

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOHAMED EL-BACHIR EL-IBRAHIMI

BORDJ BOU-ARRERIDJ

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

Réalisé en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème

Photo-dégradation des polluants organiques par des oxydes métalliques

Présenté par Belouahchi Rezkia

Soutenu publiquement le 30/10/2020 devant le jury composé de :

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| ▪ Bounab Farida (MAA) | Présidente –UBBA |
| ▪ Boubatra Mustapha (MCB) | Rapporteur- UBBA |
| ▪ Lakhdari Meriem (Dr) | Co-rapporteur- UFAS1 |
| ▪ Dilmi Abdelkader (MCB) | Examineur- UBBA |

Année universitaire : 2019-2020

Remerciements

*Je remercie avant tout **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offert santé, volonté et patience, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

*Je remercie mon encadreur monsieur **Boubatra Mustapha** qui m'a aidé avec gentillesse et un grand bravo pour sa patience et sa disponibilité.*

*Mes remerciements vont particulièrement à mon Co-encadreur M^{elle} **Lakhdari Meriem** pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoigné tout au long de ce travail et de m'avoir guidé dès le commencement de ce mémoire jusqu'au moment de la soutenance, à travers des discussions fructueuses et enrichissantes.*

J'aimerais adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail :

- Pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*
- d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

Je remercie également tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, tant matériellement que moralement.

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

Merci à vous tous

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

À mon père et ma mère pour leur affection et leur amour.

À mes frères Lyazid, Rezak et Adb Elhake, et mes sœurs Malika et Saliha, pour leur encouragement et leur soutien.

À mes grands-parents

À mon amie intime Yousra

À mes amis et mes collègues

À toute la famille Belouahchi

Table de matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Références bibliographiques.....3

Chapitre I : Étude bibliographique

I. Généralités4

I.1 Oxyde de Cuivre (Cu₂O)5

I.1.1.Définition.....5

I.1.2.les propriétés de Cu₂O.....5

➤ Propriétés structurales.....5

➤ Propriétés optiques7

➤ Propriétés électriques7

➤ Propriétés physico-chimiques.....8

➤ Propriétés électroniques.....8

➤ Défauts de structure dans le Cu₂O.....9

➤ Propriétés photocatalytiques.....10

II. Élaboration de d'oxyde de Cuivre11

II.1.Techniques d'élaboration.....11

II.2.Électrodéposition.....12

II.3.Principe d'électrodéposition des oxydes métalliques.....13

III. Applications de Cu₂O.....13

III.1 Cellules solaires.....13

III.2. Diodes électroluminescentes (LEDs).....14

| | |
|---|-----------|
| III.3. Capteur chimique..... | 14 |
| III.4. Traitement photocatalytique..... | 15 |
| III.4.1 Principe de la photocatalyse..... | 15 |
| III.4.2 Colorants..... | 16 |
| III.4.3 Colorant choisis..... | 17 |
| ➤ Bleu de méthylène..... | 17 |
| ➤ Orange de méthyle..... | 17 |
| III.4.4 Mécanisme possible de photodégradation..... | 18 |
| Références bibliographiques..... | 21 |

*Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisations des couches
minces de Cu₂O*

II.1. Appareillage et matériaux expérimentaux

| | |
|---|-----------|
| II.1.1. Produits chimique..... | 24 |
| II.1.2. Bain d'électrolyse..... | 24 |
| II.1.3. Les électrodes..... | 24 |
| Electrode de référence (ECS) | 24 |
| Electrode auxiliaire (fil de platine) | 24 |
| Electrode de travail (FTO ou ITO) | 24 |
| II.1.4. La cellule électrochimique | 25 |
| II.1.5. Appareillage électrochimique..... | 25 |
| II.2. Techniques électrochimiques d'élaboration..... | 25 |
| II.2.1. Electrodeposition..... | 25 |

| | |
|---|-----------|
| II.2.2. Voltampérométrie cyclique..... | 26 |
| II.2.3 Chronoampérométrie..... | 27 |
| II.3. Techniques de caractérisation..... | 28 |
| II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 29 |
| II.3.2 Diffraction de rayons X (DRX) | 29 |
| II.3.3. Spectrophotométrie UV-visible..... | 20 |
| Références bibliographiques..... | 32 |

Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'oxyde de cuivre-applications

Photo-catalytiques

| | |
|---|-----------|
| III.I. Propriétés électrochimique..... | 33 |
| III.I.1. Electrodéposition..... | 33 |
| III.I.2. Voltampérométrie cyclique..... | 35 |
| III.I.3. Chronoampérométrie | 37 |
| III.I.4. Caractérisations des films de Cu₂O | 38 |
| III.I.4.1. Caractérisation morphologique par Microscopie électronique à balayage..... | 38 |
| III.I.4.2. Caractérisation structural par diffraction des rayons X (DRX)..... | 40 |
| III.I.4.3. Caractérisation optique par Spectroscopie UV-Visible..... | 42 |
| III.II. propriétés photo-catalytique | 44 |
| III.II.1. Photo-dégradation de bleu de méthylène BM | 44 |
| III.II.2. photo-dégradation d'orange méthyle | 46 |
| Références bibliographiques..... | 48 |
| Conclusion générale | 50 |

Résumé

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Oxyde cuivreux Cu_2O sous forme de cuprite naturelle (à droite), et représentation de sa maille cristalline (rouge : oxygène et vert : cuivre) à gauche.

Figure I.2: Structure cristalline de Cu_2O , a) réseau cubique à faces centrées (CFC) formé par les cations Cu^+ , b) réseau cubique centré (CC) formé par les anions O^{2-} .

Figure I.3 : Schémas de la structure de bande de Cu_2O .

Figure I.4 : Les différents défauts présents dans le réseau cristallin de Cu_2O : **a)** VCu, **b)** VO, **c)** CuO, **d)** OCu, **e)** Cui (tet), **f)** Oi (tet), **g)** Cui (oct), **h)** Oi (oct). **i)** Présente la stœchiométrie de 48 atome de Cu_2O .

Figure I.5 : Schéma 3D de la structure d'une cellule solaire.

Figure I.6 : Schéma représente le processus photo-catalytique hétérogène dans une particule de Cu_2O sous illumination.

Figure I.7 : Une représentation de la molécule de bleu de méthylène tri-hydraté.

Figure I.8 : Structure moléculaire de l'orange de méthyle (OM).

Figure I.9 : Mécanisme proposé pour la dégradation du colorant organique BM.

Figure I.10 : Mécanisme proposé pour la dégradation du colorant organique OM.

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma du système utilisé pour l'étude électrochimique.

Figure II.2 : Exemple de voltampérogramme présentant les signaux d'oxydo-réduction de Cu_2O .

Figure II.3 : Courbe chronoampérométrique typique de Cu_2O .

Figure II.4 : Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Figure II.5 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal.

Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Chapitre III

Figure III.1 : Voltammogrammes cycliques de la solution contenant $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acétate de cuivre et $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acétate de sodium à $\text{pH} = 6,2$ et $T = 60^\circ\text{C}$, sans (a) et avec $1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de thiosulfate de sodium (b).

Figure III.2 : Voltampérogramme cyclique directionnel pour le balayage du dépôt de Cu_2O à une vitesse de $10 \text{ mV}/\text{min}$ à 45°C .

Liste des figures

Figure III.3. Voltampérométrie cyclique d'un film de Cu_2O électro-déposé, clairement montrant 2 pics : (a) pic de réduction de Cu^{2+} en Cu_2O à 0,57 V contre l'ECS, (b) pic d'oxydation de Cu_2O en Cu^{2+} à +0,53 V par rapport à la SCE.

Figure III.4 : (a) Voltammogramme cyclique pour Cu_2O électro-déposé sur substrat en verre ITO dans un bain d'électrolyte alcalin (pH = 11) contenant 0,05 M CuSO_4 et 0,05 M d'acide citrique à 60 °C. (b) Courbe courant-temps de l'électrodéposition Cu_2O à un potentiel fixe -0,5 V vs SCE sur substrat ITO.

Figure III. 5 : Courbe de chronoampérométrie pour le dépôt de films de Cu_2O .

Figure III .6 : Courbe courant-temps de l'électrodéposition de Cu_2O à un potentiel fixe -0,5 V vs SCE sur substrat ITO.

Figure III.7 : Images MEB de films Cu_2O obtenus à 0,2 V par rapport à la SCE pour 30 min sous différentes températures : (A) 20 C, (B) 40 C, (C) 60 C, et (D) 80 C. La barre de l'échelle représente 10 μm .

Figure III.8 : Images MEB de couches minces de Cu_2O déposées à différents temps de dépôt : 2, 5, et 10 min.

Figure III.9 : Images MEB de films de Cu_2O déposés sur des substrats d'ITO, sans thiosulfate de sodium (a) et avec du thiosulfate de sodium (b).

Figure III.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de Cu_2O pour différents temps de dépôt.

Figure III.11 : Motifs XRD de couches minces de Cu_2O telles que déposées sur des substrats de FTO électrodéposés pendant 20, 30, 40 et 60 minutes à température ambiante.

Figure III.12 : Spectre DRX de l'échantillon déposé à 0,2 V par rapport à la SCE pour 30 min à température ambiante (20°C).

Figure III.13 : Spectres d'absorption de couches minces de Cu_2O déposées sur des substrats de verre ITO à différents moments.

Figure III.14 : Spectres d'absorption de couches minces de Cu_2O telles que déposées sur des substrats de FTO pendant 20, 30, 40 et 60 min.

Figure III.15 : Spectres d'absorption UV-vis des films de Cu_2O obtenus à différents potentiels de dépôt. Encadré : les spectres de transmission UV-vis des mêmes films.

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Les propriétés physiques et cristallographiques du Cu_2O .

Tableau I.2 : Quelques paramètres physique-chimique de Cu_2O .

Tableau I.3: Quelques publications sur l'électro-dépôt de Cu_2O .

Chapitre III

Tableau III.1 : Quelque résultat obtenu par voltamètre cyclique.

Tableau III.2 : Quelque images des films en Cu_2O obtenu par MEB.

Introduction Générale

Les rejets industriels dans les domaines énergétiques portent un préjudice à notre environnement dans toutes ses composantes, air, eau et sol. Les effluents de ces activités sont chargés en produits chimiques très toxiques qui sont dans leur grande partie non dégradables, et parmi ces produits, Les colorants tels que le bleu de méthylène (BM) et l'orange de méthyle (OM) qui sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement, parce qu'ils sont généralement des composés toxiques difficilement dégradables. Et pour cela des directives de l'Agence Européenne de l'Environnement (AEE), obligent tous les industriels à réduire fortement aussi bien les émissions atmosphériques que les effluents trop chargés en produits toxiques. Ainsi, chaque industriel est tenu d'appliquer les meilleures techniques possibles [1].

Le traitement par photo-catalyse est une alternative prometteuse pour l'élimination de ces composés organiques (BM et OM) solubles. Il peut conduire à la minéralisation complète de ces composés en gaz carbonique, eau et acides minéraux dans des conditions douces de pression et de température [1]. Habituellement, la réaction photo-catalytique se produit à la surface des photo-catalyseurs semi-conducteurs. En principe, l'irradiation d'oxyde métallique provoque le transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui génère les paires électrons/trou qui entraînent la dégradation du polluant [2].

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) ce sont des matériaux remarquables dans nombreux domaines [3], Utilisés comme électrodes ont fait l'objet d'une grande attention en raison de leurs propriétés chimiques/physiques/optoélectroniques [4].

Au cours développement de nouveaux TCO, une nombreuses recherches portent actuellement sur des oxydes semi-conducteurs transparents de type p, et notamment sur l'oxyde de cuivre (Cu_2O) [5], qui est l'un des rares oxydes qui, naturellement montrent la conductivité de type p [6], et en raison de ses propriétés électriques et optiques, en particulier sa bande interdite directe étroite (2,0 - 2,6 eV) permettant l'absorption de la lumière visible, il reste très polyvalent et performant dans le domaine des photo-catalyseurs, de la photo-dégradation des colorants organiques [7].

L'élaboration de Cu_2O peut être par une variété de techniques telles que la pulvérisation radiofréquence (RF), la pulvérisation cathodique magnétron en courant continu (DC), le dépôt par laser pulsé (PLD) et l'épitaxie par jets moléculaires...etc. [7]. Parmi elles

l'électrodéposition, qui est considérée comme une technique performante et pluridisciplinaire. Parmi ces avantages: les dépôts obtenus sont moins coûteux, plus faciles à mettre en oeuvre. Et depuis ces dernières années, de nombreux travaux traitent l'électrodéposition de l'oxyde de cuivre Cu_2O à différents paramètres d'élaboration telle que le potentiel, la température et le pH. Parce que le semi-conducteur Cu_2O possède de nombreuses caractéristiques intéressantes utiles pour la production des cellules solaires telles que le faible coût, la non-toxicité, la bonne mobilité, une longueur de diffusion des porteurs assez élevée, et un gap direct. Leurs champs d'applications sont très vastes; nous les retrouvons dans des domaines tels que l'électronique, capteur gaz, la photo-catalyse, la conversion photovoltaïque [8].

Le mémoire est divisé en trois chapitres principaux :

La première traite de l'approche bibliographique sur la description des différentes méthodes de Cu_2O , sa structure cristalline et ses principales propriétés physico-chimiques.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux et des conditions opératoires utilisés à l'électrodéposition du Cu_2O sous la forme de couche mince. Les différentes méthodes et techniques de caractérisation électrochimiques et spectrométriques, morphologiques, structurales et optiques.

Le troisième chapitre, porte sur une recherche scientifique approfondie où nous avons fait un résumé de quelques articles liés à l'électrodéposition du Cu_2O et leur caractérisation et un autre résumé pour la photo-dégradation de bleu de méthylène et l'orange méthyle.

Nous terminons enfin ce manuscrit par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail et les perspectives envisagées.

Références bibliographiques

1. L. MERIEM, Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications photo-électro-catalytique. thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2019.
2. D. CHU, J. MO, Q. PENG, Y. ZHANG, Y. WEI, Z. ZHUANG, Y. LI, Enhanced Photocatalytic Properties of SnO₂ Nanocrystals with Decreased Size for ppb-level Acetaldehyde Decomposition, the European Society Journal of Catalysis .**3**, 371 (2011).
3. H. LABIDI, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi, 2016.
4. Y.G. LEE, J.R. WANG, M.J. CHUANG, D.W. CHEN, K.H HOU, The Effect of Electrolyte Temperature on the Electrodeposition of Cuprous Oxide Films, International Journal of Electrochemical Science, **12**, 507 – 516 (2017).
5. L. SAMIHA, Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu₂O), thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2016.
6. S. LAIDOUDI, A.Y. BIOUD, A. AZIZI, G. SCHMERBER, J. BARTRINGERR, S. BARRE AND A. DINIA, Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films, Semiconductor Science and Technology, **28**, 115005(2013).
7. B. ABDERRAHMANE, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc dopées aux métaux pour des applications photovoltaïques et en détection de gaz, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2019.
8. M. DJAWIDA, Mesures des Caractéristiques d'un Dispositif Microélectronique à Base D'oxyde. Investigation des Nanostructures, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2017/2018.

Chapitre I

Etude bibliographique

Ce premier chapitre est réservé à une recherche bibliographique. La première partie est consacrée à la présentation de quelques généralités sur les semi-conducteurs et les oxydes transparents conducteurs (OTC). La seconde partie est consacrée exclusivement à l'analyse des propriétés physico chimiques, la description de quelques méthodes d'élaboration et les différents domaines d'application de Cu_2O . Cette partie se termine par un bref aperçu de la diversité des résultats sur l'application de la photoélectrocatalyse de dégradation de quelques colorants.

I. Généralité

Les oxydes transparents conducteurs (TCO Transparents Conductive Oxides) sont des semi-conducteurs à large gap. Ils sont de bons conducteurs électriques et transparents dans le domaine du visible. Les premières mentions d'un matériau conducteur transparent datent de 1907 avec les travaux de Bädeker [1], ils peuvent être de deux types : type n (conductions assurées par les électrons) et type p (conductions assurées par les trous). Or, tous les TCO précédemment mentionnés (ITO, $\text{SnO}_2\text{-X}$, ZnO) sont de type n. Les TCO de type p existent également, mais même les meilleurs d'entre eux ont des performances significativement inférieures aux TCO de type n, notamment au niveau de la résistivité. Ces matériaux sont principalement l'oxyde cuivreux Cu_2O et des composés mixtes dérivés, notamment la phase Delafossite CuMO_2 (où $M = \text{Al, Ga, In, Y, Sc}$) [2].

Le Cu_2O est naturellement un semi-conducteur de type p en raison des lacunes du cuivre (V_{Cu}) créées durant le processus de déposition dans le réseau cristallin. Ayant une bande interdite directe de 1,9–2,2 eV, il présente des caractéristiques uniques telles que la non-toxicité, l'abondance sur terre, une longueur de diffusion des porteurs minoritaires assez élevée, un coefficient d'absorption élevé dans le visible et une efficacité de conversion photovoltaïque théorique d'environ 20 % selon les critères de Shockley–Queisser (SQC) [3].

Le Cu_2O peut être également utilisé comme un conducteur de trous dans les DSSCs de type p. Aussi, son coefficient d'absorption important peut s'ajouter à l'absorption du colorant.

Plusieurs techniques de synthèse ont été utilisées pour obtenir le Cu_2O : La pulvérisation cathodique, l'ablation laser, le dépôt chimique en phase vapeur, l'oxydation du cuivre métallique et l'électrodépôt. Cette dernière méthode présente l'avantage d'une température de dépôt basse et d'un faible coût. De plus Cu_2O est déposé directement sans besoin d'un traitement thermique post-dépôt. [4]

I.1 Oxyde cuivreux Cu_2O

I.1.1. Définition

L'oxyde de cuivre est un composé chimique de formule Cu_2O de couleur rouge-brune comme le montre la figure I.1, connu depuis les années 1917 grâce aux travaux de Earle Hesse Kennard [3], caractérisé par une bande interdite directe dont la valeur est autour de 2 eV. Il a été le premier TCO à être développé. Les propriétés physiques des films Cu_2O telles que la microstructure, les propriétés électriques et optiques dépendent de méthodes et conditions expérimentales du dépôt. L'oxyde de cuivre est utilisé dans une très large gamme d'applications électroniques en raison de sa disponibilité, de son faible coût et de sa non-toxicité [5].

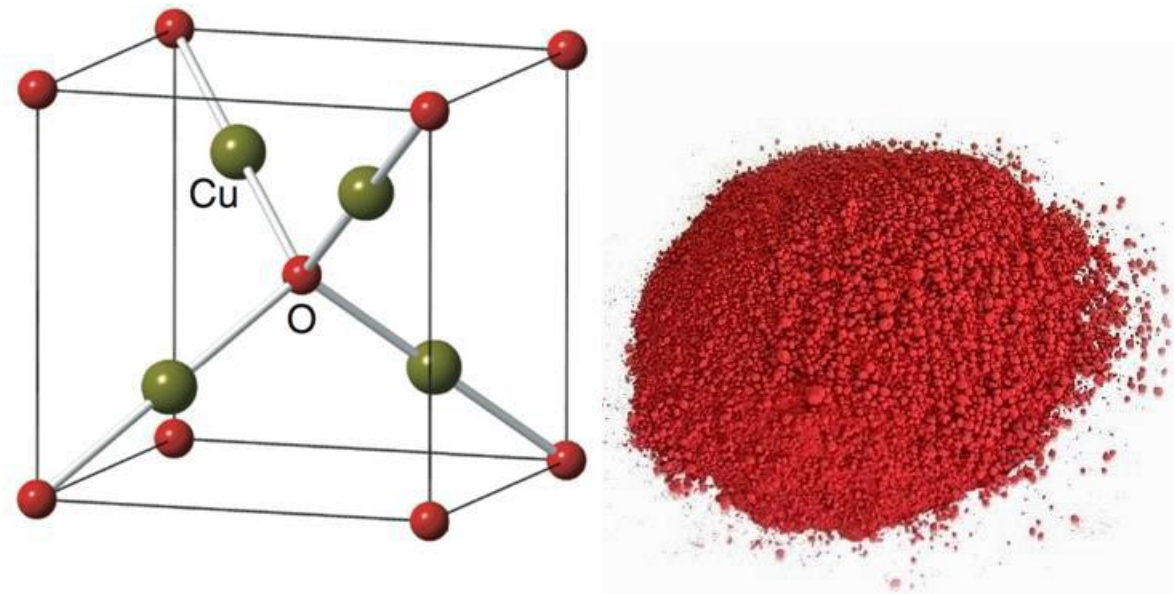


Figure I.1 : Oxyde cuivreux Cu_2O sous forme de cuprite naturelle (à droite), et représentation de sa maille cristalline (rouge : oxygène et vert : cuivre) à gauche [5].

I.1.2. les propriétés de Cu_2O

➤ Propriétés structural

L'oxyde de cuivre (I), Cu_2O (cuprite ou oxyde cuivreux) possède naturellement une phase stable du système binaire cuivre-oxygène qui cristallise dans une structure cubique simple avec un paramètre de maille $a = 4,2696 \text{ \AA}$, qu'on peut décomposer en deux sous-réseaux: un réseau cubique à faces centrées (CFC) formé par les cations Cu^+ et un réseau cubique centré (CC) formé par les anions O^{2-} . Tandis que chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes de cuivre [6], comme on peut le voir sur la figure I.2.

Les caractéristiques structurales du Cu_2O sont présentées dans le Tableau I.1.

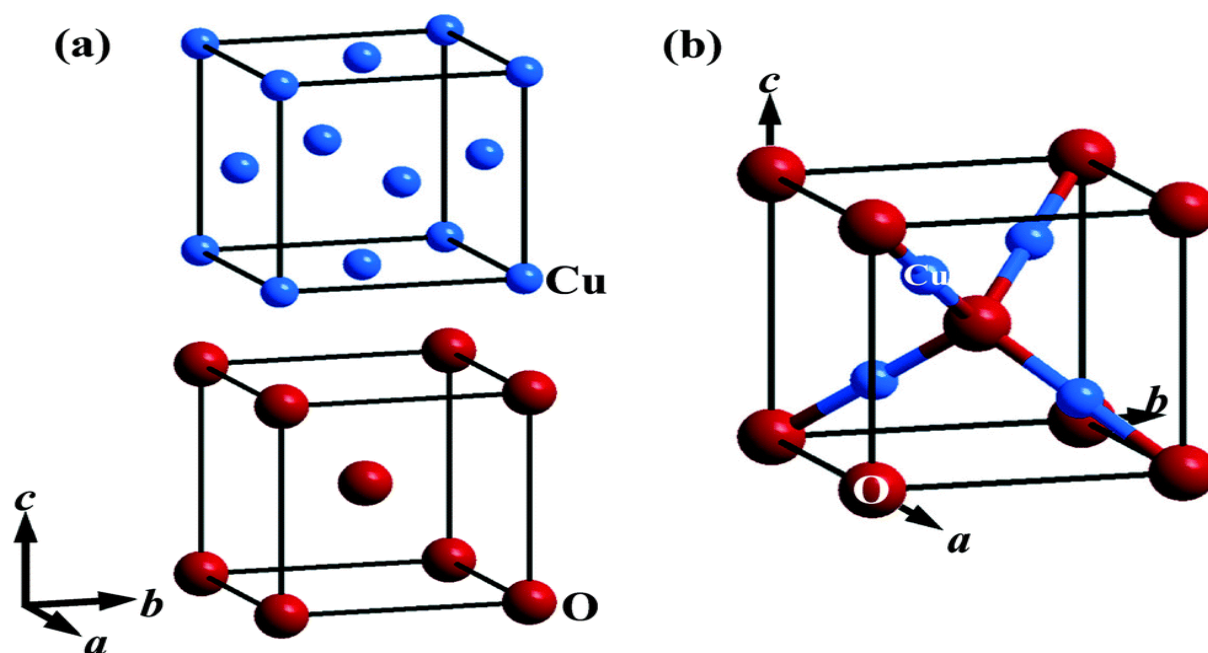


Figure I.2. : La structure cristalline de Cu_2O , a) réseau cubique à faces centrées (CFC) formé par les cations Cu^+ , b) réseau cubique centré (CC) formé par les anions O^{2-} [6].

Tableau I.1 : Les propriétés physiques et cristallographiques du Cu_2O [5 ,7]

| Les caractéristiques structurales | Cu_2O |
|---------------------------------------|-----------------------|
| Groupe d'espace | $\text{Pn}3\text{m}$ |
| Paramètres de maille(Å), | $a = 4.2696$ |
| Volume (Å ³) | $V = 77.83$ |
| Volume molaire (cm ³ /mol) | 23.44 |
| Masse volumique (g/cm ³) | 6.106 |
| Température de fusion | 1232° C |
| Largeur de bande interdite | 2.137 eV |
| Structure cristalline | cubique |
| Paramètre de maille | 4.2696 Å |
| Distances entre molécules: | |
| $d_{\text{Cu-O}}$ | 1,84 Å |
| $d_{\text{O-O}}$ | 3.68 Å |
| $d_{\text{Cu-Cu}}$ | 3.02 Å |

➤ Propriétés optiques

Le Cu_2O possède des propriétés semi-conductrices de type p connues depuis l'année 1917 grâce aux travaux de Kennard et al. Il s'agit du premier oxyde connu possédant des propriétés semi-conductrices

Sa large bande interdite de 2,137 eV fait qu'en couche mince, il laisse passer la lumière de longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine du jaune). Mentionnons toutefois qu'en couches minces, la bande interdite peut varier par rapport à cette valeur qui concerne l'oxyde massif et pur. De plus, pour les couches minces c'est bien souvent le gap optique qui est considéré et non la bande interdite. La lumière d'une longueur d'onde inférieure à 580 nm est partiellement ou totalement absorbée, le rayonnement vert est partiellement transmis alors que le rayonnement bleu est absorbé. Il en résulte que les couches minces de Cu_2O apparaissent jaune transparent à l'œil nu. Cette transparence partielle à la lumière visible avec ses propriétés semi-conductrices, fait de l'oxyde cuivreux un bon candidat comme oxyde transparent conducteur de type p [1].

➤ Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre Cu_2O est un semi conducteur qui possède une conductivité électrique naturelle (intrinsèque) de type p avec une bande interdite directe de l'ordre de 2 eV à la température ambiante [6].

La conductivité électrique et la densité des trous des films de Cu_2O de type p varient avec la densité des sites vacants de cuivre, qui acte comme des accepteurs superficiels. Young et al. ont étudié l'effet de la température sur la conductivité électrique des films de Cu_2O , ils ont montré que la conductivité augmente en fonction de la température, due à l'augmentation de la concentration des trous dans le Cu_2O . Une étude similaire par Gopalakrishna et al. a conduit aux mêmes résultats en utilisant l'effet Hall, l'étude a révélé une augmentation significative de la conductivité et de la mobilité des nanocristalline de Cu_2O après le recuit. À part la température, les propriétés électriques du Cu_xO sont reliées aux dimensions de grains, à l'épaisseur du film et aux dopants. Liao et al. ont montré que les nanotubes de Cu_2O ont une mobilité élevé ($> 95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$), il est possible d'ajuster les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de Cu_2O en changeant la stœchiométrie et la cristallinité de ces films pendant la déposition. Les paramètres de l'élaboration des dépôts, notamment le pH de la solution dans l'électrodéposition, la pression et la concentration des ions dans la pulvérisation RF contribuent significativement au changement de la stœchiométrie et la cristallinité [1].

➤ propriétés physique-chimique

Les propriétés physique-chimique de Cu_2O sont présenter dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Quelques paramètres physique-chimique de Cu_2O [3,8]

| Formule | Cu_2O |
|---|--|
| Structure | Cubique |
| Groupe spatiale | $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ |
| Masse volumique | $6,10 \text{ g.cm}^{-3}$ |
| Masse moléculaire | $143,09 \text{ g.mol}^{-1}$ |
| Pourcentage atomique (%) | Cu : 66,67 – O : 33,33 |
| Pourcentage massique (%) | Cu : 88,82 – O : 11,18 |
| Constante diélectrique relative | 7,6 |
| Largeur de la bande interdite (E_g) | 1,9 – 2,2 eV |
| Masse d'un électron de la bande de conduction | 0,92 m_0 |
| Masse d'un trou de la bande de valence | 0,36 m_0 |
| Solubilité | Dans l'eau : non. Dans l'acide : oui. |
| Densité | 6.10g/cm ³ |
| Point de fusion | 1235 C |
| Coefficient de dilatation thermique | $2.3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (283 K) |

➤ Propriétés électronique

L'oxyde de cuivre est un semi-conducteur à gap direct, comme le montre la figure I.3 avec les extrêmes respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin (Γ point) qui est la transition bande-à-bande la plus basse de l'oxyde de cuivre. Il y a quatre autres transitions qui sont nommées selon les positions spectrales jaune, vert, bleu et indigo, respectivement (Figure I.3).

Le Cu_2O a une structure électronique des ions Cu^+ se terminant par $3d^{10} 4s^0$, avec des orbitales 4s dont l'énergie est légèrement plus élevée que les niveaux 3d. Le maximum de la bande

de valence du Cu_2O est principalement composé d'un caractère Cu : 3d, alors que la partie inférieure est de caractère O : 2p. La contribution principale dans la région inférieure de la bande de conduction correspond aux états Cu : 4s [3].

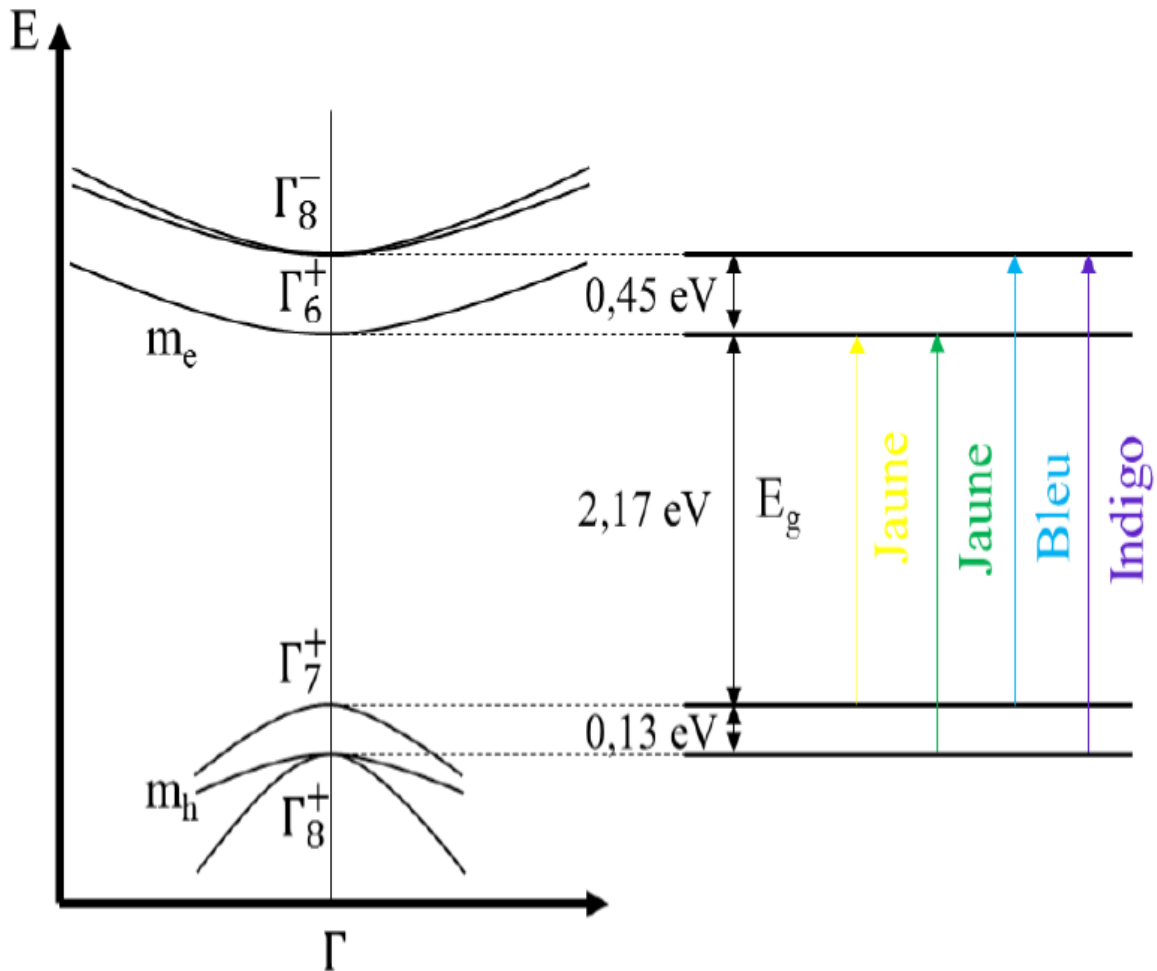


Figure I.3 : Schémas de la structure de bande de Cu_2O [3]

➤ Défauts d'origines dans le cristal de Cu_2O

L'oxyde de cuivre possède des défauts ponctuels intrinsèques dans sa structure [39], comme les lacunes simples, les défauts interstitiels et les défauts anti-sites ; la figure I.4 présente les différents défauts peut exister dans le Cu_2O [9].

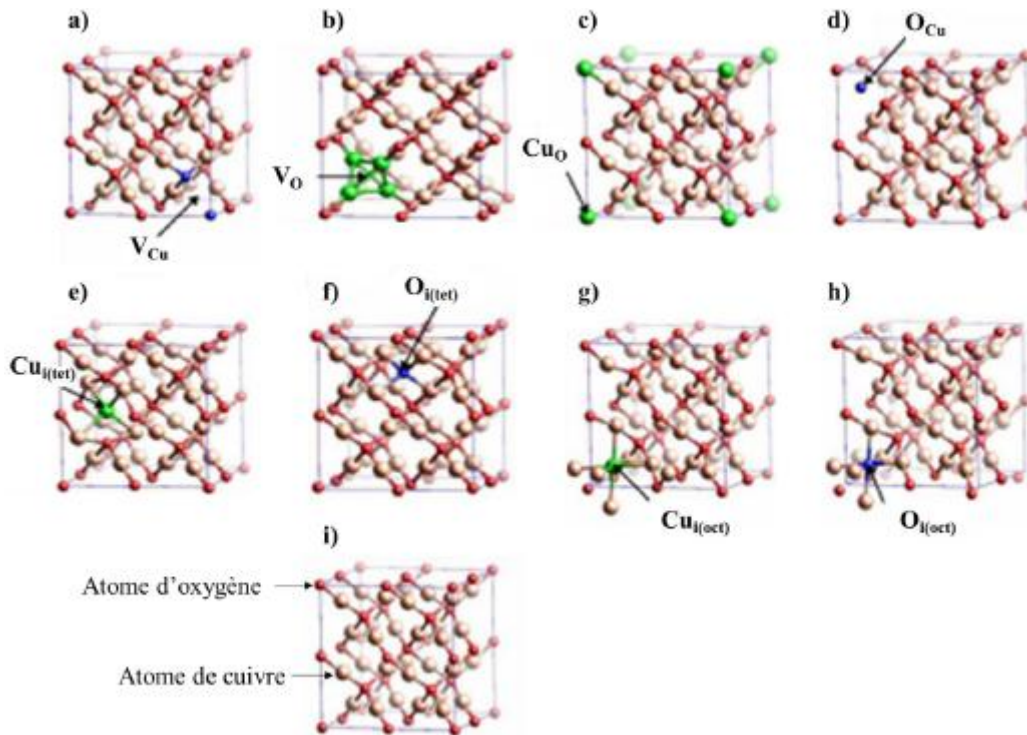


Figure I.4 : Les différents défauts présents dans le réseau cristallin de Cu_2O : **a)** V_{Cu} , **b)** V_{O} , **c)** Cu_{O} , **d)** O_{Cu} , **e)** $\text{Cu}_{\text{i(tet)}}$, **f)** $\text{O}_{\text{i(tet)}}$, **g)** $\text{Cu}_{\text{i(oct)}}$, **h)** $\text{O}_{\text{i(oct)}}$. **i)** Présente la stœchiométrie de 48 atome de Cu_2O [9].

- Lacune simple de cuivre VCu et d'oxygène VO : Ce défaut correspond aux sites qui deviennent inoccupés dans le réseau cristallin (Figure I.4 a, b).
- Le défaut anti-site CuO et OCu : C'est un échange de site entre les atomes de cuivre et les atomes d'oxygène (Figure I.4 c, d).
- Le cuivre interstitiel (Cui(oct) et Cui(tet)) et l'oxygène interstitiel (Oi(oct) et Oi(tet)) : Ce sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome interstitiel du cuivre (ou oxygène) est entouré par quatre atomes d'oxygène (ou cuivre), l'atome est dans un site tétraédrique (Figure I.4 e, f), et s'il est entouré par six, c'est un site octaédrique (Figure I.4 g, h).

Selon le type de conduction de l'oxyde de cuivre, Wang et al. ont divisé ces défauts en défauts natifs accepteurs (VCu , Oi et OCu) et en défauts natifs donneurs (VO , Cui et CuO) [3].

➤ Propriétés catalytiques

L'oxyde de cuivre (Cu_2O), a attiré l'attention dans l'application de fractionnement de l'eau, dans la conversion de l'énergie solaire et l'assainissement environnemental photo-catalytique sous irradiation à la lumière visible en raison de sa bande interdite directe (2,2 eV), de sa faible toxicité et de sa bonne acceptabilité environnementale. De plus, comme les potentiels d'électrode standard de $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ (0.160 eV) sont plus négatifs que ceux d' $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ (0.695 eV), il est possible pour le Cu_2O d'activer l'oxygène pour générer des espèces réactives d'oxygène (ROS). Il est bien connu que

le défaut d'oxygène joue un rôle important dans les processus d'activation de l'oxygène moléculaire, car il peut agir comme site d'adsorption, entraînant une amélioration des performances d'activation [6].

II. Élaboration de d'oxyde de Cuivre

II.1. Techniques d'élaboration

Les couches minces de Cu_2O peuvent être élaborées via des techniques très diverses : dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [10], électrodéposition [11], dépôt par bain chimique [12], oxydation du cuivre métallique [13], ablation laser [14] et pulvérisation cathodique [15].

Le dépôt chimique en phase vapeur est une méthode très utilisée, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il permet d'obtenir des croissances rapides pour des coûts moindres. Toutefois, la pureté des couches est également moindre et, selon l'équipement utilisé, des problèmes d'homogénéité des couches sont possibles [2].

L'électrodéposition est très utilisée également. Méthode physico-chimique, ses principaux avantages sont la possibilité de déposer à basse température et de donner des couches plus homogènes que le dépôt chimique en phase vapeur. Son principal défaut est que le substrat doit nécessairement être conducteur pour que le dépôt soit possible [2].

La méthode du bain chimique est la plus rare. Elle est relativement semblable au dépôt chimique en phase vapeur si ce n'est que la réaction de dépôt se fait en phase liquide et non en phase vapeur. Cette méthode permet de déposer des films homogènes sans recourir à un équipement onéreux et à basse température, le tout de manière reproductible, mais à condition qu'il existe une réaction permettant de déposer le matériau souhaité, sur le substrat souhaité, et dans les conditions voulues. Cette méthode présente le défaut de produire une grande quantité de déchets. [2]

Une autre méthode consiste à oxyder le cuivre métallique en Cu_2O . Elle dépend donc fortement de la couche initiale de cuivre métallique. Aussi, soit l'échantillon de cuivre est particulièrement épais et seule la surface est oxydée, et donc le substrat est le cuivre métallique, soit la couche initiale de cuivre est une couche mince qui doit donc être préalablement obtenue via une autre méthode qui, dans la plupart des cas, peut être adaptée pour déposer directement Cu_2O . Cette méthode existe mais est assez spécifique [2].

Dans les dernières années, l'électrodéposition est l'une des méthodes la plus intéressante pour la synthèse des couches minces d'oxyde semi-conducteur. et le tableau suivant présentera quelques travaux d'électrodéposition de Cu_2O .

Tableau II.1 : Quelques publications sur l'électro-dépôt de Cu₂O [4].

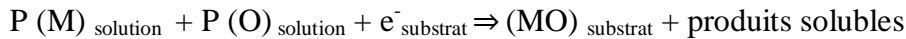
| Source | Année | Température (°C) | Bain de dépôt aqueux | Potentiel de dépôt |
|---------------------|-------|------------------|--|---|
| Switzer et al. | 1996 | 25-65 | Sulfate de cuivre : 0.4M Acide lactique : 2.7 M NaOH - pH = 9-12 | -0.35 ; -0.55 V/ECS |
| Somasundaram et al. | 2007 | 60 | Sulfate de cuivre 0.4M Lactate de sodium : 3 M NaOH : 4 M - pH = 9 | -0.40V/Ag/AgCl |
| Teng et al. | 2008 | 25-65 | Sulfate de cuivre : 0.4M Acide lactique : 2.7 M NaOH - pH = 11 | -0.40V/Ag/AgCl |
| Zangari et al. | 2010 | 21 | Sulfate de cuivre : 0.3M Acide lactique : 3 M NaOH : 5M - pH = 12 | -0.50V/ECS |
| Lin et al. | 2010 | 60 | Sulfate de cuivre : 0.4M Acide lactique : 3 M NaOH - pH = 9-11 | -0.30V (Cellule à deux électrodes : électrode de travail et contreélectrode) |
| Whan et al | 2012 | 75 | CuSO ₄ (5H ₂ O) | -1.10 V/ECS |
| Izaki et al. | 2014 | 40 | Acétate de cuivre : 0.4M Acide lactique : 3 M KOH - pH = 12.5 | -0.45 V/ECS |

II.2.Électrodéposition :

L'électrodéposition est une méthode électrochimique consiste à déposer une couche minces sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électro-lytiquement soit à courant imposé (0 et 200 μ A pour une tension variant de -10 V à +10 V), soit à potentiel imposé. Les dépôts ont été réalisés à la température ambiante et à la pression atmosphérique. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôle de la composition de la solution fait espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité [16].

II.3.Principe d'électrodéposition des oxydes métalliques

Le mécanisme de l'électrodéposition d'un oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par électrodéposition cathodique peut être donnée comme suit [1] :



Avec P (M) est le précurseur de métal et P (O) est le précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution.

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

❖ Premier cas :

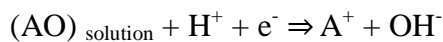
Le précurseur du couple oxydo-réducteur est l'espèce du métal, comme c'est illustré dans la réaction suivante :



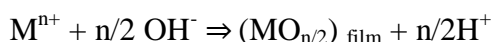
La préparation cathodique de Cu_2O , un semi-conducteur de type p, à partir de Cu^{2+} est un exemple de cette méthodologie.

❖ Deuxième cas:

Le précurseur redox est le précurseur de l'oxygène (noté AO). Plusieurs précurseurs ont été utilisés tels que O_2 , NO_3^- et H_2O_2



En présence de l'espèce métallique dissoute dans la solution et par l'augmentation locale du pH à la surface de l'électrode, les ions métalliques précipitent directement sur la surface de l'électrode comme un oxyde ou un hydroxyde et forment aussi un film qui couvre l'électrode :



À partir des considérations ci-dessus, on peut affirmer que l'électrodéposition des nanostructures d'oxydes mixtes peut être facilitée simplement en mélangeant les précurseurs dans le bain de dépôt [1]

III. Applications du Cu_2O

Depuis ces dernières années, les applications des nanostructures de Cu_2O ont reçu beaucoup d'attention en raison de ses multiples propriétés intéressantes (structurales, optiques, électriques, etc...); ce qui en fait un matériau très prometteur pour une large gamme de dispositifs dont nous en citons quelques-unes ci-après.

III.1.Cellules solaires

Les nanostructures de Cu_2O représentent un bon candidat pour développer des dispositifs optiques, comme les cellules solaires à hétérojonctions et les diodes électroluminescentes (LEDs).

Ils ont attiré l'attention grâce à leur efficacité de conversion de l'énergie de 18 % et leur coefficient d'absorption qui dépasse celui de Si monocristallin. Il est possible d'obtenir des cellules solaires à hétérojonctions en raccordant un semi-conducteur de type p avec un semi-conducteur de type n comme le ZnO, le CdO [61] ou le TiO₂. Parmi ces matériaux, le ZnO est le plus stable et possède un faible désaccord de maille (7.6 %) entre la structure cristalline de ZnO (002) et le Cu₂O (111). La plus grande efficacité reportée pour une hétérojonction de ZnO-Cu₂O selon les travaux de Minami et al était de 3.83 % (Figure III.1) [1] .

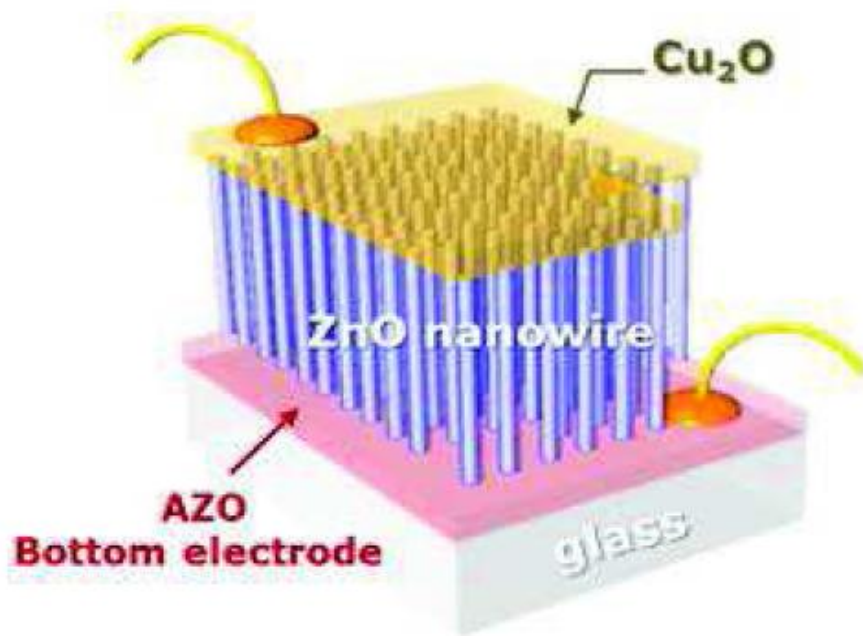


Figure III.1 : Schéma 3D de la structure d'une cellule solaire [1].

III.2. Diodes Electroluminescentes (LEDs)

D'autre part, le Cu₂O a été largement utilisé dans les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) [17, 18]. Pour augmenter leur efficacité, il est important d'optimiser les capacités d'injection des porteurs à l'interface des couches actifs et de l'anode. Kim et al. ont rapporté l'intérêt d'utilisation d'un mixte de stœchiométrie de CuO et Cu₂O pour augmenter le rendement du (OLED) [17], le mélange stœchiométrique de Cu_xO contient une forte densité de défauts, notamment, les lacunes d'oxygène ou les atomes d'oxygène non liés, qui agissent comme des états extra-énergétiques au sein du gap de la couche de Cu_xO.

III.3. Capteurs

Le Cu₂O possède également d'autres propriétés intéressantes pour des applications technologiques telles que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où

son application autant que capteur chimique, bio et de gaz. Il est aussi utilisé dans les photo-détecteurs en raison de sa faible bande interdite et ses propriétés optoélectroniques [19-20]. Sahoo et al. ont montré l'excellente performance des photos détecteurs à base des nanotubes de Cu_2O [21], ils ont adopté la technique métal/semi conducteur/métal (MSM) pour la détection des photons sous des conditions d'obscurité et d'illumination.

Le Cu_2O offre la possibilité de développer les capteurs de gaz à base d'un semi conducteur à haute sensibilité. Les propriétés de capture de Cu_2O peuvent être optimisées en diminuant sa taille jusqu'à l'échelle nanométrique et en ajoutant des dopants appropriés. Les particules catalytiques comme le Pd [22], attachés à la surface du Cu_2O augmentent sa sensibilité à cause des effets induits.

Egalement, le Cu_2O a été utilisé comme électrodes dans les biocapteurs électrochimiques, en l'occurrence les capteurs de Glucose [23], la plus part de ces capteurs nécessite l'utilisation de l'enzyme oxydase de glucose.

III.4. Traitement photo-catalytique

Ces dernières années, de vastes efforts de recherche fondamentale et de développement de processus pratiques ont été consacrés au traitement de l'eau polluée. Hormis les procédés d'adsorption, de filtration et de sédimentation, la photo-catalyse des semi conducteurs a suscité beaucoup d'attention au cours de ces dernières années comme solution prometteuse pour les problèmes environnementaux [24].

III.4.1 Principe de la photo-catalyse

Depuis la découverte de Fujishima et Honda [96] que l'eau peut être décomposée en hydrogène et en oxygène par photo-électrochimie à l'aide d'une électrode semi-conductrice (TiO_2) sous irradiation UV, d'autres travaux plus approfondis ont été réalisés pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant divers photo-catalyseurs à semi-conducteur. Au cours de ces dernières années, l'intérêt scientifique et technique pour la photo-catalyse hétérogène, traduit par de nombreux articles dans la littérature, a également été axé sur les applications environnementales telles que le traitement de l'eau et la purification de l'air. A l'heure actuelle, plusieurs semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , Fe_2O_3 , CdS , PbS , ZnS , CdSe , etc, peuvent être utilisés comme photo-catalyseurs [24]

Parmi ces semi-conducteurs ; le Cu_2O : sont activité photo-catalytique est un processus bien connu et employé à cause de sa faible énergie de gap et son coût bas. Il est utilisé pour dégrader la contamination organique et la décomposition de l'eau. Un système photo-catalytique hétérogène est constitué de matériaux semi-conducteurs (photo-catalyseurs) en contact avec un liquide ou un gaz. Lorsqu'un semi-conducteur illuminé, il absorbe une lumière de longueur d'onde supérieure ou égale

à l'énergie de sa bande interdite. Un électron (e^-) est éjecté de la bande de valence BV vers la bande de conduction BC en générant simultanément un trou (h^+) dans la BV [1].

Les paires électron/trous photo-excitées diffusent vers la surface du matériau photo-catalytique et réagissent chimiquement avec les molécules accepteuses (A) ou un donneuses (D) d'électron adsorbé ou proche de la surface pour produire des radicaux libres très réactifs (OH^\bullet) et ($O_2^{\bullet-}$). Ces radicaux sont capable de minéraliser la plus part des molécules organiques. Le principe simplifié de la photo-catalyse est schématisé dans la figure III.2 [1].

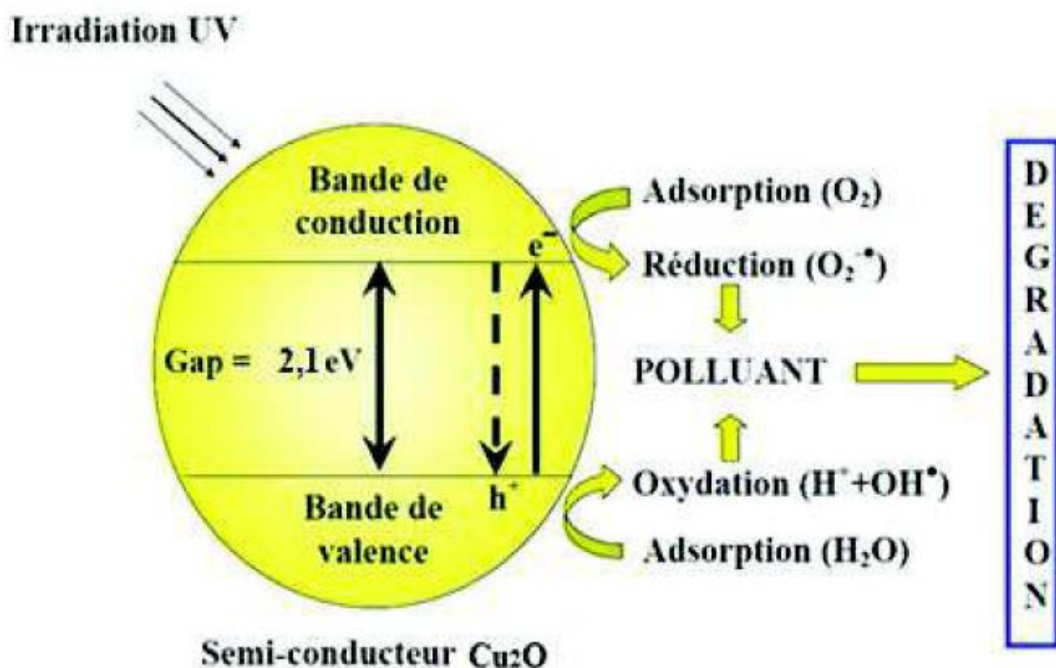


Figure III.2 : Schéma représente le processus photo-catalytique hétérogène dans une particule de Cu_2O sous illumination [1]

Le facteur principal qui limite l'activité photo-catalytique est la recombinaison des paires électron-trou, laquelle se traduit par une perte d'énergie photoélectrique sous forme d'une chaleur (recombinaisons radiatives). Pour résoudre ce problème, le Cu_2O est généralement couplé avec d'autres semi-conducteurs pour former des hétérojonctions, dont l'un des bons candidats est le TiO_2 . Barreca et al ont démontré une excellente performance de Cu_2O photo-catalyseur pour la production de H_2 en présence du méthanol, ils ont supposé que le méthanol empêche la recombinaison d'électron-trou et se comporte comme une source d'hydrogène [1].

III .4.2Colorants

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement, parce qu'ils sont généralement des composés toxiques difficilement dégradables. Le traitement par

photocatalyse est une alternative prometteuse pour l'élimination de ces composés organiques solubles. Il peut conduire à la minéralisation complète de ces composés en gaz carbonique, eau et acides minéraux dans des conditions douces de pression et de température. Contrairement aux procédés physiques (la coagulation floculation ou l'adsorption) consiste simplement en un transfert de polluants du milieu aqueux à un autre milieu, la photo-catalyse hétérogène les élimine donc totalement.

III.4.3 Colorant choisis

En utilisant les deux colorants organiques suivants : l'orange de méthyle (OM) le bleu de méthylène (BM).

➤ Le bleu de méthylène

La premier composé organique qui ne doit utiliser c'est : Le bleu de méthylène (C.I. Basic Blue 9 ou C.I. 52015), est un colorant de la classe des phénothiazines. Son nom dans la nomenclature systématique est Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium. La représentation en Figure III.3, est souvent reportée pour décrire le bleu de méthylène, composé ionique ; toutefois la charge n'est pas localisée sur l'atome de soufre. Ce cation à large ensemble d'électrons pi, présente différentes formes de résonance : son coefficient d'extinction moléculaire est élevé et il confère une brillance remarquable aux milieux qu'il colore. [25]

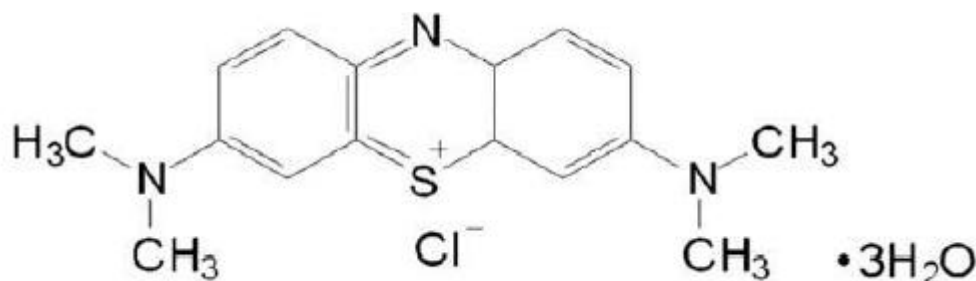


Figure III.3 : Une représentation de la molécule de bleu de méthylène tri-hydraté. [25]

➤ Orange de méthyle

La 2^{ème} composé c'est l'orange de méthyle : est une poudre fin rouge peu soluble dans l'eau et l'alcool, son nom commercial est 4-[[4 diméthyle amino]phényle] -azo] benzène sulfonate de sodium. Sa formule chimique $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ présentée dans la figure III.4.

L'orange de méthyle dégage des vapeurs toxiques d'oxyde d'azote, d'oxyde de soufre, de monoxyde et de dioxyde de carbone lorsqu'il est chauffé jusqu'à décomposition.

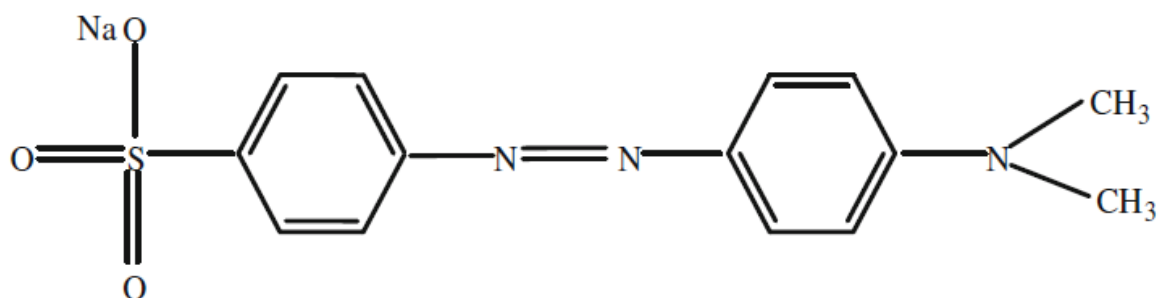


Figure III.4 : Structure moléculaire de l'orange de méthyle (OM) [26]

III.4.3 Mécanisme possible de photo-dégradation

Afin de mieux comprendre la différence dans l'activité photo-catalytique des deux colorants, un mécanisme de photo-dégradation détaillé pour chaque colorant étudié sera proposé. Les figures III.5, III.6, illustrent respectivement les principales étapes des mécanismes proposés pour la dégradation de BM et OM, à partir desquels les produits intermédiaires pendant le procédé de photo-catalyse peuvent être identifiés [24]

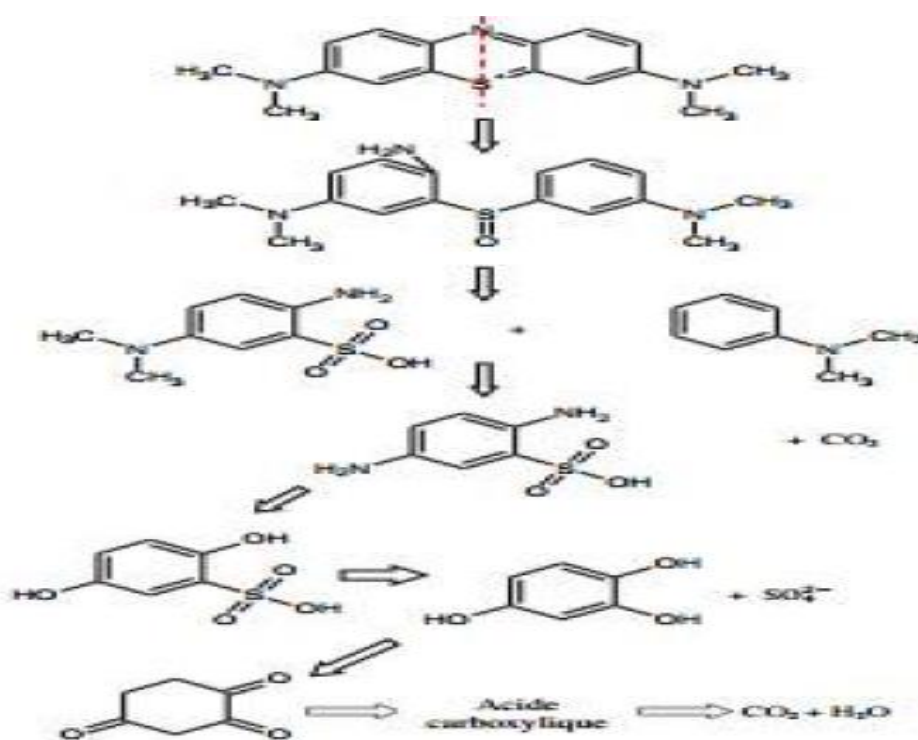


Figure III.5 : Mécanisme proposé pour la dégradation du colorant organique BM [24]

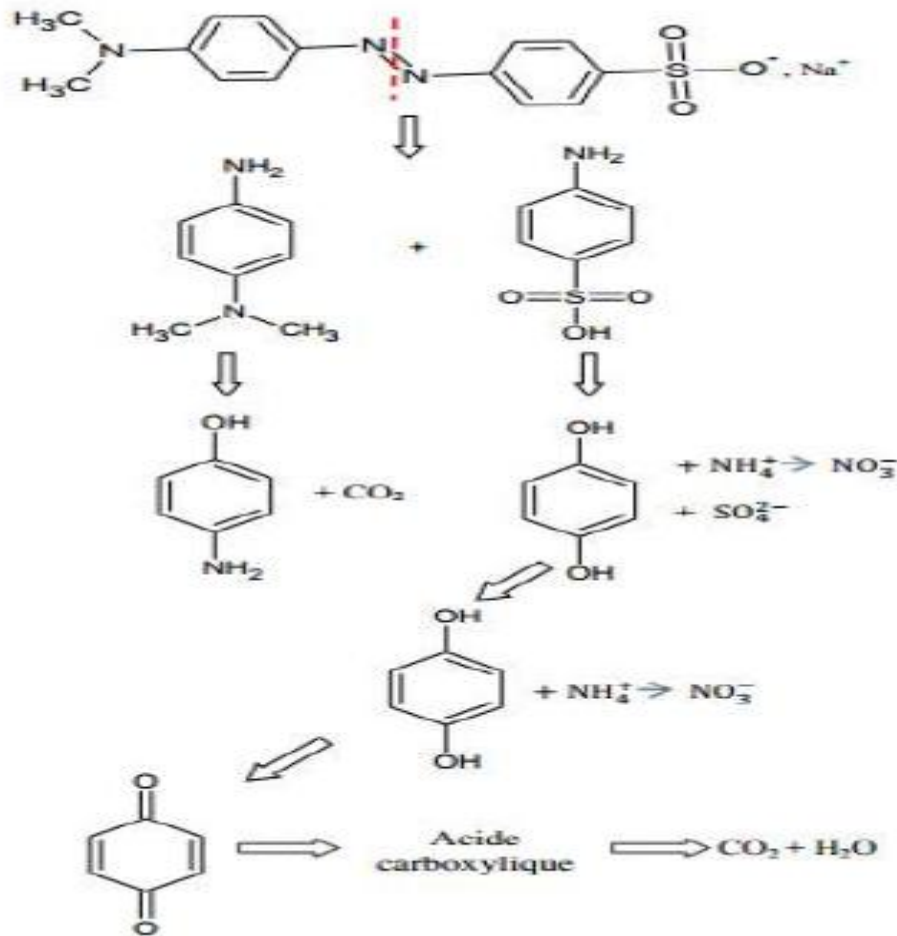


Figure III.6 : Mécanisme proposé pour la dégradation du colorant organique OM [24]

Au cours du processus de photo-catalyse du BM (Figure III .5), l'irradiation UV peut créer un déséquilibre de charge électronique au niveau de la liaison N=C qui provoquera son instabilité. En outre, les radicaux OH^\bullet peuvent attaquer la liaison $\text{C-S}^+=\text{C}$ conduisant à $\text{C-S}(\text{=O})-\text{C}$, ce qui nécessitera l'ouverture du cycle aromatique central contenant deux hétéroatomes S et N . Ainsi, l'atome N se trouvant avec un doublet libre va capter des protons H^+ obtenus de l'équation (1) pour former NH_2 . Les groupes sulfoxydes peuvent être attaqués par les radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$ (équation (2)) conduisant à leur dissociation via les réactions suivantes :



Les radicaux CH_3^\bullet réagissent avec les OH^\bullet pour former du méthanal CH_2O qui va s'oxyder à son tour en produisant du CO_2 et H_2O selon les équations suivantes :



Les groupes amino peuvent être substitués par les radicaux OH^\bullet pour former le phénol correspondant et permettre la libération de radicaux NH_2^\bullet qui génèrent les ions ammonium, ammoniac et nitrate par les réactions suivantes :



L'acide sulfonique réagira avec les radicaux OH^\bullet pour former des ions SO_4^{2-} :



Dans le cas d'OM (Figure III.6), étant donné que le radical $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ est très encombré, il est donc peu réactif au début de la photo-catalyse. Nous supposons que l'attaque de la molécule OM se fait au niveau de la double liaison $\text{N}=\text{N}$. Au cours du processus de Photo-catalyse, les radicaux OH^\bullet réagiront successivement avec les groupements $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NH_2 , et SO_3H , ce qui prolonge leur substitution. De plus, l'énergie de liaison $\text{N}=\text{N}$ est relativement élevée (4,33 eV). Pour toutes ces raisons, l'efficacité de la dégradation par effet Photo-catalytique est assez faible.

De la même manière que le BM, le radical CH_3^\bullet réagit avec les OH^\bullet pour produire du CO_2 et H_2O comme produit final (équations (5) et (6)), et le groupement amino ainsi que l'acide sulfonique peuvent se substituer par les radicaux OH^\bullet pour générer les ions nitrate (équations (7-10)) et ions SO_4^{2-} (équations (11) et (12)), respectivement [24].

Références bibliographiques

1. L. SAMIHA, Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu_2O), thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2016.
2. L. BERGEROT, Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2015.
3. B. IBRAHIM YAACOUB, Fabrication des homo-jonctions n-p d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2019.
4. S. K. DAOUD, Préparation électrochimique et caractérisation de couches nanostructures de semi-conducteurs de type p pour cellules photovoltaïques hybrides, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie de Paris, 2016.
5. M. DJAWIDA, Mesures des Caractéristiques d'un Dispositif Microélectronique à Base D'oxyde. Investigation des Nanostructures, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2018.
6. B. ABDERRAHMANE, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc dopées aux métaux pour des applications photovoltaïques et en détection de gaz, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2019.
7. Z. NADIA, Electrodeposition d'oxydes de cuivre sur un substrat d'aluminium: Influence de la nature du milieu, Mémoire de magister, Université A. Mira – Bejaia, 2015.
8. D. IMENE, Etude des propriétés structurales et magnétiques des semi-conducteur Cu_2O dopées avec les métaux de transition, Thèse de doctorat, Université Laarbi Tébéssi – Tébéssa.
9. A. SOON, X.Y. CUI, B. DELLEY, S. WEI, C. STAMPFL, Native defect-induced multifarious magnetism in nonstoichiometric cuprous oxide: First principles study of bulk and surface properties of $\text{Cu}_2\text{-}x\text{O}$, *Physical Review*. **B 79**, 035205 (2009).
10. A. DU PASQUIER, Z. DUAN, N. PEREI, Y. LU, Cuprous Oxide Solution Preparation and Application to $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ Solar Cells, *Electrochemical Society Transactions*. **28**, 179-190 (2010).
11. L. WANG, M. TAO, Fabrication and Characterization of p-n Homojunctions in Cuprous Oxide by Electrochemical Deposition, *Electrochemical and Solid-State Letters*. **10**, H248-H250 (2007).

12. S. V. GANZHA, S. N. MAKSIMOVA, S. N. GRUSHEVSKAYA, A. V. VVEDENSKII, Formation of Oxides on Copper in Alkaline Solution and Their Photo electrochemical Properties, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. **47**, 191-202 (2011).
13. K.V. RAJANI, S. DANIELS, E. MCGLYNN, R. P GANDHIRAMAN, R. GROARKE, P. J MCNALLY, Low temperature growth technique for nanocrystalline cuprous oxide thin films using microwave plasma oxidation of copper, Elsevier B.V. All rights reserved. **71**, 160-163 (2012)
14. X. ZOU, G. FANG, J. WAN, X.HE, H. WANG, N. LIU, H. LONG, AND X. ZHAO, Improved Subthreshold Swing and Gate-Bias Stressing Stability of p-Type Cu₂O Thin-Film Transistors Using a HfO₂ High-*k* Gate Dielectric Grown on a SiO₂/Si Substrate by Pulsed Laser Ablation, *Ieee Transactions on electron devices*. **58**, 2003-2007 (2011).
15. Y. WANG, P. MISKA, D. PILLOUD, D. HORWAT, F. MÜCKLICH, J. F. PIERSON, Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu₂O thin films after air annealing, *Journal of Applied Physics*. **115**, 073505 (2014).
16. H. LABIDI, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi, 2016.
17. S. KIM, K. HONG, K. KIM, I. LEE, J. LEE, Phase-controllable copper oxides for an efficient anode interfacial layer in organic light-emitting diodes†, *The Royal Society of Chemistry*. **22**, 2039-2044 (2012).
18. G. B. MURDOCH, M. GREINER, M. G. HELANDER, Z. B. WANG, Z. H. LU, A comparison of CuO and Cu₂O hole-injection layers for low voltage organic devices. *Applied Physics Letters*. **93**,178-288 (2008).
19. S.B. WANG, C.H. HSIAO, S.J. CHANG, K.T. LAM, K.H. WEN, S.C. HUNG, S.J. YOUNG, B.R. HUANG, A CuO nanowire infrared photodetector, *Sensors and Actuators*. **171**, 207- 211 (2011).
20. S. MANNA, K. DAS, S. K. DE, Template-Free Synthesis of Mesoporous CuO Dandelion Structures for Optoelectronic Applications, *American Chemical Society*, **2**, 1536-1542 (2010).
21. S. SAHOO, S. HUSALE, B. COLWILL, T. LU, S. NAYAK, P. M. AJAYAN. Electric Field Directed Self-Assembly of Cuprous Oxide Nanostructures for Photon Sensing, *American Chemical Society*. **3**, 3935-3944 (2009).

22. S. PARK, H. KHEEL, G.J. SUN, H.W. KIM, T. KO, CH. LEE, Room-Temperature Hydrogen Gas Sensing Properties of the Networked Cr₂O₃-Functionalized Nb₂O₅ Nanostructured Sensor, *Metals and Materials international* . **22**, 730-736 (2016).
23. S. PARK, H. BOO, T.D. CHUNG, Electrochemical non-enzymatic glucose sensors, *Analytica Chimica Acta*. **556**, 46-57 (2006).
24. L. MERIEM, Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications photo-électro-catalytique, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2019.
25. Z. SMAHI, Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaïd – Tlemcen, 2017.
26. J. PAL, M. K. DEB, D. K. DESHMUKH, Removal of methyl orange by activated carbon modified by silver nanoparticles, *applied water science* . **3**, 367-374 (2013).

Chapitre II

Techniques d'élaboration et de caractérisations des couches minces de Cu₂O

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes méthodes et techniques utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts électrochimiques de Cu₂O.

II.1. Appareillage et matériaux expérimentaux

Le matériel nécessaire ainsi que l'appareillage expérimental consacré à la réalisation de nos couches, les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse, les électrodes, les cellules et le montage électrochimique sont présentés dans cette partie du travail. Les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons sont aussi décrites.

II.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés sont classés comme suit : CuSO₄ et l'acide citrique C₆H₈O₇ sont utilisés pour l'élaboration des couches minces de Cu₂O, Le bleu de méthylène et l'orange de méthyle ont été utilisés comme des colorants. Et le NaOH comme électrolyte support, tous ces produits ont été utilisés respectivement, pour l'étude électrochimique et photo-électro-catalytique.

II.1.2. Bain d'électrolyse

Pour la synthèse des couches minces de l'oxyde de cuivre, nous avons opté pour le choix du milieu réactionnel, où la composition chimique de la solution électrolytique a été préparée de la façon suivante: dans un milieu aqueux, on dissout une quantité de 0,05 CuSO₄ dans l'eau distillée, et on ajoute une quantité de 0,06M de C₆H₈O₇ et une quantité de NaOH, enfin on mesure le pH de notre bain électrolytique à l'aide d'un pH-mètre à la valeur de ≈10,5. La caractérisation électrochimique et optique ont été effectuées à l'air libre et à température ambiante.

II.1.3. Electrodes

L'électrode de référence : c'est l'électrode qui nous permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS: Hg/Hg₂Cl₂/KCl) dont le potentiel standard par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène à 25°C est égal à + 0.244 V/ENH.

Electrode auxiliaire : L'électrode utilisée est un fil ou une plaque de platine.

Electrode de travail: Le substrat utilisé est en verre recouvert d'une couche semi-conductrice d'étain dopé au fluor (FTO) dont la résistivité est 6–8 Ω/cm².

II.1.4. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre muni d'un couvercle à travers laquelle sont introduites nos trois électrodes. Sa capacité volumique est de 50 ml, ce volume est suffisant pour que la concentration d'espèces électro-actives reste invariable pendant l'électrolyse.

II.1.5. Appareillage électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé, il est constitué essentiellement d'un Potentiostat/Galvanostat (VoltaLab - PGZ301) piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel VolaMaster 4, qui permet de choisir la méthode, les paramètres expérimentaux et le traitement des données. Ce potentiostat permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa.

II.2. Techniques électrochimiques d'élaboration

II.2.1 Électrodéposition

L'électrochimie est le domaine de la chimie qui traite les relations entre les courants électriques et les réactions chimiques produites à l'interface de deux systèmes conducteurs échangeant des charges électriques. Par exemple, lors de la mise en contact d'un métal M avec un électrolyte (solution contenant des ions), un échange électronique s'établit entre les atomes du métal et ses ions M^{n+} dissous dans la solution: ceci se traduit par une réaction d'oxydoréduction :



La figure II.1 présente le schéma d'un montage expérimental qui est généralement utilisé. Trois électrodes, reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat, sont plongées dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. L'électrolyte est selon la méthode électrochimique utilisée est non ou agité en permanence par un agitateur magnétique. Une première électrode dite « électrode de travail » est le substrat lui-même sur lequel le Cu₂O va être électro-déposé. Il est important d'utiliser un substrat conducteur afin de lui appliquer un certain potentiel. Une deuxième électrode appelée « contre électrode » sert à mesurer la densité de courant lors de la réaction de l'électrodéposition. Et la troisième électrode est « l'électrode de référence » dont le potentiel est fixe et ne varie pas pendant la mesure. Le substrat commence à se recouvrir de Cu₂O lorsqu'il est porté à un certain potentiel pouvant entraîner une oxydation ou une réduction selon la réaction chimique souhaitée. À l'aide des diagrammes potentiel-pH, on peut prédire les conditions de stabilité des métaux dans les solutions [1].

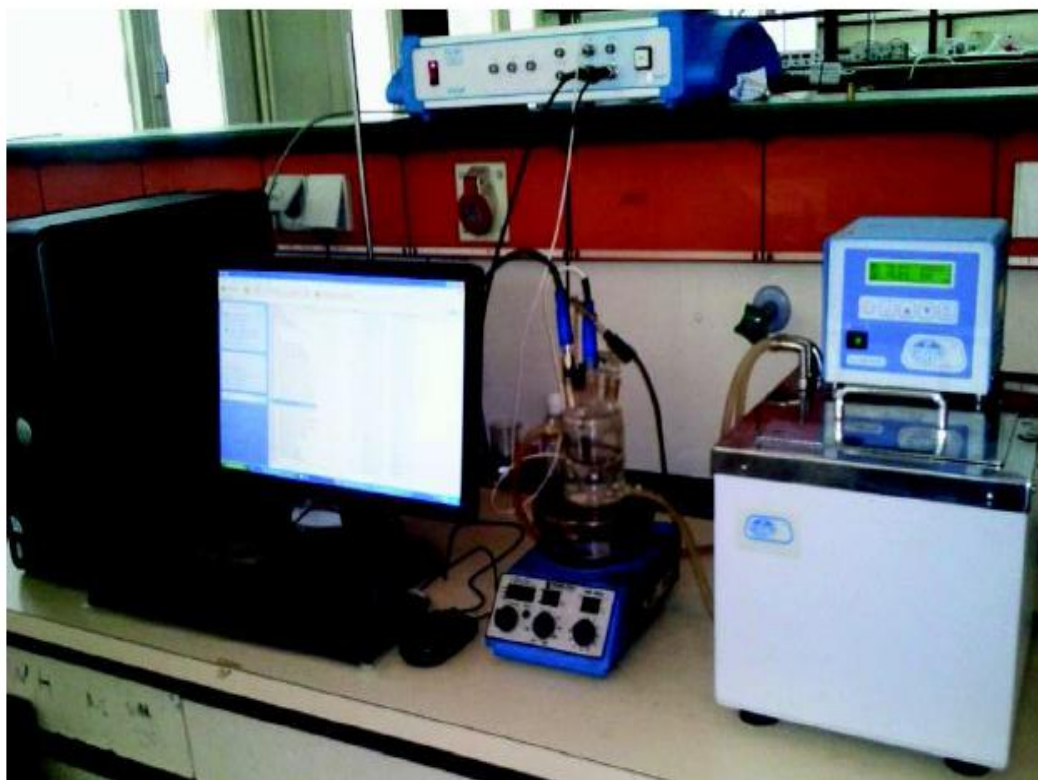


Figure II.1 : Schéma du système utilisé pour l'étude électrochimique.

II.2.2. Voltampérométrie cyclique

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

Lors du balayage aller, pour $E < E_{eq}$, il y a apparition d'un courant négatif qui est associé à la consommation d'électrons "courant cathodique" ; qui est due au dépôt métallique ou à la réduction du proton. Et lors du balayage retour, pour $E > E_{eq}$ il y a apparition d'un courant positif "courant anodique" qui est due à l'oxydation (dissolution) des espèces réduites durant l'aller. L'allure de la variation de la densité de courant en fonction du potentiel est appelé voltampérogramme cyclique est donnée par le figure II.2 [2].

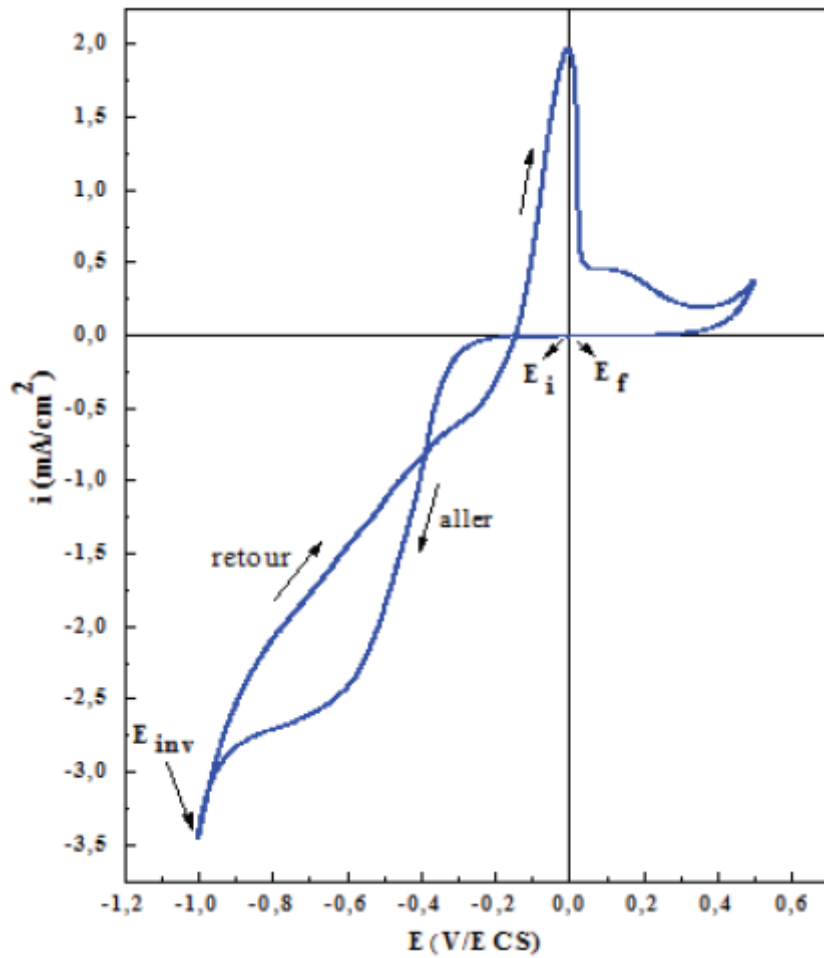


Figure II.2 : Exemple de voltampérogramme présentant les signaux d'oxydo-réduction de Cu₂O [2].

II.2.3. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à appliquer un potentiel choisi à partir de la voltamétrie cyclique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et de tracer la variation de la densité du courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode en fonction du temps. Le tracé de la courbe chronoampérométrique appelée aussi transitoire courant-temps est caractérisé par trois étapes essentielles (Figure II.3) [3].

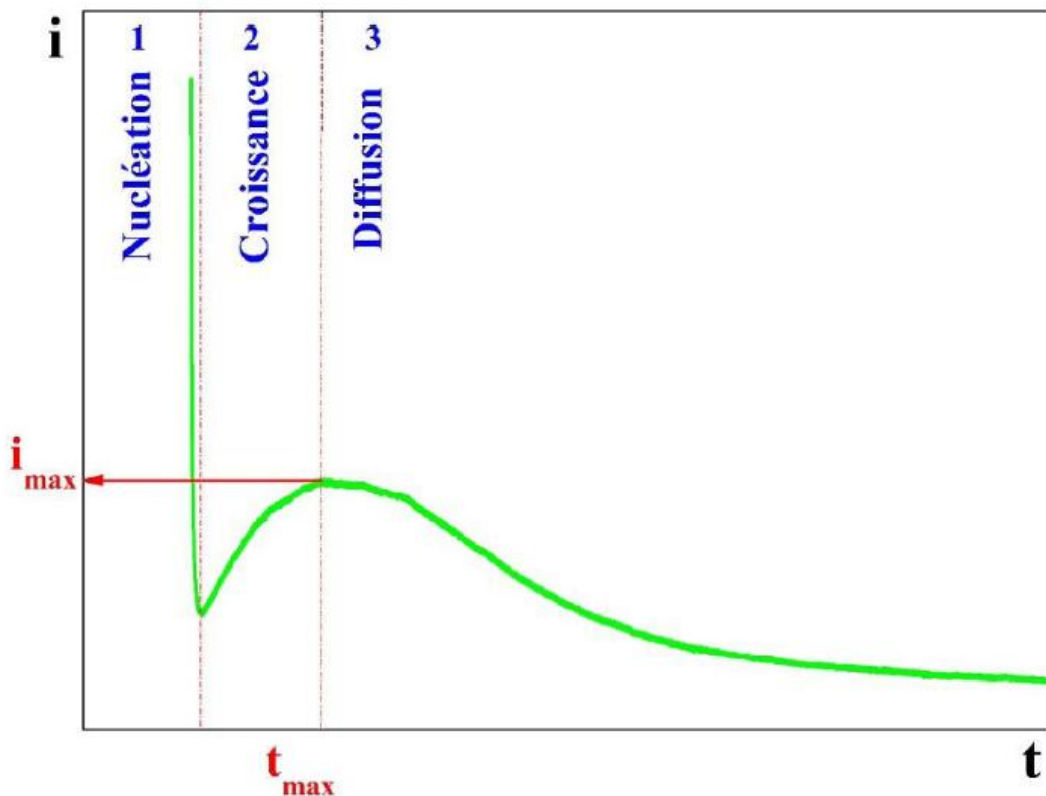


Figure II.3 : Courbe chronoampérométrique typique de Cu₂O

- Etape 1 (Germination ou nucléation) : Correspond à la formation des premiers germes sur la surface de l'électrode de travail.
- Etape 2 (Croissance) : Correspond à la croissance de ces germes.
- Etape 3 (Diffusion) : Correspond au fait que la diffusion des ions devient l'étape limitant pour la croissance du film déposé [3].

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons - matière. Le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Sous l'impact de ce faisceau, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X sont émis par la cible. Les électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. Les électrons secondaires fournissent des informations d'ordre topographique alors que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence le contraste chimique de l'échantillon (l'intensité augmente avec le numéro atomique) [4].

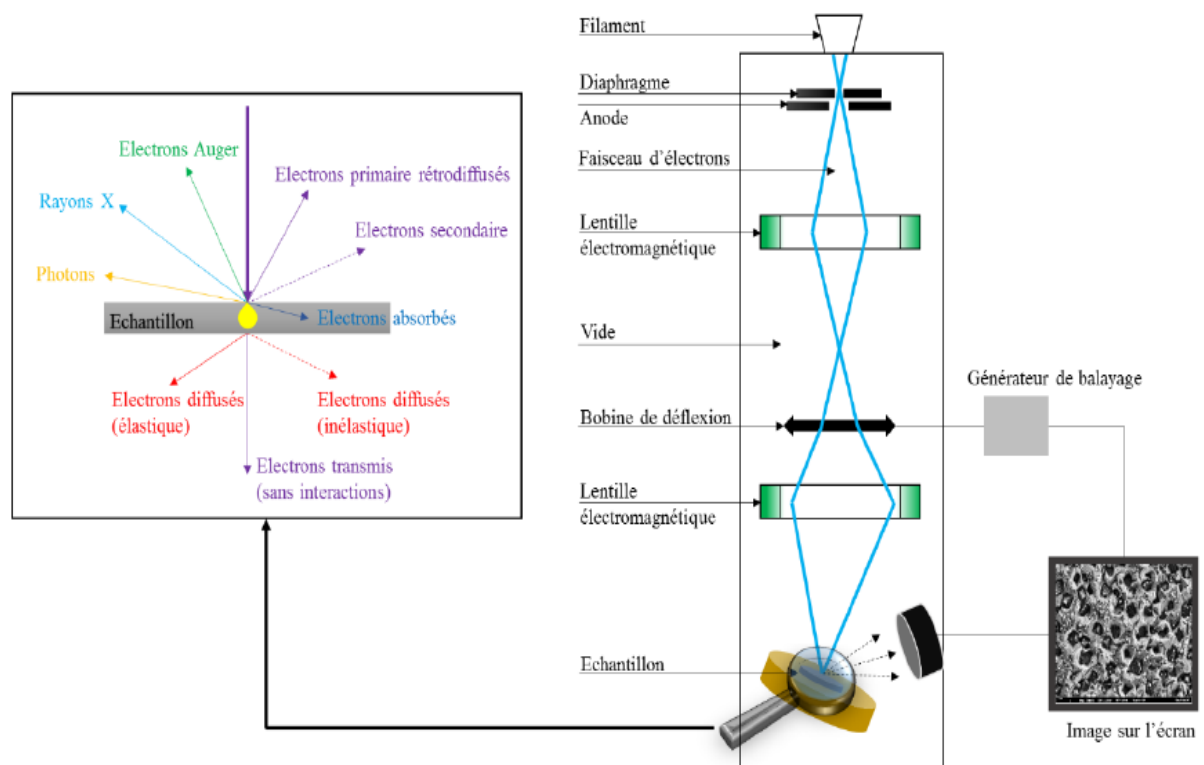


Figure II.4 : Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [3].

II.3.2 Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique non destructive qui sert à déterminer la structure cristallographique, la taille moyenne des cristallites et les paramètres de maille des films élaborés. Elle consiste à bombarder le matériau à analyser par un faisceau de rayons X monochromatique produit par une anti-cathode et à mesurer l'intensité des rayons X diffractés en fonction de leur orientation dans l'espace. Des pics de diffraction apparaissent lorsque la distance inter-réticulaire d des plans inter-réticulaires de mêmes indices de Miller (hkl) et l'angle d'incidence θ vérifie la loi de Bragg [5] :

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

D_{hkl} : la distance inter-réticulaire

θ : l'angle d'incidence des rayons X sur la surface de l'échantillon.

n : l'ordre de la diffraction.

λ : la longueur d'onde du faisceau des rayons X [5].

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire (Figure II.5).

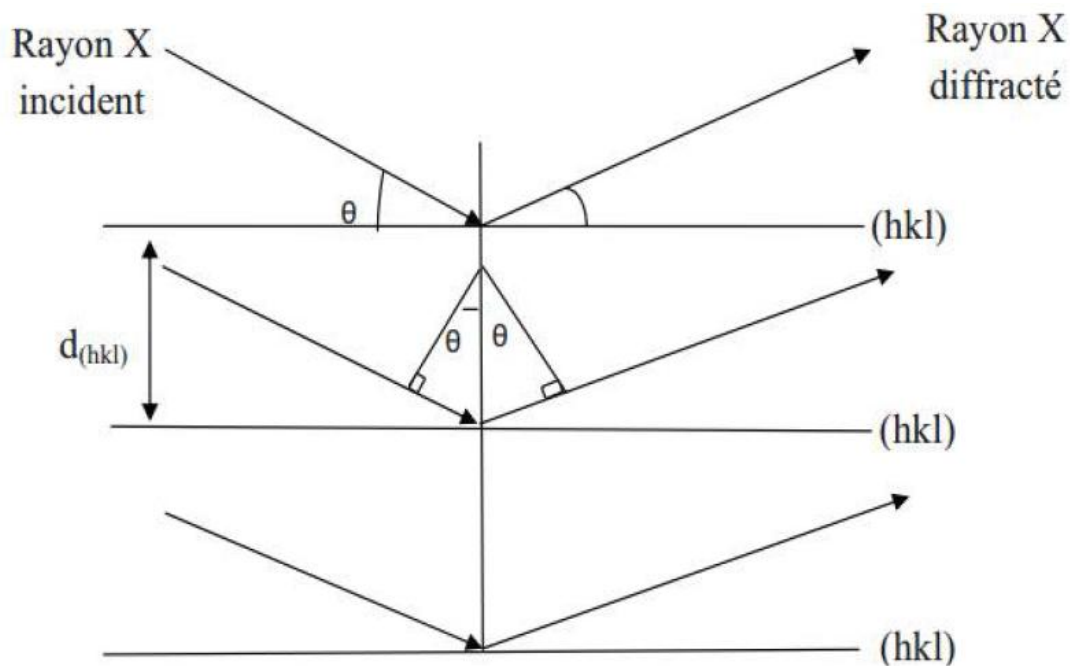


Figure II.5 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal [1].

II.3.3. Spectrophotométrie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est employée pour mesurer le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon dans le domaine de (UV/Vis). Le principe du spectrophotomètre consiste en une source de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-VIS-IR. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [6].

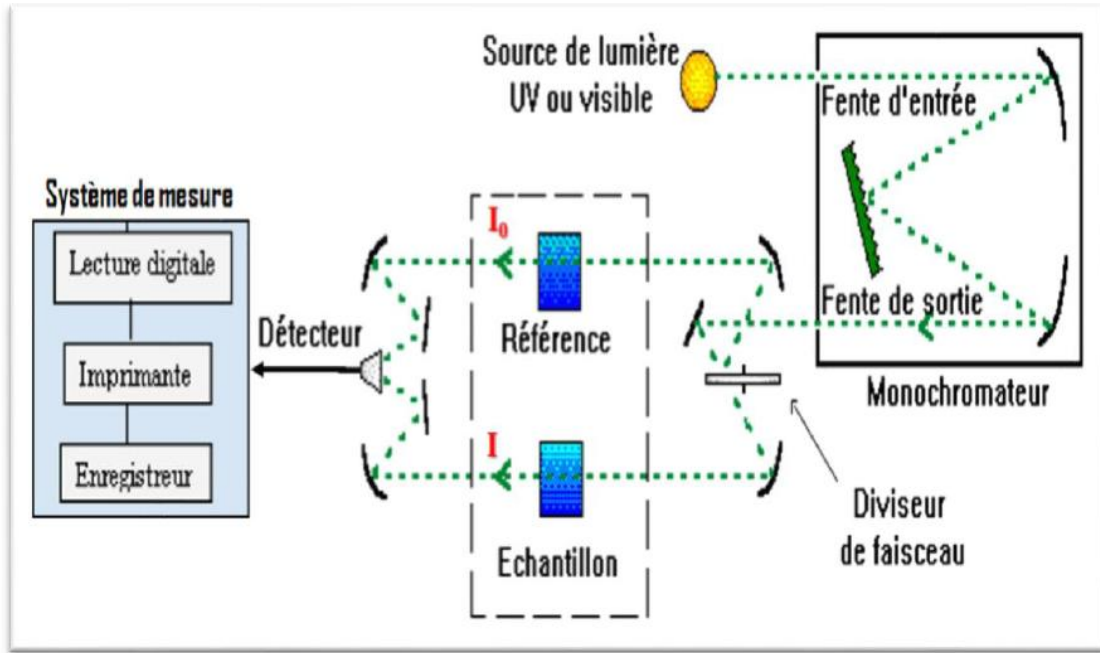


Figure II.6 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Le spectrophotomètre UV visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence, et le système de mesure comme le montre la figure II.6. Cette technique permet la mesure de la transmittance optique du matériau et la détermination de l'énergie du band-gap (E_g) de la couche mince, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [6].

Références bibliographiques

1. L. MERIEM, Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications photo-électro-catalytique. thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2019.
2. L. SAMIHA, Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu₂O), thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2016.
3. B. IBRAHIM YAACOUB, Fabrication des homo-jonctions n-p d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique. thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2019.
4. K. TOMKOUANI, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conductrices nanostructures dopées et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2006.
5. I. SAYAH, Etude de revêtements photo-catalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, Thèse de doctorat, Université Abdelmalek Essaadi, 2014.
6. M. DJAWIDA, Mesures des Caractéristiques d'un Dispositif Microélectronique à Base D'oxyde. Investigation des Nanostructures, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2018.

Chapitre III

Elaboration et caractérisation d'oxyde de cuivre-applications Photocatalytiques

Nous présentons dans ce chapitre un résumé sur quelques travaux consacrés à l'électrodéposition et caractérisation de Cu_2O , et autres travaux sur les applications des films de Cu_2O dans le domaine de la photocatalyse.

III.I. Propriétés électrochimique

III.I.1. Electrodeposition

Plusieurs auteurs ont utilisé l'électrodéposition de Cu_2O [1-12], car cette technique est plus intéressante pour son faible coût et la possibilité de contrôle des caractéristiques des particules des dépôts. En effet, l'électrodéposition offre l'avantage et la particularité dans le développement des matériaux nano-structurés. Elle permettant d'obtenir de nombreuses structures : des nanostructures, des couches denses...etc.

D'autres partent ces auteurs ont utilisé divers bain électrolytique pour préparer des films de Cu_2O par exemple :

Yuan-Gee Lee et coll [2]. Grâce à leur travail sur les études de l'effet de la température sur l'électrodéposition des films de Cu_2O , ils ont utilisé un bain qui contient : une solution mère comprenant de l'acide sulfurique 0,4 M, de 3 M de l'acide lactique, et de 5 M d'hydroxyde de sodium, ont été préparée pour servir de solution de dépôt avec un pH de 9 [2].

Un autre exemple d'Anower Hossain et coll [11]. Dans leur étude sur l'évolution et la croissance des couches minces de Cu_2O au cours de l'électrodéposition, ils ont utilisé 50 mM de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et 25 mM de tri-sodium citrate déshydraté ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$). Ces solutions ont montré une couleur bleu clair avec un pH de 3. Ensuite, ils ont ajouté 2 M d'hydroxyde de potassium (KOH) goutte à goutte à la solution ci-dessus pour ajuster le pH à 11[11].

Il y a aussi Samiha Laidoudi et coll [6,7], qui ont utilisé un seul bain dans ces 2 expériences, ce bain contient 0,05 M de sulfate de cuivre et 0,05 M d'acide citrique. Le pH de la solution du bain a été ajusté dans la gamme de 11 en utilisant de l'hydroxyde de sodium (NaOH) [6,7]. ...etc.

On a remarqué que dans chaque fois on a changé le contenu de bain électrolytique, les résultats obtenus aussi changés. Mais le bain n'est pas la seule chose affecte les résultats obtenus il y a d'autres paramètres comme la température, le pH et le potentieletc.

On parle tout d'abord sur la température : c'est l'un des paramètres ou les conditions de travail le plus important. On peut dire que L'intérêt principal d'une élévation de la température est l'augmentation de la vitesse de dépôt. Mais il existe d'autres effets résultant d'une augmentation de la température, par exemple la variation de la morphologie des dépôts. Cet effet il est bien expliqué dans quelques expériences : Yuan-Gee Lee et coll. Montre que la morphologie de Cu_2O varie à la variation de la température, par exemple à 25°C la surface était composée de polycristaux à l'échelle nanométrique pour indiquer une texture multiple, c'est-à-dire un arrangement atomique du type amorphe, et quand la température est devenu à 40°C le grain s'est grossi et est devenu rugueux. Avec une autre augmentation à 60°C les pyramides ont remplacé toutes les polyédriques pour faire ressortir une texture spécifique [2].

Dans une autre expérience de Wenyan Zhao et coll. Ils ont fixé la composition du bain et les autres conditions opératoire, et ils changent la température de 20, 40, 60 à 80°C , les résultats obtenus montrent que dans chaque fois la température augmente, la surface du film devient plus lisse, et les petites branches deviennent moins et moins [8].

D'autre résultat de P. E. de Jongh et coll. Dans la même densité de courante et même charge de dépôt à $\text{pH}=9$, les cristaux de taille micrométrique pouvaient être cultivés à 55°C dans l'obscurité, tandis qu'à 10°C , des petites cristallites se sont formés [10].

On passe donc au temps de déposition : Qui est un facteur affectant la structure et la morphologie des films de Cu_2O . Cela se voit par l'expérience de Samiha. Laidoudi et coll. Qui a expliqué à partir des résultats obtenus par DRX, que l'amélioration structurelle du Cu_2O où la cristallinité augmente avec l'augmentation de temps de dépôt [6]. et dans autres résultats sont confirmés que la morphologie des films de Cu_2O est variée avec la variation de temps de déposition [6,8].

Il y a aussi l'effet de potentiel sur l'électrodéposition des films de Cu_2O qui à été approuvé par quelques travaux. « Croissance et caractérisation de couches minces de Cu_2O électro-déposées » de Samiha. Laidoudi et coll. C'est l'un des ces travaux. Dans cette expériences ils sont modifier le potentiel de -0,4, -0,5, -0,6. et a partir des résultats obtenu par DRX en concluent que Les films obtenus à haut potentiel de dépôt présentent des cristallites de taille plus importante que celles obtenues à faible potentiel de dépôt. Cette conclusion été assuré par les images obtenu par microscope à force atomique AFM [7].

En plus des facteurs dont nous avons parlé ci-dessus, il existe de nombreux autres facteurs tels que le pH, l'agitation du bain, l'effet des additifsetc.

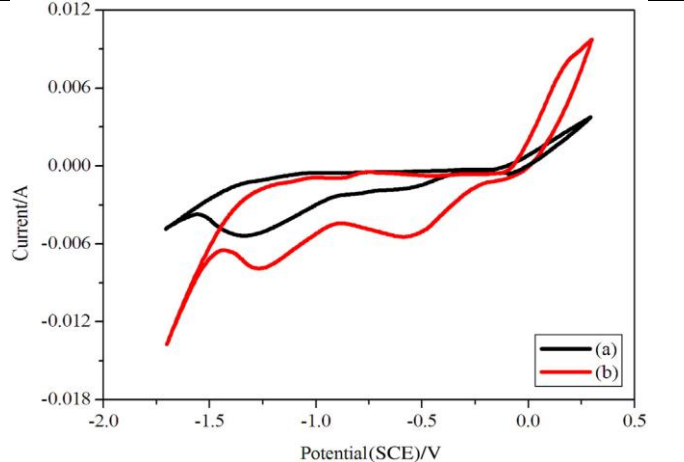
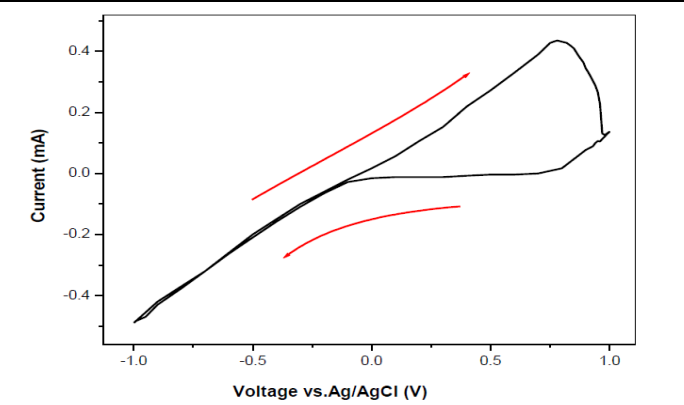
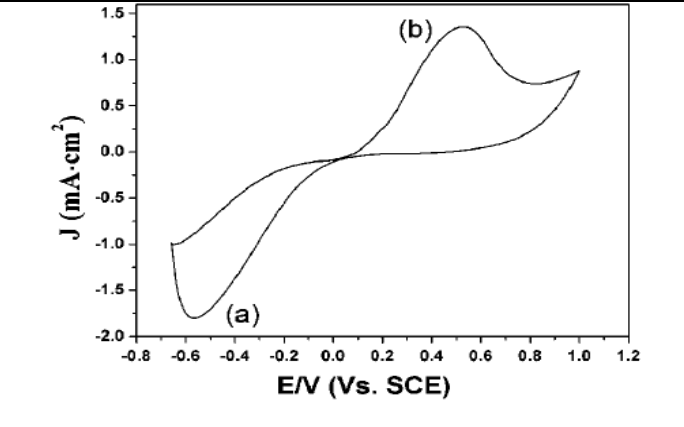
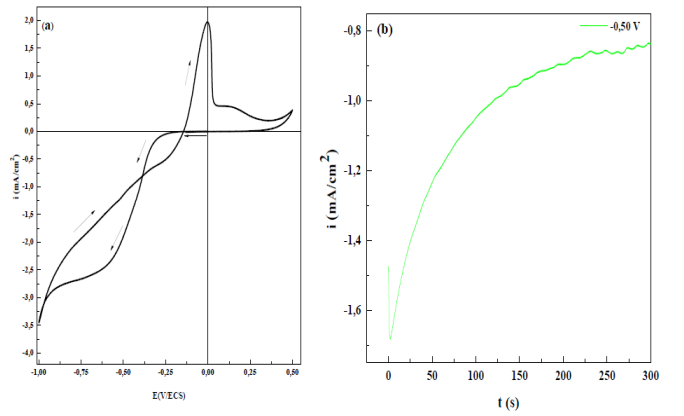
Et pour effectuer l'électrodéposition de Cu_2O on a besoin de montage à 3 électrodes : électrode de référence, électrode auxiliaire au contre électrode et l'électrode de travail. Dans les expériences dont nous avons vu ci-dessus, leurs auteurs presque ont utilisé un même montage : ECS comme une électrode de référence, le platine utilisé comme une contre électrode mais ils sont variée de l'électrode de travail, il y a qui sont utilisés l'ITO [6,10], et les autres sont utilisés FTO [7,11].

III.I.2. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique ou voltamètre cyclique VC c'est une technique utilisée largement en électrochimie, permet de détecter et caractériser des composés réductibles et oxydables en solution, à partir des réponses de courant enregistré et résulte d'une variation continue de potentiel affecter sur l'électrode de travail. Avec d'autre façons c'est une technique permet de faire un balayage de deux potentiels successifs en sens inverse.

Plusieurs chercheurs ont utilisés la voltampérométrie cyclique au cas de l'électrodéposition de Cu_2O [2,6,7,8,11,12]. Et les photos que je présentais en bas sont quelque résultat obtenu en voltamètre cyclique par ces auteurs :

Tableau III.1 : Quelque résultat obtenu par voltamètre cyclique.

| | |
|--|--|
| <p>Figure III.1 : Voltammogrammes cycliques de la solution contenant $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acétate de cuivre et $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acétate de sodium à $\text{pH} = 6,2$ et $T = 60^\circ\text{C}$, sans (a) et avec $1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de thiosulfate de sodium (b) [12].</p> |  |
| <p>Figure III.2 : Voltampérogramme cyclique directionnel pour le balayage du dépôt de Cu_2O à une vitesse de $10 \text{ mV}/\text{min}$ à 45°C [2].</p> |  |
| <p>Figure III.3 : Voltampérométrie cyclique d'un film de Cu_2O électrodéposé, clairement montrant 2 pics : (a) pic de réduction de Cu^{2+} en Cu_2O à $0,57 \text{ V}$ contre l'ECS, (b) pic d'oxydation de Cu_2O en Cu^{2+} à $+0,53 \text{ V}$ par rapport à la SCE [8].</p> |  |
| <p>Figure III.4 : (a) Voltammogramme cyclique pour Cu_2O électrodéposé sur substrat ITO dans un bain d'électrolyte alcalin ($\text{pH} = 11$) contenant $0,05 \text{ M}$ CuSO_4 et $0,05 \text{ M}$ d'acide citrique à 60°C. (b) Courbe courant-temps de l'électrodéposition Cu_2O à un potentiel fixe $-0,5 \text{ V}$ vs SCE sur substrat ITO [6].</p> |  |

Les mesures voltampérométries cycliques permettent d'identifier les processus d'oxydoréduction potentiellement subis par le système concerné et de choisir un potentiel approprié [7], à partir des résultats qui on a vu, on observe que les valeurs de courant résultant de balayage de potentiel sur l'électrode de travail sont formées comme 2 pics dans la plupart des expériences, un pic anodique et une autre cathodique.

Comme le montrent les résultats de CV, les espèces Cu^{2+} peuvent être réduites électrochimiquement en Cu^+ sur l'électrode de travail. Les ions Cu^+ générés peuvent subir ensuite une réaction chimique avec l'hydroxyde pour former CuOH , qui se transforme ensuite en Cu_2O par déshydratation [11], Nous expliquons cela avec les relations suivantes [6,7,8,11]:



III.I.3. Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie est une méthode électrochimique consistée à imposer un potentiel et à suivre l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode complète la méthode précédente et elle produit plusieurs informations sur le processus se produisant à l'électrode. Elle trouve donc ses applications dans l'étude de la formation électrochimique de dépôts semi-conducteurs. Elle permet aussi de mettre en évidence quantitativement les phénomènes transitoires de nucléation, puis de croissance cristalline et ce grâce à des modèles théoriques bien établis [13].

En cours de l'électrodéposition et caractérisation des films de Cu_2O , Hassiba Rahal et coll. [12] et Samiha Laidoudi et coll. [6], ont réalisé des expériences de chronoampérométrie afin de synthétiser des couches minces de Cu_2O sur un substrat d'ITO à différents moments d'électrodéposition. Selon la mesure voltampérométrie cyclique, $-0,5 \text{ V}$ [6] et $-0,58 \text{ v}$ [12] ont choisi comme un potentiel appliqué pour les dépôts potentiostatiques de Cu_2O . Les courbes de chronoampérométrie obtenues par ces expériences sont indiquées ci-dessous :

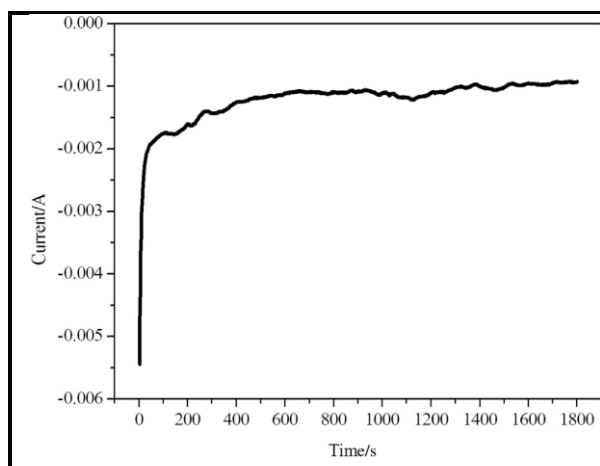


Figure III. 5 : Courbe de chronoampérométrie pour le dépôt de film de Cu_2O [12].

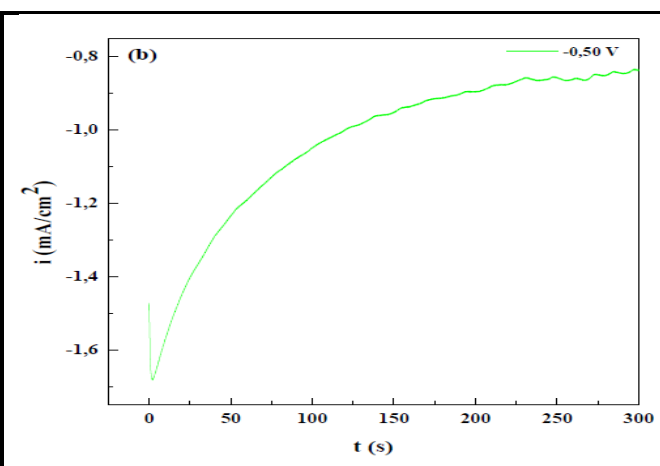


Figure III .6(b) : Courbe courant-temps de l'électrodéposition de Cu_2O à un potentiel fixe - 0,5 V vs SCE sur substrat ITO [6].

À partir des figures présentées au-dessus on observe que Le courant commence avec une valeur élevée et augmente jusqu'à ce que le maximum de courant, i_{max} , qui soit attribuée à une croissance rapide de nucléation. Après on observe une diminution du courant cathodique avec L'augmentation du temps est due à l'appauvrissement des concentrations d'ions métalliques près de la surface de l'électrode cela confirme que ce processus est dû à la nucléation et à la croissance des noyaux d'oxyde de cuivre [6,12].

III.I.4. Caractérisations des films de Cu_2O

III.I.4.1. Caractérisation morphologique par Microscopie électronique à balayage (MEB)

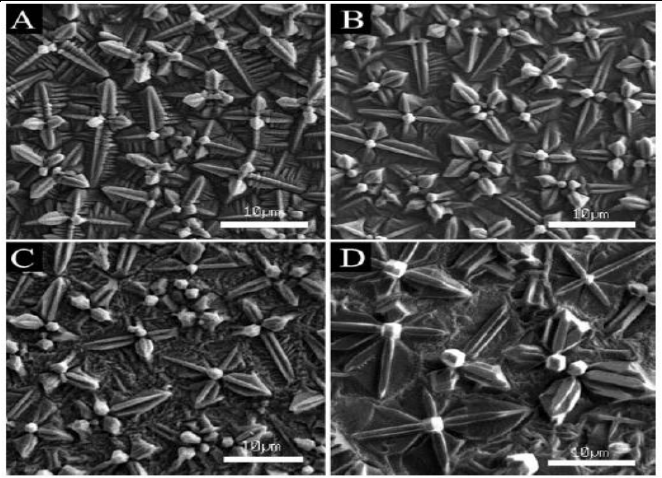
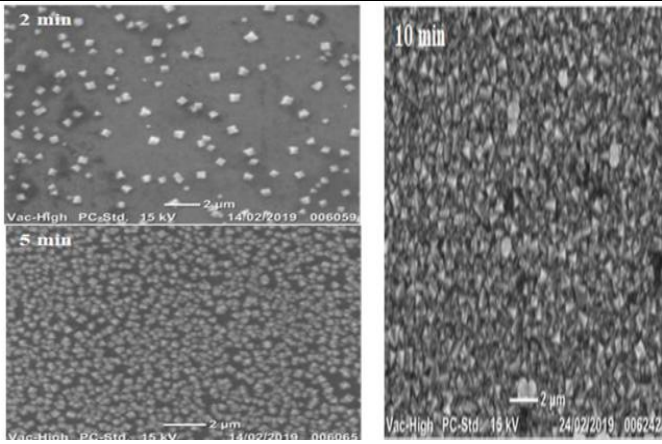
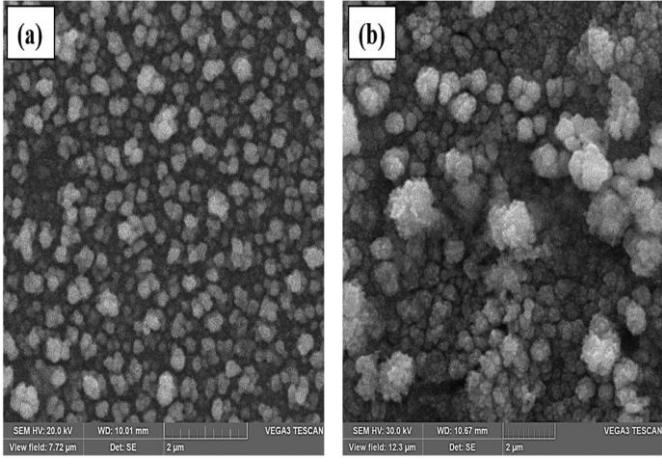
MEB, ou microscopie électronique à balayage c'est l'une des outille le plus utilisé et défini comme une technique d'analyse de la surface en haute résolution permet de découvrir la composition chimique, la topologie et la morphologie de la surface d'échantillon analysé. Les résultats obtenus par MEB sont présentés comme images ci-dessous, et la morphologie des échantillons varient avec les conditions opératoires comme je vends expliqué dans le paragraphe suivant.

Dans notre cas, les résultats de MEB des films de Cu_2O obtenues sont variés à la variation des conditions opératoires d'électrodéposition de ses films. Donc quand on à fixé le contenu de bain électrolytique, le temps de déposition ...etc, et on a changé la température au cours d'électrodéposition de Cu_2O .

Dans la première expérience les résultats obtenus par MEB montrent que la surface du film de Cu_2O était composée de polycristaux à l'échelle nanométrique pour indiquer un arrangement atomique multitextural, et avec l'augmentation de la température, le grain a grossi et est devenu rugueux [2]. On a contenu au même effet de température dans une autre expérience la forme du film obtenu à température ambiante sont des particules octaédriques au centre de la dendrite et lorsque la température augmente, les cristaux polyédriques sont devenus de plus en plus grand [8]. Et quand on a joué sur le temps de déposition, L'évolution de la morphologie des films de Cu_2O déposés sur un substrat d'ITO obtenue par microscopie électronique à balayage montre que le filme au premier moment est constitué de cubes bien définis avec une petite taille de grain. Ensuite, cette morphologie commence à changer avec l'augmentation du temps de dépôt pour donner de gros grains en forme de pyramide à trois faces et ils couvrent complètement la surface du substrat [6].

Dans une autre expérience Hassiba Rahal et coll ont étudié l'effet de l'ajout de thiosulfate de sodium sur la morphologie des filmes en Cu_2O . Ils ont trouvé que Les morphologies de surface des films de Cu_2O préparés sans thiosulfate de sodium sont couvertes avec un seul type de petits grains que sont bien définies sous forme sphérique et une taille presque similaire. En présence du thiosulfate de sodium la morphologie ne change pas mais il y a une meilleure compacité avec augmentation de la taille [12]. Le tableau suivant illustrer quelque résultat obtenu par microscopie électronique à balayage.

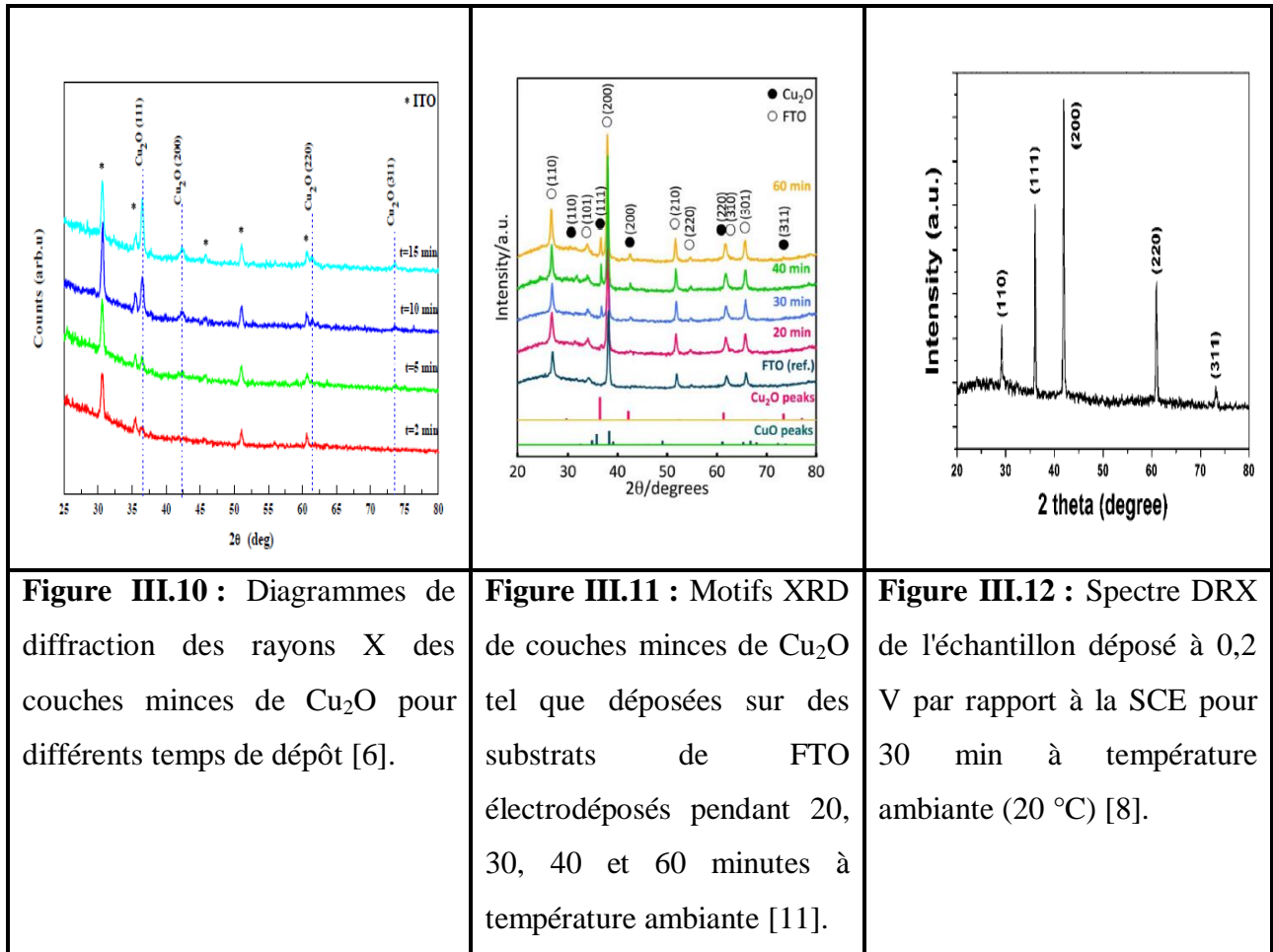
Tableau III.2 : Quelques images des films en Cu_2O obtenues par MEB.

| L'effet | Le titre | La figure |
|----------------------|--|--|
| Effet de température | Figure III.7 : Images MEB de films Cu_2O obtenus à 0,2 V par rapport à la SCE pour 30 min sous différentes températures : (A) 20 C, (B) 40 C, (C) 60 C, et (D) 80 C. La barre de l'échelle représente 10 μm [8]. |  |
| Effet de temps | Figure III.8 : Images MEB de couches minces de Cu_2O déposées à différents temps de dépôt : 2, 5, et 10 min [6]. |  |
| Effet des additifs | Figure III.9 : Images MEB de films de Cu_2O déposés sur des substrats d'ITO, sans thiosulfate de sodium (a) et avec du thiosulfate de sodium (b) [12]. |  |

III.I.4.2. Caractérisation structural par diffraction des rayons X (DRX).

Au cours de l'électrodéposition de Cu_2O , plusieurs chercheurs sont utilisé la DRX pour trouver la structure de ces films [2,4,6,8,11].

Les films Cu_2O préparés ont d'abord été examinés par diffraction des rayons X, les figures Indiquées ci-dessous illustrées quelque résultat obtenu par DRX.



Les diagrammes de diffraction des rayons X des films de Cu_2O électrodéposés à différents temps de déposition sont présentés des pics de diffraction qui sont indexés sur la structure cubique standard du Cu_2O (groupe spatial: $\text{Pn}3$, JCPDS n° 78-2076 [8], JCPDS : 05-0667 [6,11]).

Les pics avec des différentes valeurs 2θ correspondant aux plans cristallins (110), (111), (200), (220) et (311) qui correspondent à la structure cubique du Cu_2O [6,8,11]. D'après les résultats obtenus on observe que outre les pics de diffraction correspondant au substrat d'ITO, aucune impureté telle que l'oxyde cuivrique (CuO) ou le Cu métallique n'est trouvée dans les motifs XRD. Et aussi l'intensité du pic (111) était plus élevée que celle des autres pics, ce qui indique

une croissance préférentielle des films de Cu₂O dans la direction (111). Il a été rapporté que le plan (111) a l'énergie de surface la plus faible par rapport à la surface des autres pics. Les intensités des pics XRD ont été augmentées en faisant passer le temps de dépôt, ce qui indique une amélioration structurelle du Cu₂O où la cristallinité augmente avec le temps de dépôt. Selon le pic préférentiel (111), la taille moyenne des cristallites peut être estimée à l'aide de l'équation de Scherrer [6,11] :

$$D(hkl) = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où D : est la taille moyenne des cristallites, θ : est l'angle de Bragg (rad), β : est la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) et λ est la longueur d'onde du rayon X incident (0,15406 nm) [6].

III.I.4.3. Caractérisation optique par Spectroscopie UV-Visible

Afin de déterminer les propriétés optiques, Les mesures optiques des couches minces de Cu₂O ont été réalisées à température ambiante sur un spectrophotomètre UV-visible dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 300 à 900 nm [6,7,8,10,11,12]. Ces tests ont été réalisés sur des films de Cu₂O électrodéposé à différentes conditions de dépôt.

Pour les films déposés à différents temps de dépôt, les résultats obtenus (figure III.13 et figure III.14) montre que tous les films ont indiqué une meilleure absorption dans la région spectrale de 350-500 nm du spectre solaire. Et les spectres d'absorbance montrent une forte absorbance des couches minces de Cu₂O à des longueurs d'onde inférieures à 500 nm [6,11], avec l'apparition de deux transitions d'absorption optique nette à (354 et 457 nm) [6], (375 et 495 nm) [11], Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande entre la bande de valence et la bande de conduction dans la couche mince de Cu₂O. Et à partir de ces résultats on conclut que les densités optiques des films augmentent avec le temps d'électrodéposition, Alors que l'absorbance des films de Cu₂O augmente avec en augmentant l'épaisseur du film [6,11].

Samih Laidoudi et coll. ont mesuré par spectrophotométrie UV-visible l'absorption-transmission des films de Cu₂O déposés à -0,4, -0,5 et -0,6 V, les résultats obtenus (figure III.15) montrent que la transparence élevée est observée dans toute la gamme des longueurs d'onde visibles avec une transmission moyenne supérieure à 75% pour tous les films en Cu₂O. Et on observe aussi dans les UV régions, tous les films présentent une forte absorption fondamentale [7].

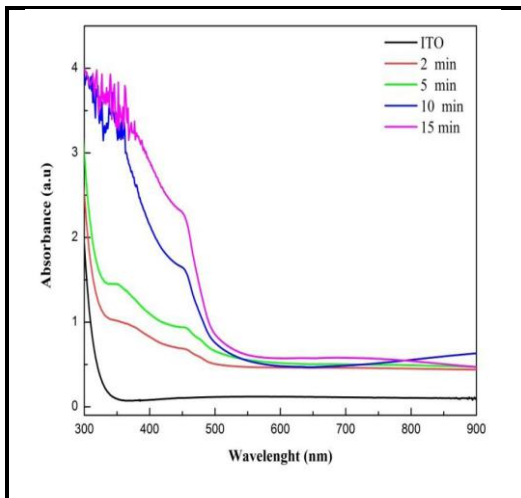


Figure III.13 : Spectres d'absorption de couches minces de Cu_2O déposées sur des substrats de verre ITO à différents moments [6].

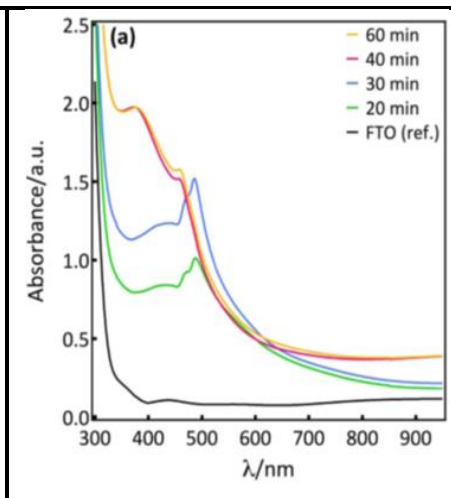


Figure III.14(a) : Spectres d'absorption de couches minces de Cu_2O tel que déposées sur des substrats de FTO pendant 20, 30, 40 et 60 min [11].

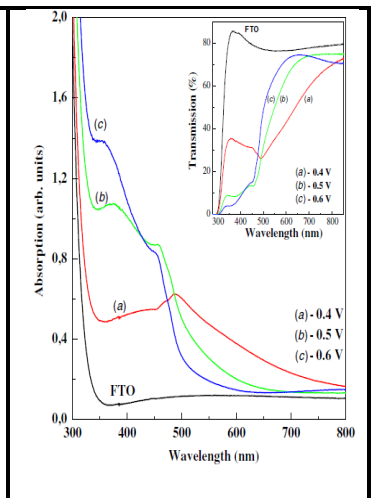


Figure III.15 : Spectres d'absorption UV-vis des films de Cu_2O obtenus à différents potentiels de dépôt. Encadré : les spectres de transmission UV-vis des mêmes films [7].

Les études d'absorption optique sont importantes dans les matériaux pour déterminer l'absorption et les bandes interdites optiques directes et indirectes des semi-conducteurs car le coefficient d'absorption et la bande interdite jouent un rôle important dans la compréhension des propriétés optoélectroniques des matériaux semi-conducteurs [7].

La bande d'énergie interdite (E_g) pour les couches minces de Cu_2O était évalué en utilisant la parcelle Tauc, en extrapolant la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$). Où α est le coefficient d'absorption, h est la constante de Planck, ν est le photon énergie, et E_g est la bande de transition directe [6,7,11,12]. Les tracés de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à énergie des photons ($h\nu$) donnent des lignes droites, indiquant que Les couches minces de Cu_2O déposées étaient des bandes interdites directes.

III.II. propriétés photo-catalytique

Le procédé photo-catalytique hétérogène est la technique la plus prometteuse pour éliminer les polluants organiques des solutions aqueuses en raison de sa réutilisabilité, de son applicabilité à long terme et de sa faible maintenance.

En raison des excellentes caractéristiques chimiques et physiques des oxydes de métaux de transition, ces matériaux sont des candidats prometteurs pour la fabrication de photo-catalyseurs et parmi ces matériaux le Cu_2O qui considérés comme un photo-catalyseur le plus intéressant pour la photo-dégradation des polluants organiques en raison de leur faible coût de fabrication, de leur absorption optique élevée et de leur bande interdite optimale pour l'activité photo-catalytique dans le visible [14].

III.II.1. Photo-dégradation de bleu de méthylène BM

De nombreux tests ont été menés afin d'étudier la dégradation de bleu de méthylène [14-17].

Parmi ces teste l'expérience de Negar Dasineh Khiavi et coll. Qu'ont étudié en considérant la dégradation du BM L'activité photo-catalytique en lumière visible des couches minces de Cu_2O , CuO et $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$, donc pour atteindre l'équilibre d'adsorption, les photo-catalyseurs ont été placés dans la solution de BM à l'obscurité pendant 30 minutes après en procédant à la réaction photo-catalytique . La concentration en BM a diminué progressivement en raison de la réaction de dégradation. A partir des résultats obtenus en comparaison le taux de dégradation de BM par les trois échantillons, on obtient que le taux de dégradation du MB par l'échantillon de $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ fut de $0,0241 \text{ min}^{-1}$, soit presque le double de celui des autres échantillons (CuO et Cu_2O). Cette forte activité photo-catalytique de l'échantillon de $\text{CuO/ Cu}_2\text{O}$ peut être considérée comme une stratégie appropriée pour l'élimination des polluants organiques des systèmes de traitement de l'eau et des eaux usées à grande échelle [14].

Une autre expérience qu'étudier la photo-dégradation du colorant BM par des particules de Cu_2O , donc pour vérifier l'activité photo-catalyse des suspensions aqueuses des nanoparticules de Cu_2O par l'irradiation à la lumière visible ont dispersant 100 mg de Cu_2O dans une solution de 500 ml de BM avec une concentration massique de 20 mg/L dans l'eau, après la solution était alors conservé pondant 20 min à l'obscurité pour faire disperser les poudres bien dans la solution avant l'irradiation à la lumière visible. Au cours de la réaction de photo-catalytique, le pourcentage de dégradation a été calculé de la modification de la valeur d'absorbance avec le temps d'irradiation de la lumière. Donc les résultats obtenus par cette

expérience montrent que dans le sombre La concentration de la solution de BM diminue légèrement en raison de l'adsorption de BM sur les surfaces du catalyseur, et d'autre part, en présence de lumière, la décomposition en % de colorant BM en présence de NP Cu₂O diminue de manière non linéaire et atteint une valeur de 90 % après 120 minutes d'exposition à la lumière. L'efficacité de la photo-dégradation observée des NP de Cu₂O sur le colorant BM est due à la présence de bio-surfactant à sa surface. Le rôle du bio-surfactant ici est de promouvoir la séparation des transporteurs de charge afin d'améliorer la l'efficacité photo-catalytique [15].

Tianpeng Li et coll. On étudie l'activité photo-catalytique de céramistes revêtue d'un catalyseur au micro-Cu₂O pour la dégradation de BM. Et aussi les effets de pH et la concentration initiale sur la réaction de photo-dégradation de BM [16].

L'effet du pH initial a été étudié sur l'efficacité du processus de dégradation dans la plage de pH de 3 à 11, et les résultats obtenus après 20 minutes d'équilibre d'adsorption, les taux d'élimination du MB sous forme acide (pH=3), neutre (pH=7) et les conditions alcalines (pH=11) étaient de 61,65 %, 28,24 % et 50,32 %, respectivement, ce qui suggère que dans des conditions acides ou alcalines, la céramite revêtue d'un catalyseur au micro-Cu₂O a une bonne adsorption efficacité pour MB. Toutefois, en condition neutre, L'efficacité d'adsorption du catalyseur pour le MB a diminué de façon spectaculaire. Après que la lumière allumée pendant 75 min les taux de dégradation du MB a augmenté rapidement en même temps que la durée d'irradiation et a atteint environ 93,13 %, 61,99 % et 80,25 %, lorsque le pH initial était de 3, 7 et 11, respectivement. Par conclusion la dégradation du MB en milieu acide était beaucoup plus élevée que celle sous condition de pH neutre et alcalin [16].

L'effet de la concentration initiale de BM sur l'efficacité de la dégradation photo-catalytique a été étudié sur la plage de concentration initiale de 5 à 30 mg/L, les résultats montrent qu'après un équilibre d'adsorption de 20 minutes, l'élimination pour les concentrations initiales de 5, 15 et 30mg/L étaient de 79,67%, 61,65 % et 46,16 %, respectivement. Au cours du processus de dégradation photo-catalytique, le taux de dégradation de BM a également diminué avec l'augmentation de la concentration initiale par ce que les photons seraient absorbés par le MB avant qu'elles n'atteignent la surface du catalyseur, ceci à son tour réduite l'absorption des photons par le catalyseur et par conséquent l'efficacité de la décoloration [16].

III.II.2. photo-dégradation d'orange méthyle

La dégradation photo-catalytique à base de polluants OM a été réalisée par plusieurs auteurs [18-22], les différents résultats obtenus sont conclus comme suites :

Xiaoxia Zhang et coll. ont préparé deux échantillons de Cu_2O , dans une procédure typique, pour le premier échantillon : 40 ml de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) ont été ajoutés dans 20 ml de solution aqueuse de CuSO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sous agitation. Ensuite, 50 ml d'acide ascorbique ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ont été ajoutée dans la solution ci-dessus en remuant vigoureusement à la pièce température. Après 30 minutes, un précipité jaune a été observé, et pour le deuxième échantillon, faire varier la concentration de NaOH à $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, le produit final était rouge. Au cours de réaction photo-catalytique, l'adsorption de MO sur les échantillons après l'irradiation de 3 h le taux de dégradation photo-catalytique du MO a atteint 71,4% et 98,1% pour l'échantillon 1 et 2, respectivement. Il a indiqué que l'échantillon 2 a une bonne activité photo-catalytique pour le MO dégradation sous irradiation de la lumière visible [18].

La performance d'adsorption des particules de Cu_2O (sphérique, cubique, octaédrique, dodécaédriques et tronconiques), a été évaluée en utilisant une solution de MO (colorant chargé négativement). A partir des résultats obtenus les particules de Cu_2O à surface positive (sphérique, cubique et octaédrique) ont pu adsorber le MO grâce à la force électrostatique. L'adsorption était presque complète après 300 minutes pour le Cu_2O octaédrique. Les particules de Cu_2O dodécaédriques et tronconiques possèdent toutes deux des charges négatives, et il n'y a pas pratiquement aucune adsorption due à la répulsion électrostatique. D'autres partent l'activité photo-catalytique de ces échantillons était évaluée par la dégradation du MO sous irradiation de lumière visible. Par comparaison, il est évident que les particules de Cu_2O de forme octaédrique et cubique ont montré une dégradation photo-catalytique substantielle du MO sous irradiation de lumière visible, donc la bonne activité démontrée est attribuée à l'adsorption du colorant à la surface avant que la photo-dégradation ne se produise. Les particules de Cu_2O rhombiques dodécaédriques et tronquées ont montré une activité limitée malgré le fait que leur charge de surface négative repousse les molécules de colorants, ce résultat confirme que le Cu_2O dodécaédrique rhombique possède effectivement un certain degré d'activité photo-catalytique [19].

Le nano-cristal de Cu_2O préparé sous 1000 A/m^2 a été choisi comme catalyseur au cours de la dégradation photocatalyse d'MO. Les résultats obtenus montrent que 2 g/L de catalyseur (Cu_2O) sous irradiation UV peuvent décolorer plus de 97 % de la solution de MO en 120 min, tandis que 1 g/L de catalyseur a atteint le même résultat en 180 min, tout comme pour un

échantillon de 2 g/L sous la lumière du soleil en 180 min. Il révèle que l'irradiation UV va renforcer la photo-dégradation du MO. Le résultat indique également que le Cu₂O présente un grand potentiel en tant que photo catalyseur à lumière visible [20].

Chunxin Yu et coll. On étudié l'activité photo-catalytique des nano-fils de Cu₂O préparé à différents températures (150, 160, 170 et 180 °C). Pendant le processus de dégradation de l'OM Sous irradiation de la lumière il est nécessaire d'ajouter du H₂O₂ comme co-catalyseur, au cours de cette réaction les résultats obtenus montrés que les nano-fils de Cu₂O tel que préparé présentaient d'excellentes performances photo-catalytiques, de plus le nano-fil de Cu₂O préparé à 150°C a montré une activité photo-catalytique plus élevée que les autres échantillons, et son taux de dégradation de MO atteignant 90% en 20 minutes. A 90 min, les taux de dégradation des nano-fils de Cu₂O préparées à 160, 170, 180 °C étaient de 78%, 63% et 56%, respectivement. Les résultats montrent que les systèmes multi branches des nano-fils de Cu₂O offre de grandes perspectives pour la dégradation photo-catalytique des polluants organiques. Cependant, les nano-fils Cu₂O préparé à 150 °C comparé à d'autres échantillons avaient un taux d'adsorption plus élevé, atteignant 40 % dans des conditions l'obscurité. En outre, l'efficacité photo-catalytique des nano-fils Cu₂O a été réduite en raison de la présence des impuretés de Cu [21].

Références bibliographiques

1. J. MORALES, L. SANCHEZ, S. BIJANI, L. MARTINEZ, M. GABAS, AND J. R. RAMOS-BARRADO, Electrodeposition of Cu₂O: An Excellent Method for Obtaining Films of Controlled Morphology and Good Performance in Li-Ion Batteries, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8**, A159-A162 (2005).
2. Y.G. LEE, J.R. WANG, M.J. CHUANG, D.W. CHEN, K.H HOU, The Effect of Electrolyte Temperature on the Electrodeposition of Cuprous Oxide Films, *International Journal of Electrochemical Science*, **12**, 507 – 516 (2017).
3. Y. YANG, J. HAN, X. NING, W. CAO, W. XU, AND L. GUO, Controllable Morphology and Conductivity of Electrodeposited Cu₂O Thin Film: Effect of Surfactants, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 12 (2014).
4. K. AKIMOTO, S. ISHIZUKA, M. YANAGITA, Y. NAWA, G. K. PAUL, T. SAKURAI, Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells, *Solar Energy*, **80**, 715–722 (2006).
5. B. P. RAI, SOLAR Cu₂O CELLS: A REVIEW, *Solar Ceils*, **25**, 265 – 272 (1988).
6. S. LAIDOUDI, M.R. KHELLADI, Ch. DEHCHAR, S. BOUDOUR, L. LAMIRI, O. BELGHERBI, R. BOUFNIK, Optical, Structural and Morphological Characterization of electrodeposited Cuprous Oxide thin films: effect of deposition time, 1–14 (2019).
7. S. LAIDOUDI, A.Y. BIOUD, A. AZIZI, G. SCHMERBER, J. BARTRINGERR, S. BARRE and A. DINIA, Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films, *Semiconductor Science and Technology*, **28**, 115005(2013).
8. W. ZHAO, W. FU, H. YANG, C. TIAN, M. LI, Y. LI, L. ZHANG, Y. SUI, X. ZHOU, H. CHENA AND G. ZOU, Electrodeposition of Cu₂O films and their photoelectrochemical properties, *CrystEngComm*, **13**, 2871(2011).
9. I. S. BRANDT, M. A. TUMELERO, S. PELEGRINI, G. ZANGARI, A. A. PASA, Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications, *Solid State Electrochem*,
10. P. E. de JONGH, D. VANMAEKELBERGH, AND J. J. KELLY, Cu₂O: Electrodeposition and Characterization, *Chemistry of Materials*, **11**, 3512-3517 (1999).
11. A. HOSSAIN, R. AI-GAASHANI, H. HAMOUDI, M. J. AI MARRI, I. A. HUSSEIN, A. BELAIDI, B. A. MZRZOUGUI, F. H. ALHARI, N. TABET, Controlled growth of Cu₂O thin films by electrodeposition approach, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **63**, 203–211(2017).

12. H. RAHAL, R. KIHAL, A. M. AFFOUNE, S. RAHAL, Electrodeposition and characterization of Cu₂O thin films using sodium thiosulfate as an additive for photovoltaic solar cells, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **26**, 421–427 (2018).
13. L. MERIEM, Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications photo-électro-catalytique. thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2019.
14. N.D. KHAVI, R. KATAL, S.K. ESHKALAK, S.M. PANAH, S. RAMAKRISHNA, H. JIANGYONG, Visible Light Driven Heterojunction Photocatalyst of CuO–Cu₂O Thin Films for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants, *Nanomaterials*, **9**, 1011 (2019).
15. M. BEHERA, G. GIRI, Inquiring the photo-catalytic activity of cuprous oxide nanoparticles synthesized by a green route on methylene blue dye, *international journal of chemistry*, **7**, 157–166 (2016).
16. T. LI, T. SUN, T. BIN AFTAB, D. LI, Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution using ceramsite coated with micro-Cu₂O under visible-light irradiation, *corean journal of chemical engineering*, 1–9 (2017).
17. S.H. LIU, Y.S. WEI, J. Sh. LU, Visible-light-driven photodegradation of sulfamethoxazole and methylene blue by Cu₂O/rGO photocatalysts, *Chemosphere*, **154**, 118–123(2016).
18. X. ZHANG, J. SONG, J. JIAO, X. MEI, Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides, *Solid State Sciences* **12**, 1215–1219 (2010).
19. W.Ch. J. HO, Q. TAY, H. QI, Z. HUANG, J. LI, Z. CHEN, Photocatalytic and Adsorption Performances of Faceted Cuprous Oxide (Cu₂O) Particles for the Removal of Methyl Orange (MO) from Aqueous Media, *Molecules*, **22**, 677(2017).
20. H. YANG, J. OUYANG, A. TANG, Y. XIAO, X. LI, X. DONG, Y. YU, Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, **41**, 1310–1318(2006).
21. CH. YU, Y. SHU, X. ZHOU, Y. REN, Z. LIU, Multi-branched Cu₂O nanowires for photocatalytic degradation of methyl orange, *materials research express*, **5**, 035046 (2018).
22. Q.X. ZENG, G.Ch. XU, L. ZHANG, Y. LV, Porous Cu₂O microcubes derived from a metal-formate framework as photocatalyst for degradation of methyl orange, *Materials Research Bulletin*, **119**, 110537(2019).

Conclusion générale

L'objet de ce travail de mémoire a été consacré à l'électrodéposition et à la caractérisation des couches minces de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) sur un substrat semi-conducteur de FTO ou ITO, et leur propriété photo-catalytique pour la dégradation de polluants organiques (bleu de méthylène et l'orange de méthyle).

Le Cu_2O est un semi-conducteur chimiquement stable, dur, non toxique, abondant dans la nature, en conséquence, l'oxyde cuivreux a été établi dans les nombreuses applications de divers domaines tels que les cellules solaires et les matériaux photovoltaïques, et les applications catalytiques.

Les films en Cu_2O ont été élaborés par plusieurs méthodes. Mais l'électrodéposition reste la meilleure technique, par ce qu'il présente de nombreux avantages par exemple est une technique polyvalent et peu coûteuseetc.

Les effets influencés sur le processus d'électrodéposition, les morphologiques, les microstructures et les propriétés optiques des couches minces de Cu_2O étudiés au moyen de VC, MEB, DRX et UV-vis respectivement. Des études de voltampérométrie cyclique (VC) ont été réalisées pour déterminer la plage de potentiel de dépôt appropriée des couches minces de Cu_2O . Et les résultats obtenus par Les mesures DRX ont démontré que les couches minces de Cu_2O préparées ont une structure cubique pure avec une orientation de croissance préférée plus élevée (111) et une bonne cristallinité, par contre les images obtenus en MEB par plusieurs chercheurs montrent que la morphologie des films de Cu_2O varié a la variation des conditions de déposition (pH, température ...). Et pour les propriétés optiques, les résultats traités par UV-vis montrent que des couches minces de Cu_2O aient forte absorbance à des longueurs d'onde inférieures à 500 nm.

Parmi les applications de Cu_2O , la dégradation photo-catalytique qu'est la technique la plus prometteuse pour éliminer les polluants organiques des solutions aqueuses en raison de sa réutilisabilité, de son applicabilité à long terme et de sa faible maintenance. Parmi ces polluants organiques, le bleu de méthylène et l'orange de méthyle que sont des polluants utilisés dans de nombreuses industries, toxiques et difficilement dégradables. À partir des résultats étudiés dans notre travail on a conclu que le Cu_2O c'est un bon catalyseur pour la dégradation de bleu de méthylène et l'orange de méthyle.

Résumé

L'objectif de ce travail est la préparation et la caractérisation des couches minces de Cu_2O et leur application sur la dégradation photo-catalytique des polluants organiques tels que l'orange méthyle et le bleu de méthylène. Les films de Cu_2O sont préparés par la technique d'électrodéposition. Après ils ont étudié par plusieurs techniques, DRX, MEB, UV-VIS, afin de connaître les propriétés structurales, morphologiques et optiques respectivement. D'autre part le bleu de méthylène et l'orange de méthyle sont éliminés par un procédé photo-catalytique en utilisant le Cu_2O en divers formes (nanoparticules, nanofils, couches minces...) comme un catalyseur.

Abstract

The objective of this work is the preparation and characterization of Cu_2O thin films and their application to the photo-catalytic degradation of organic pollutants such as methyl orange and methylene blue. The Cu_2O films are prepared by the electrodeposition technique. Then they are studied by several techniques, XDR, SEM, UV-VIS, in order to know the structural, morphological and optical properties respectively. On the other hand methylene blue and methyl orange are removed by a photo-catalytic process using Cu_2O in various forms (nanoparticles, nanowires, thin films...) as a catalyst.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير ودراسة خصائص اغشية Cu_2O الرقيقة وتطبيقها على التحلل التحفيزي الضوئي للملوثات العضوية مثل الميثيل البرتقالي وازرق الميثيلين. بحيث يتم تحضير اغشية Cu_2O بتقنية الترسيب الكهربائي , بعد ذلك درسوا من خلال عدة تقنيات التي تتمثل في DRX, MEB, UV-VIS الخصائص التركيبية, المرفولوجية و البصرية على التوالي ,ومن ناحية اخرى ,تتم ازالة الميثيلين الازرق والمثيل البرتقالي عن طريق عملية التحفيز الضوئي باستخدام Cu_2O كمحفز في اشكال مختلفة (الجسيمات النانوية , الاسلاك النانوية و الطبقات الرقيقة) .