courant dans le circuit, permet sa mesure.

### ➤ L'électrolyte

Le bain d'électrolyse est constitué d'acétate de cuivre 0.1 mol. L<sup>-1</sup> + l'acétate de sodium 0.1 mol. L<sup>-1</sup>. Le pH du milieu est de 5.9

## II. 2 Mesures électrochimiques

### II. 2.1 Voltammétrie cyclique

L'une des techniques électrochimiques la plus utilisée et la plus universelle est de loin la voltammétrie cyclique. Elle peut servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes réactionnels ou comme technique analytique <sup>[1]</sup> La voltampérométrie cyclique a été d'abord mise en œuvre par Randles en 1948 <sup>[2]</sup> à la suite des expériences de Matheson et Nichols <sup>[3]</sup>. Davis et Seaborn <sup>[4]</sup> ont ensuite développé la technique dont les principes ont été énoncés par Sevcik <sup>[5]</sup>, Berzins et Delahay <sup>[6,7]</sup>

Dans son principe, la voltammétrie cyclique (CV), est une méthode électrochimique efficace pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative. L'intensité de courant qui en résulte est mesurée.

Le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique à vitesse constante (répétitif avec une vitesse (0.1v à plusieurs volts). Après un balayage en direction anodique (processus d'oxydation); on inverse le sens de la variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiels cathodiques (processus de réduction).

La Figure (II.2) présente (1) une courbe typique d'un processus réversible (système rapide), observé par voltammétrie cyclique ainsi que la rampe linéaire de potentiel imposée (2).

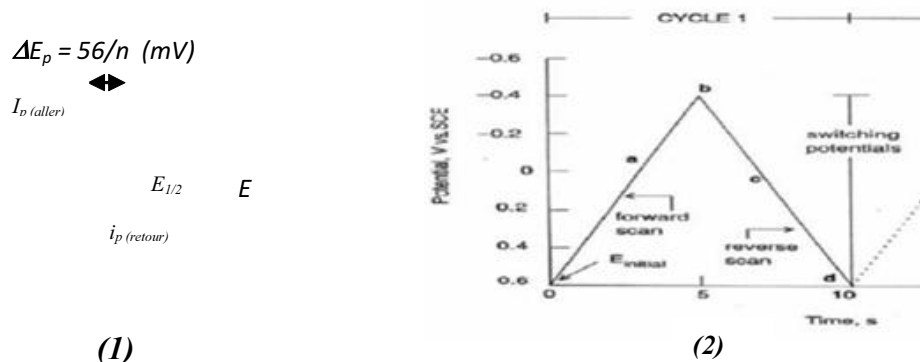


Figure II.2 (1) voltammogramme d'un système réversible  
(2) une rampe linéaire de potentiel imposée

Dans le cas d'une oxydation par exemple, on a :

pour le balayage aller :  $E t = E i + v t$

et pour le balayage retour :  $E t = E f - v t$

Les paramètres caractéristiques d'une expérience voltammétrique sont la vitesse de balayage Et le potentiel de circuit ouvert ou d'équilibre (Ei) de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte.

## II.2.2 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique de mesure électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, lorsqu'on impose un potentiel à l'électrode de travail. Ce mode est appelé «un mode potentiostatique».

En chronoampérométrie l'application d'une marche de potentiel permet d'étudier la germination et la croissance des métaux. Des modèles théoriques permettent de confronter les courbes  $i(t)$  expérimentales obtenues avec des courbes théoriques. Ce qui permet de préciser les modes de germination-croissance sur la surface de l'électrode de travail (Figure II. 3).



Figure II.3 Principe des méthodes électrochimiques

## II.3. Techniques de caractérisation

### II.3.1 La diffraction de rayons X (DRX)

Le principe de la diffraction des rayons X (DRX) repose sur la diffusion cohérente d'un rayonnement X par un réseau cristallin. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont définies par la loi de Bragg :

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

où  $d_{hkl}$  représente la distance inter réticulaire (c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallins (hkl)),  $\theta$  est l'angle entre la direction incidente des rayons X et la famille de plan (hkl),  $n$  est l'ordre de diffraction tandis que  $\lambda$  représente la longueur d'onde des rayons X incidents.

La diffraction des rayons X permet l'identification des structures cristallines présentes dans un matériau, les orientations préférentielles des cristaux, la taille des cristallites, la présence éventuelle de micro-contraintes.

**Figure II.4 Principe de fonctionnement d'un diffractomètre.**

### **II.3.2 Microscopie électronique à balayage**

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développée par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais la microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès des techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

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 à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon <sup>[8]</sup>.

L'image MEB est une image reconstituée: une sonde (source d'électrons), le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image (cartographie de l'intensité de ce signal).

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  $200 \text{ \AA}$ ). Des bobines de déflexion permettent de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde.

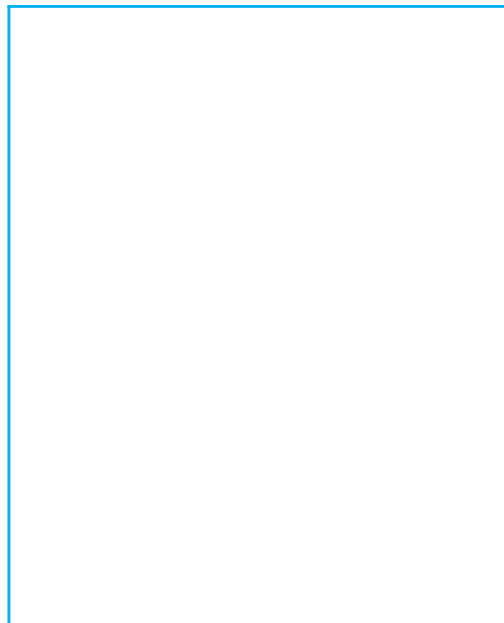
➤ **Le détecteur d'électrons secondaires**

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.



**Figure II.5 Principe de fonctionnement d'un MEB <sup>[9]</sup>.**

### **II.3.3 Spectroscopie UV-Visible**

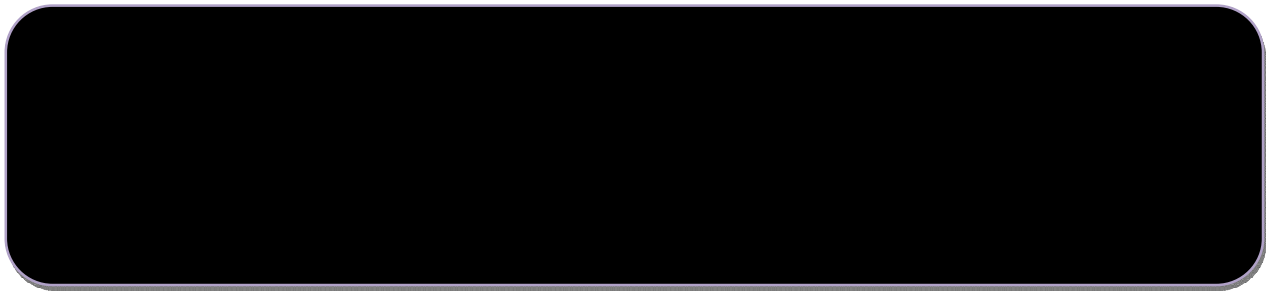
La spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet et du visible couvre le domaine spectral allant du proche ultraviolet au visible. Cependant la plupart des spectromètres commerciaux couvrent le domaine allant de 185 à 900 nm et certains peuvent aller jusqu'à 1100 nm. La limite inférieure ( $\lambda < 190\text{nm}$ ) de ces appareils dépend de la nature des matériaux opaque et de l'atmosphère (l'air) qui deviennent opaques en dessous de 190 nm. Pour gagner 10 à 20nm vers les courtes longueurs d'onde, les spectres doivent être obtenus sous vide d'air ce qui impose un appareillage complexe.

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 réfléchiée et dispersée est ensuite collectée par un accessoire qui la dirige vers un détecteur.

## Référence bibliographique

- [1] Bard J. A., Faulkner R. L., « Electrochimie-Principes, Méthodes et Applications Ed Masson Paris, 1983.
- [2] Randles J. E. B., A cathode ray polarograph. Part II.-The current-voltage curves. Transactions of the Faraday Society, 44 (1948). 327-338.
- [3] Matheson L. A., Nichols N., Transactions of the Electrochemical Society, 73 (1938). 193-210.
- [4] Davis H. H., Seaborn J. E., An improved Randles-type cathode-ray polarograph. Electronic Engineering, 25 (1953) 314-319.
- [5] Sevcik A., C .zechoslovak; Chem Comm, 13 (1948) 349-377.
- [6] Berzins T., Delahay P., J. of the American Chemical Society, 75 (1953). 555-559
- [7] Delahay P., J. of the American Chemical Society, 75 (1953). 1190-1196
- [8] J. Faerber, Rapport, institut de physique chimie des matériaux de Strasbourg, 2.
- [9] Paqueton H. J. R., Microscopie électronique à balayage (Principe et équipement). Techniques de l'ingénieur,( 2006). 865





### III.1 Introduction

Il s'agit pour nous de préparer des films minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  par voie électrochimique pour ensuite les appliquer à l'environnement, notamment pour la dégradation des molécules organiques, contenues, par exemple, dans les rejets industriels et /ou domestiques. L'élaboration électrochimique de couches minces de passe par la compréhension du processus électrochimique qui se produit à la surface de l'électrode indicatrice (électrode de travail). Pour ce faire, après la mise au point du bain d'électrolyse ; nous avons utilisé la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

### III. 2 Choix du bain électrolytique

La composition du bain d'électrolyse joue un rôle important dans l'élaboration électrochimique de métaux et d'alliages. En effet, à la lumière de l'état des connaissances présenté dans le premier chapitre, plusieurs bains ont été utilisés pour l'électrodéposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  tels que : le bain de sulfate, nitrate, lactate et acétate. En ce qui concerne la présente étude, nous avons choisi le bain acétate dont la composition est reportée dans le Tableau III. 1 pour l'élaboration de nos couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

|                                                          | concentration             | pH  |
|----------------------------------------------------------|---------------------------|-----|
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}, \text{H}_2\text{O}$ | $0.1 \text{ mol. L}^{-1}$ | 5.9 |
| $\text{CH}_3\text{COONa}, 3\text{H}_2\text{O}$           | $0.1 \text{ mol. L}^{-1}$ | /   |

**Tableau III.1 Composition du bain.**

### III. 3 Choix et préparation du substrat

L'étude des matériaux sous forme de couches minces nécessite des substrats ayant le meilleur état de surface possible et donc le plus proche possible d'un poli-optique. Les substrats ont été choisis en fonction de la caractérisation envisagée.

Dans notre étude, nous avons travaillé sur un substrat en carbone vitreux de  $0.2 \text{ cm}^2$  de surface. C'est l'embout d'une électrode à disque tournant (EDT).

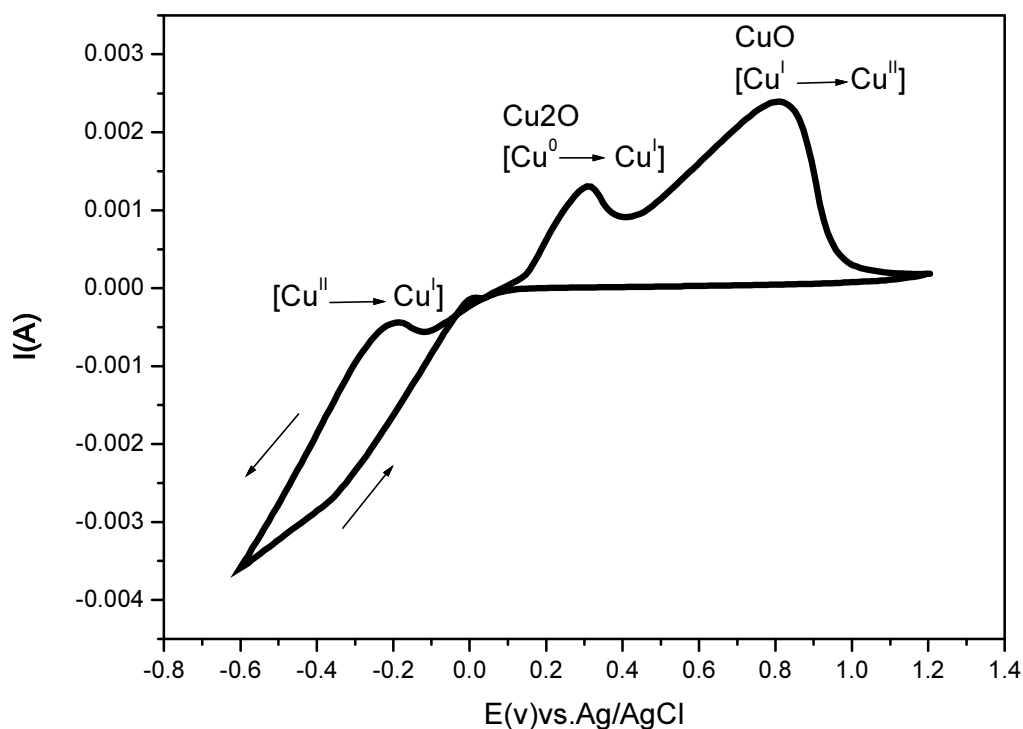
#### ➤ Préparation du substrat

Avant chaque utilisation l'embout est poli mécaniquement sur un feutre avec la pâte diamantée  $0.05 \mu\text{m}$ . Ensuite, il est nettoyé dans un bain d'éthanol soumis aux ultrasons pour éliminer toutes traces d'impuretés dues au polissage. Enfin, l'embout est rincé soigneusement à l'eau distillée.

### III. 4 Analyse électrochimique

#### III. 4. 1 Voltammétrie cyclique

La Figure III. 1 présente un voltammogramme cyclique obtenu sur l'électrode en carbone vitreux dans la solution de  $0.1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  et  $0.1\text{mol.L}^{-1}$  de  $(\text{CH}_3\text{COONa})$  à température ambiante et  $\text{pH}=5.9$ . Le voltammogramme est enregistré avec une vitesse de balayage vers des potentiels cathodiques puis vers des potentiels anodiques de  $5\text{mv/sec}$ . On observe l'apparition d'un pic cathodique à  $-0.2\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  qui est associé à la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^+$ . Au balayage retour, vers des potentiels anodiques, deux pics apparaissent à  $+0.3\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  et  $+0.8\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  respectivement. Le premier pic correspond à la formation de la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et le second à la formation de la couche de  $\text{CuO}$ .



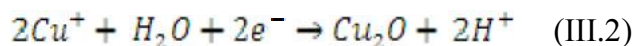
**Figure III. 1 Voltammogramme cyclique de l'oxydoréduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans un bain acétate ( $v_b = 5\text{mv/sec}$ ).**

- **Le mécanisme possible de la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$**

L'électrodéposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se produit en deux étapes. Tout d'abord, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est réduit en ion  $\text{Cu}^+$  selon la réaction suivante :

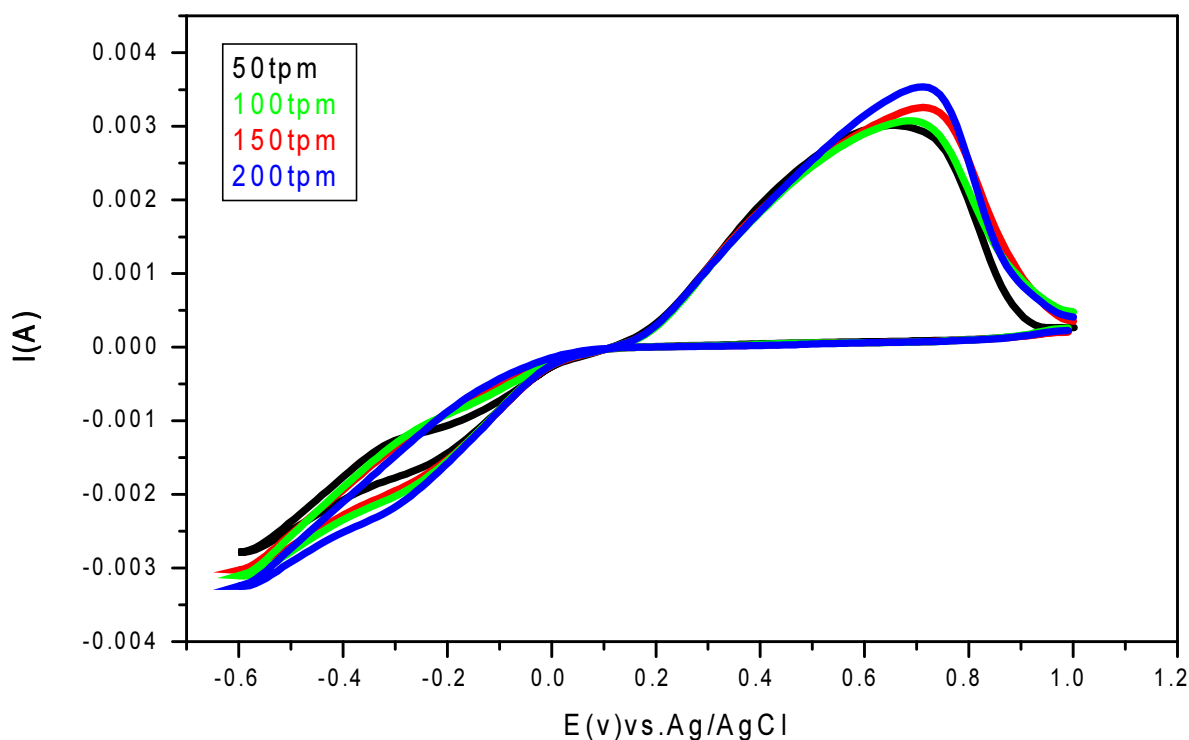


La précipitation des ions  $\text{Cu}^+$  en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , due à la faible solubilité de cet ion<sup>[1]</sup> s'effectue selon la réaction suivante :



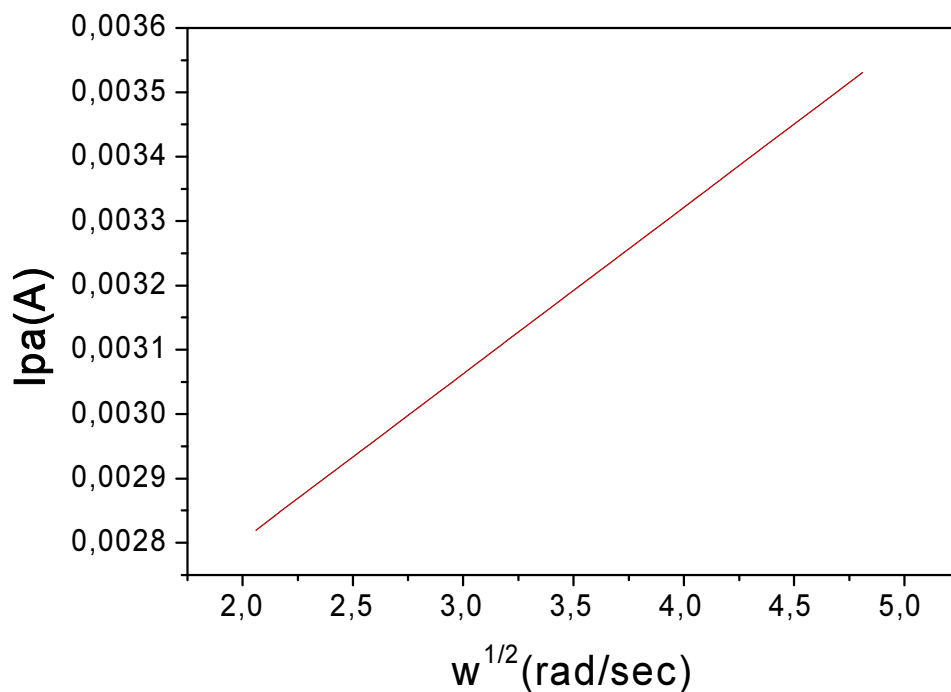
### ➤ Effet de la vitesse de rotation

La Figure III.2 présente les voltammogrammes cycliques à différentes vitesses de rotation de l'électrode pour une vitesse de balayage 10mv/sec. On observe sur cette figure, l'influence de la vitesse de rotation sur l'évolution des courants des pics ( $I_p$ ). On note en effet, que ces courants augmentent avec la vitesse de rotation. Ce qui indique que la cinétique de dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est sous contrôle de la diffusion.



**Figure III. 2 Voltammogrammes cycliques à différentes vitesses de rotation de l'oxydoréduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  avec  $v_b=10\text{mv/sec}$**

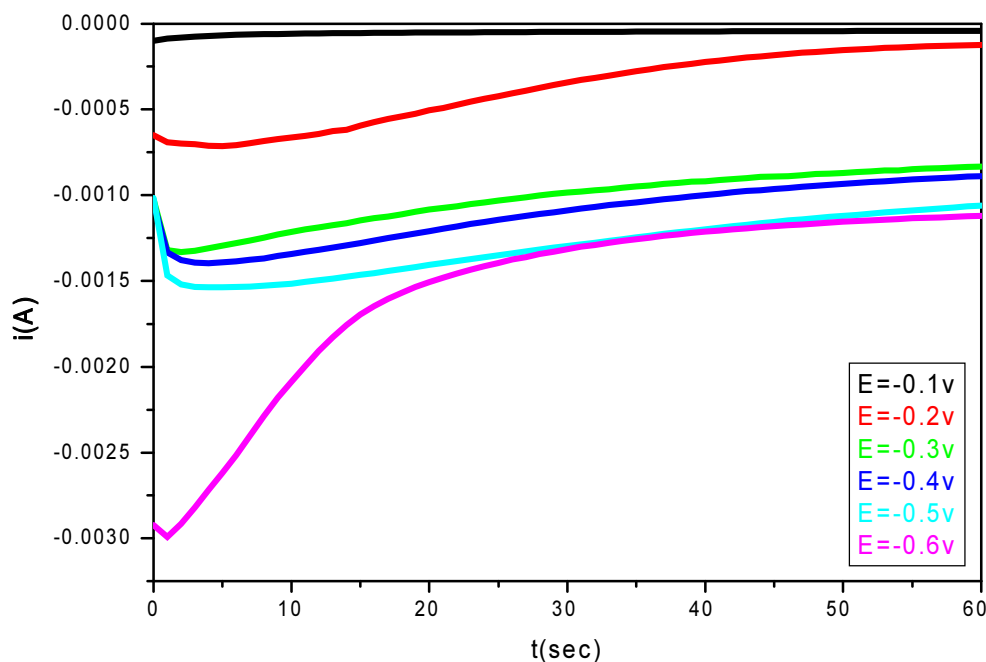
La figure III.3 présente le tracé des courants de pic en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation. Cette figure montre que le courant de diffusion limite s'évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui confirme la rapidité de système.



**Figure III.3** représentation graphique de la fonction  $I_p = f(w^{1/2})$

### III.4. 2 Modélisation des transitoires de l'oxyde cuivreux( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

Pour savoir le mode de nucléation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  plusieurs mesures ampérométriques ont été effectuées à différent potentiel de dépôt. Les résultats obtenus sont ensuite testés à l'aide des modèles théoriques développés par Schrifker et Hills (chapitre premier). La Figure III. 4 présente les transitoires obtenues sur une électrode de carbone vitreux.



**Figure III.4 Transitoires des courants de dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à plusieurs potentiels.**

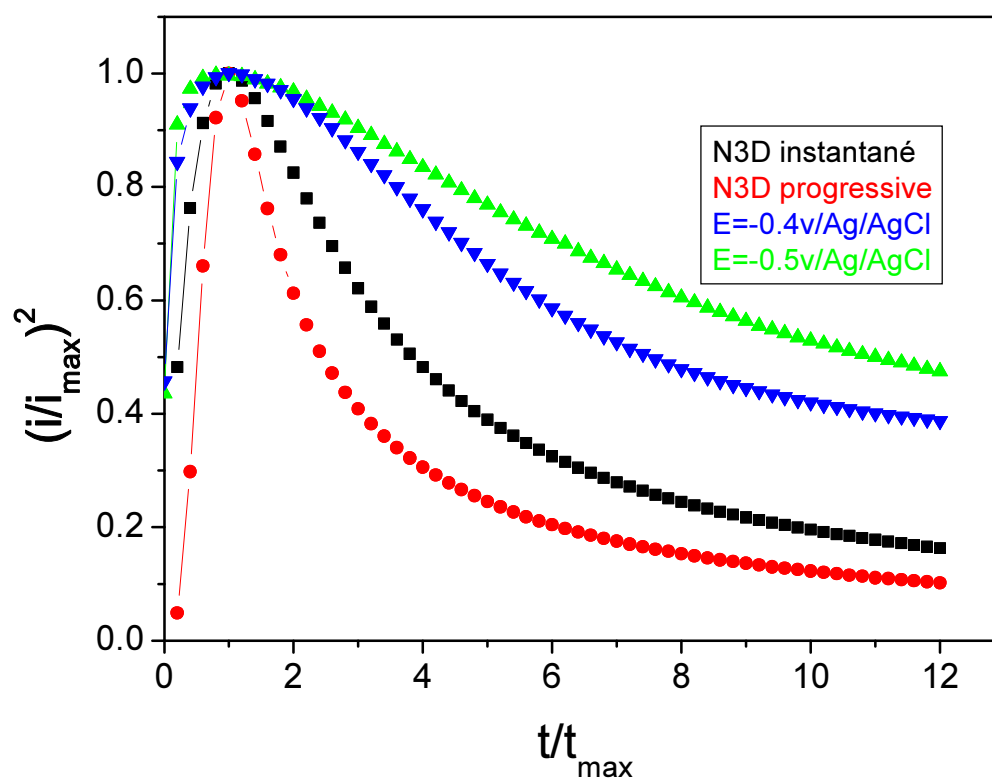
Pour bien comprendre le phénomène d'électrocristallisation et donc le mécanisme de nucléation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sur le substrat en carbone vitreux, la figure III.4 présente l'évolution temporelle des courants de dépôt, durant 60 secondes, à différents potentiels.

On remarque que toutes les transitoires ont la même allure sauf la première correspondant à -0.1V. On note en effet que le courant est négligeable: absence de dépôt. Mais de -0.2V jusqu'à -0.6V, on observe la même allure avec une augmentation du courant jusqu'à  $I_{\text{max}}$  et  $t_{\text{max}}$ . Cette étape correspond à la formation des premiers germes ( $t < t_{\text{max}}$ ). On peut aussi noter que pour des potentiels plus négatifs, le courant maximal augmente et le temps devenu plus court, ce qui indique une augmentation du taux de nucléation et de la croissance. Comme le temps augmente ( $t > t_{\text{max}}$ ), le courant diminue jusqu'à atteindre une valeur limite imposée par la diffusion des ions à travers la solution selon l'équation de Cottrell:

$$i(t) = \frac{zFCD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

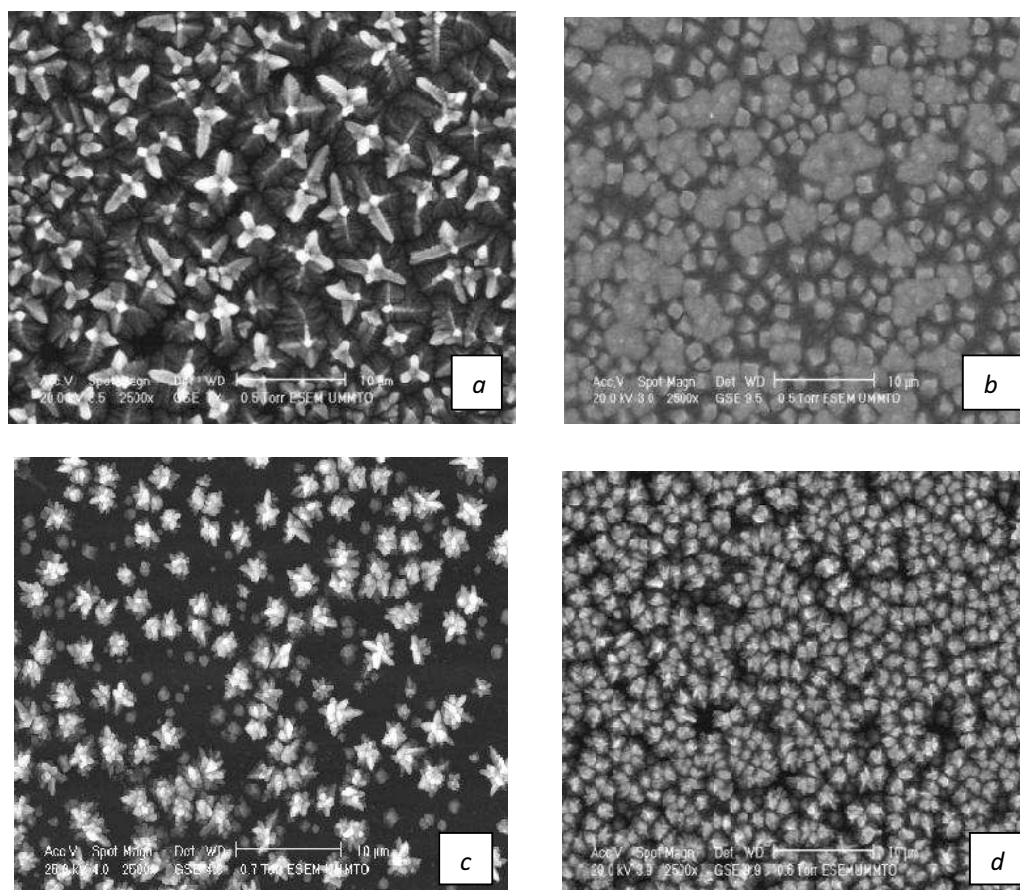
Pour mettre en évidence le mode de nucléation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , nous avons comparé les résultats expérimentaux avec les modèles théoriques de Scharifker et Hills.

La Figure III.5 montre que le mode de nucléation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est une nucléation 3D. Les résultats expérimentaux obtenus se rapprochent du modèle de nucléation 3D instantanée et surtout aux premiers instants de dépôt.



**Figure III.5** Courbes de nucléation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues sur carbone vitreux à deux potentiels différents.

### III. 5 Caractérisation morphologique



**Figure III.6 Images MEB de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposé durant (60sec) :a)  $E = -0.2\text{V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ ; b)  $E = -0.4\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; c)  $E = -0.3\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  ; d)  $E = -0.5\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ .**

La Figure III.6 présente les images MEB des dépôts obtenus à différents potentiels. On remarque, sur ces images, que la nucléation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  s'effectue sur trois dimensions avec une forme dendritique qui s'explique par la présence de plusieurs ramifications. Selon les réactions (III.1 et 2) les ions  $\text{Cu}^{2+}$  près des noyaux de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont consommés en formant un champ de diffusion concentrique à l'étape initiale de dépôt<sup>[2]</sup>. Ce qui provoque la formation d'une zone de déplétion autour du cristal  $\text{Cu}_2\text{O}$  où la vitesse de dépôt est plus rapide que la vitesse de diffusion des  $\text{Cu}^{2+}$ . Autrement dit, la croissance de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est limitée par le transport de masse<sup>[3]</sup>. Une fois que la zone de déplétion est formée les sommets du cristal polyédrique qui se déplacent dans la région de plus haute concentration, ont une croissance plus rapide que les parties des facettes, d'où la formation des dendrites.

De plus, les cristaux ramifiés produits à de faibles potentiels à cause de la limitation de transport des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (Figure III. 6 a et c) ; comme le potentiel augmente (vers des valeurs

plus négatives) (Figure III. 3) le transport des  $\text{Cu}^{2+}$  est amélioré ce qui implique la diminution de la ramification (Figure III. 6 b et d).

## **Conclusion**

L'utilisation de la voltammétrie cyclique et de la chronoampérométrie permet de déterminer le mécanisme de nucléation et de croissance d'un film en milieu liquide. L'électrodéposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur la surface du carbone vitreux suit une nucléation multiple (3D) avec une croissance contrôlée par la diffusion suivant le modèle de scharifker et Hills.

## **III.6 Réactivité du $\text{Cu}_2\text{O}$**

### **III.6.1 Etude catalytique sur la dégradation du phénol**

#### **III.6.1.1 Introduction**

La pollution des eaux par les composés organiques est un problème qui se pose fréquemment de nos jours. Les colorants et les phénols sont relativement persistants et récalcitrants à la biodégradation et beaucoup plus difficiles à dégrader que des nombreux autres contaminants organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique. Ces rejets présentent par conséquent un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

#### **➤ Les Phénols**

Le terme «**phénol**» regroupe un ensemble de molécules benzéniques hydroxylées diversement substituées et de ses homologues supérieurs (méthylphénols (crésols), diméthylphénols (xylénols), nitrophénols, chlorophénols, etc.).

Les phénols sont des substances organiques très répandues dans notre environnement et présentent une toxicité élevée pour de nombreuses espèces. Les principales sources d'émission de phénol et de crésols dans la troposphère sont les rejets automobiles, la combustion du bois et les rejets industriels. Mais ils sont aussi présents dans l'atmosphère de manière plus discrète par la fabrication et l'utilisation de produits chimiques comme les résines, les désinfectants, les insecticides ou fongicides. Les phénols et crésols sont aussi formés dans l'atmosphère par des réactions photochimiques d'alkylbenzène en phase gazeuse <sup>[4]</sup>.

## III.6. 2 Etude du comportement du phénol en solution aqueuse

### III.6.2.1 Propriétés physico-chimique du phénol

Le phénol utilisé est fourni par Reidel-de Haën, sa pureté est de 99,5%. C'est un composé aromatique ayant une masse molaire de 94 g/mol. Il a été choisi comme polluant organique modèle car il contient un cycle aromatique et une fonction OH comme de nombreux polluants organiques des eaux mais conserve une structure relativement simple. Le Tableau III.2 présente quelques propriétés physico-chimiques du phénol.

| propriété                    | Grandeur |
|------------------------------|----------|
| Point de fusion(C°)          | 41       |
| Point d'ébullition(C°)       | 182      |
| Tension de vapeur(Pa)        | 47       |
| Solubilité dans l'eau (mg/l) | 88 360   |
| Pka                          | 9.9      |

Tableau III.2 Propriétés physico-chimiques du phénol <sup>[5-6-7]</sup>.

### III.6.3 Dégradation photo catalytique du phénol

Depuis les premières expériences de la photocatalyse en oxydation ménagée, il y a plus de trente cinq ans à Lyon <sup>[8]</sup>, de nombreuses équipes ont étudié la dégradation d'une grande quantité de composés organiques dans l'eau. La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée <sup>[9-10]</sup>, car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique.

Le mécanisme de dégradation du phénol peut varier suivant sa concentration initiale. Dans une gamme de concentration inférieure à 100 mg.L<sup>-1</sup>, le mécanisme privilégié est l'attaque par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et l'hydroxylation du cycle comme première étape de la dégradation <sup>[11-12]</sup>. Pour des concentrations très élevées (> 1g.L<sup>-1</sup>) la surface de Cu<sub>2</sub>O est plus largement couverte par le phénol adsorbé et moins de photons parviennent à activer la surface du catalyseur. Le mécanisme de destruction du phénol par génération de radicaux hydroxyle et hydroxylations successives devient alors minoritaire. Cependant, le phénol est tout de même dégradé par la formation de composés peroxydés à la surface du catalyseur.

En règle générale, la cinétique de dégradation photocatalytique d'un composé aromatique est influencée par le nombre, la nature électronique et dans certains cas par la position des substituants. Mentionnons le cas de l'hydroquinone et du catéchol, car ils sont détectés comme intermédiaires de dégradation du phénol dans notre étude. La plupart du temps, les positions para, ortho ou meta des substituants  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{OH}$  ou  $-\text{COOH}$  n'influencent pas les vitesses de dégradation photocatalytique des composés aromatiques qui les portent, excepté pour la famille des dihydroxybenzènes, à laquelle appartiennent le catéchol (1,2-dihydroxybenzène) et l'hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène) ainsi que le résorcinol (1,3-dihydroxybenzène). Dans ce cas, la vitesse de dégradation photocatalytique décroît dans l'ordre : résorcinol > hydroquinone > catéchol.

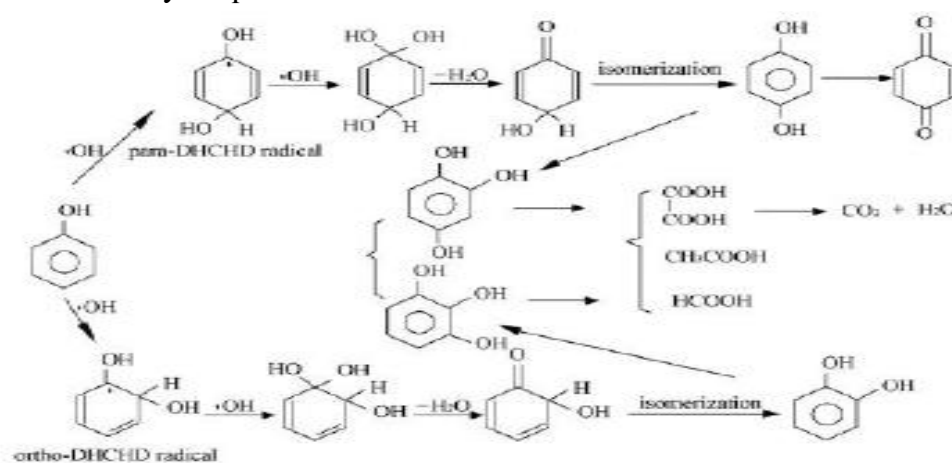


Figure III. 7 Mécanisme de dégradation du phénol <sup>[13]</sup>.

### III.6.3.1 L'oxyde cuivreux

Parmi une grande variété de semi-conducteur, l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  est à l'heure actuelle le photocatalyseur le plus efficace et le plus étudié du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, de sa non toxicité et son prix de revient relativement bas.

Les succès dans l'utilisation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  résident dans les caractéristiques suivantes:

- ✓ thermiquement stable, le processus se produit dans les conditions ambiantes,
- ✓ la minéralisation des substrats est toujours complète jusqu'à l'obtention du  $\text{CO}_2$ ,
- ✓ peu coûteux,
- ✓ moins polluant,
- ✓ peut être fixé sur des supports convenables.

### III.6.3.2 Principe de la photocatalyse

Le processus photo-catalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. Le processus est présenté sur la Figure III. 8.

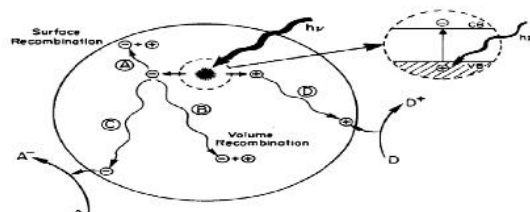
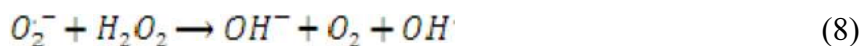
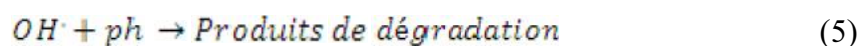
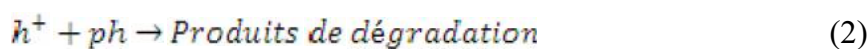
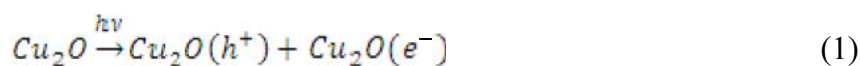


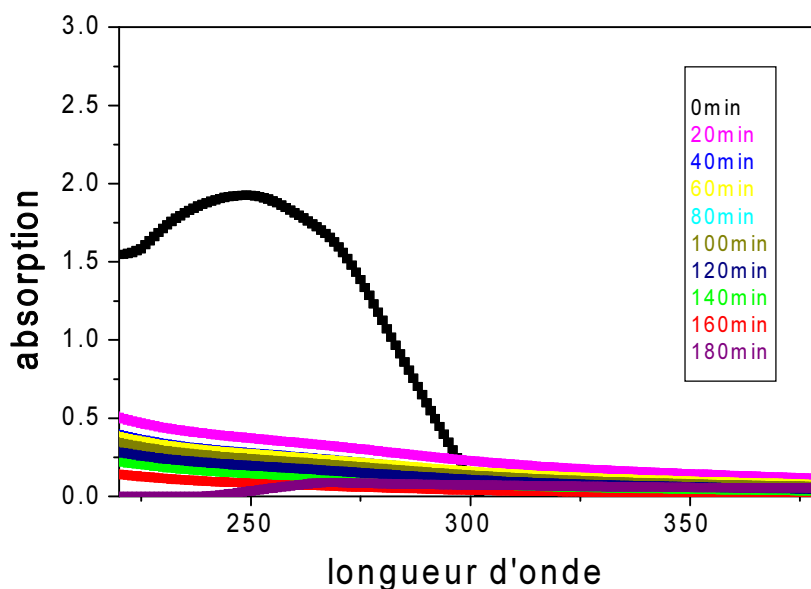
Figure III.8 Principe de la photocatalyse <sup>[13]</sup>



### III.7 Etude expérimentale

La démarche expérimentale consiste en l'immersion du film de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans une solution phénolique (50 mL à  $20\text{mg.L}^{-1}$ ) à laquelle on ajoute 1mL d'une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%). Le bécher contenant la solution est recouverte par un film de polyéthylène. Le bécher est ensuite placé à 9 cm d'une lampe de tungstène (150W).

Lorsque l'échantillon est illuminé, on prélève 3mL de la solution chaque 20minutes durant 180minutes. On effectue ensuite une caractérisation par UV-visible dont les résultats sont reportés sur la Figure III. 8.



**Figure III. 9 Absorption du phénol en fonction de la longueur d'onde.**

La Figure III.9 présente l'absorption du phénol en fonction de la longueur d'onde durant 180min. On note, sur cette figure, que le pic d'absorption du phénol est à 250 nm; et on remarque aussi que la dégradation du phénol est proportionnelle au temps d'éclairement. La dégradation du phénol est totale après trois heures d'éclairement.

### **III.7.1 Paramètres influençant sur la dégradation du phénol**

Plusieurs paramètres peuvent influencer le processus de dégradation du phénol comme la présence de  $H_2O_2$ , l'intensité de la lumière, la température....

#### **➤ Influence de $H_2O_2$**

Pour mettre en évidence l'influence de peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du phénol, une solution de  $H_2O_2$  (3%) a été utilisée. Pour ce faire, on ajoute cette solution avec des concentrations variables.

La Figure III.9 indique que la vitesse de la réaction de dégradation du phénol en absence du  $H_2O_2$  est très lente. L'addition d'une petite quantité (0.1mL) de  $H_2O_2$  entraîne une amélioration de la vitesse de la dégradation du phénol. Pour une quantité plus importante de  $H_2O_2$  (10 mL), la réaction de dégradation est très rapide et le rendement de la dégradation est important.

Le peroxyde d'hydrogène diminue la recombinaison des paires électron-trou en piégeant les électrons de la bande de conduction. L'autre transformation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  engendre la production des radicaux  $\text{HO}^\cdot$  [14].

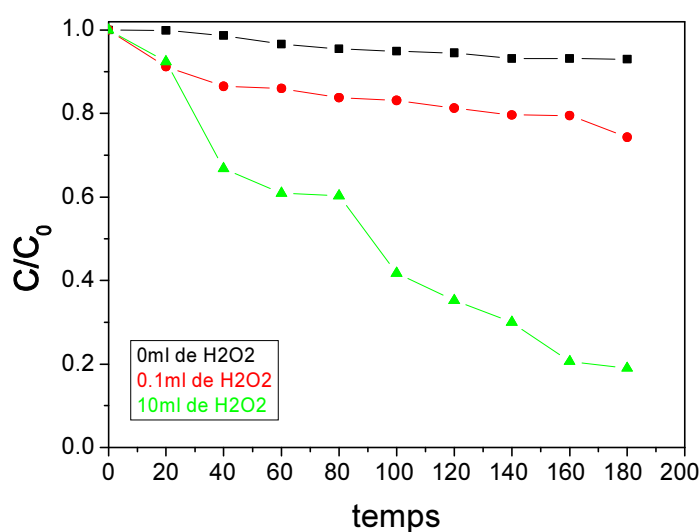
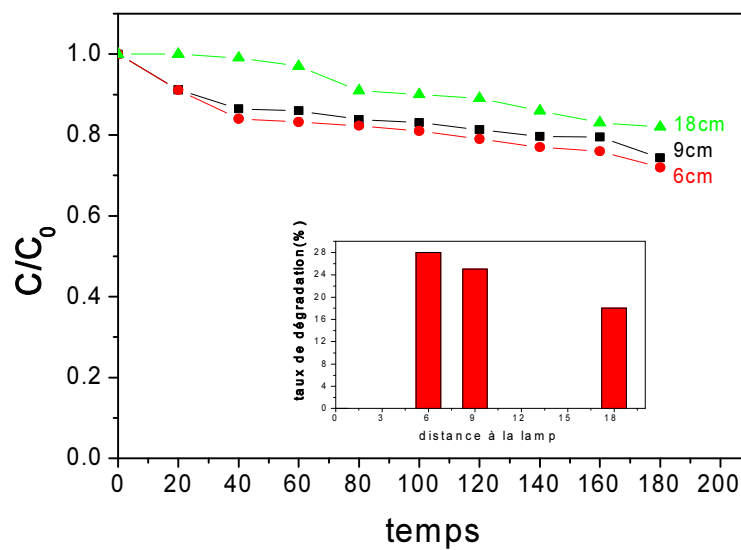


Figure III. 9 Effet de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la dégradation du phénol.

### ➤ Influence de l'intensité de la lumière

La Figure III.10 présente l'influence de l'intensité de la lumière sur la dégradation du phénol, en utilisant les différentes distances (6, 9 et 18cm). Lorsque la lumière est très proche de la solution (6,9 cm), la dégradation du phénol est très importante et la quantité de phénol dans la solution examinée est très petite (le taux de dégradation est très important). En éloignant la lampe de la solution (18 cm), on obtient une faible dégradation du phénol. Autrement dit, on retrouve une quantité de phénol plus importante.

En réalité, quand on parle de l'effet de l'intensité de l'éclairage, on parle de l'énergie fournie au photon. Une grande énergie implique une dégradation importante.



**Figure III.10** effet de l'intensité de la lumière sur la dégradation du phénol.

## Conclusion

Il ressort des résultats présentés ci-dessus que plusieurs paramètres jouent un rôle important dans la dégradation du phénol. L'absence de l'un de ces paramètres influence négativement la dégradation du phénol.

## References bibliographiques

- [1] M. J. Siegfried and K. -S. Choi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47 (2008) 368.
- [2] M. J. Siegfried and K. -S. Choi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44(2005) 3218.
- [3] M. J. Siegfried and K. -S. Choi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008)368.
- [4] Volkammer, R., Klotz, B., Barnes, I., Imamura, T., Wirtz, K., Washida, N., Becker, K.H. and Platt, U., *Chem. Phys.* 4 (2002) 1598-1610.
- [5] Verschuere, K. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. 2<sup>e</sup> Ed. Van Nostrand Reinhold Company, N.Y., P 983. (1983).
- [6] Dean, J. *Lange's Handbook of Chemistry*. 13<sup>e</sup> Ed. Mc Graw-Hill, N.Y. (1985).
- [7] Blackman, G.E., M.H. Parke ET G. Garton. « The Physiological Activity Of Substituted Phenols. I. Relationship between Chemical Structure and Physiological Activity » *Arch. Biochem. Biophys.* 54 (1955). 55–71.
- [8] M. Formenti, F. Juillet, S. J. Teichner, *Comp. Rend. De L'acad. Des Sci. De Paris*, Tome 270 (1970), 138-141.
- [9] D. Chen, A.K. Ray, *Appl. Catal. B: Envir.*, 23 (1999) 143-157.
- [10] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, *J. Of Catal.* 167 (1997) 25-32.
- [11] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Heterogeneous Photocatalysis*, *Chemical Review* 93, (1993), 341-357.
- [12] J. Araña, E. Tello Rendón, J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, O. González Díaz and J. Pérez Peña, *Appl Catal B: Environl*, 3, (2001), 1-10.
- [13] Y. Shen, L. Lei, X. Zhang, M. Zhou, Y.Zhang, *J. of Hazardous Materials*, 150 (2008) 713–722
- [14] Nosaka, Y. And M.A. Fox, *J. Of Phys. Chem.*, 88 (1988)1893-1897.





# Conclusion générale

L'objectif initialement fixé lors du démarrage de ce mémoire a été réalisé. Il s'agissait pour nous d'élaborer des couches minces de cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) par voie électrochimique à partir de bain aqueux d'acétates. On peut dire donc que nous avons préparé des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  relativement de bonne qualité.

Du point de vue cinétique, l'électrodéposition  $\text{Cu}_2\text{O}$  nous a permis de déterminer, par voltammétrie cyclique, la plage de potentiel de dépôt de notre oxyde ( $-0.2\text{V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ ). En plus, l'étude cinétique de dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$  nous a permis de constater que cette cinétique est sous contrôle diffusionnel.

L'étude des transitoires de courant de dépôt de l'oxyde cuivreux a montré que l'électrocristallisation de ce dernier est régie par une nucléation de type 3D instantanée.

L'analyse par microscopie à balayage électronique nous a permis d'observer la morphologie de notre dépôt.

L'étude catalytique du semi-conducteur( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) sur la dégradation du phénol en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a donné des résultats intéressants. Il reste à vérifier, par la suite, les produits de la dégradation du phénol en termes de stabilité notamment.

La caractérisation par uv-visible nous a permis de déduire le domaine d'absorbance du phénol 250nm.