

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

*Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj*

*Faculté des Sciences et de la technologie*

*Département Génie de l'Environnement*

# **Mémoire**

*Présenté dans le but d'obtenir*

**LE DIPLOME DE MASTER**

**FILIERE: CHIMIE.**

**Spécialité: Génie des procédés**

Par

➤ **Haouache Abdennour**

Intitulé

**Préparation des couches Cu<sub>2</sub>O/FTO pour une performance photocatalytique de la  
réaction de dégagement d'hydrogène.**

**Soutenu le: 30-06-2025**

**Devant le Jury composé de:**

<b>Nom &amp; Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Qualité</b>	<b>Etablissement</b>
<b>Nadjah Maghraoui</b>	<b>MCB</b>	<b>Président</b>	<b>UMEBEI-BBA</b>
<b>Mohamed Redha Khelladi</b>	<b>Pr</b>	<b>Encadreur</b>	<b>UMEBEI-BBA</b>
<b>Lilia Tabti</b>	<b>MCB</b>	<b>CoEncadreur</b>	<b>UMEBEI-BBA</b>
<b>Farid Tennah</b>	<b>MCB</b>	<b>Examineur</b>	<b>UMEBEI-BBA</b>

**Année Universitaire 2024/2025**

## REMERCIEMENTS

*Je remercie en premier lieu Dieu tout puissant de m'avoir accordé la puissance et la volonté pour achever ce travail.*

*Le travail de la présente mémoire a été effectué conjointement aux laboratoires de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures», Université Ferhat Abbas Sétif-1.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mme Tabti Lilia et M. R. Khelladi, mes encadrants, pour leur soutien indéfectible, leurs précieux conseils et leur suivi scientifique tout au long de ce travail. Je leur suis infiniment reconnaissant pour leur encadrement rigoureux.*

*Toute ma reconnaissance à Nadjah.Maghraoui, président du jury, pour sa présence a cette soutenance.*

*Je remercie M. Farid Tennah, examinateur de ce travail, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire.*

*Je remercie chaleureusement la Dr. Abid Imene pour ses précieux conseils et son suivi scientifique tout au long de ce travail. Je lui suis infiniment reconnaissant pour sa disponibilité.*

*Je ne saurais oublier d'adresser mes plus vifs remerciements à ma famille bien-aimée pour son soutien inconditionnel, ses prières, sa patience et ses encouragements constants, sans lesquels je n'aurais jamais pu arriver à ce stade.*

*Enfin, je remercie l'ensemble des enseignants du département de Génie des Procédés ainsi que mes collègues et amis pour leur appui moral et leur camaraderie durant toutes ces années universitaires.*

# **Table des matières**

# Table des matières

Liste des Figures	I
Liste des Tableaux	II
Liste des abréviations	III
Introduction générale	1
<b>Chapitre I: Étude bibliographique</b>	
I. Introduction	3
I.1 L'oxyde de cuivre	4
I.1.1 Propriétés.	4
I.1.2 Synthèses.	6
I.1.3 Application.	9
I.2 L'hydrogène.	13
I.2.1 Les types d'hydrogène.	13
I.2.2 Production de l'hydrogène	16
I.2.2.1 Electrolyse de l'eau.	17
I.2.2.1.1 Principe	17
I.2.2.1.2 Aspects thermodynamiques.	18
I.2.2.1.3 Différentes technologies d'électrolyse.	20
I.2.3 Mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène RDH.	24
I.2.3.1 Différentes étapes de la réaction de dégagement d'hydrogène.	24
I.2.3.2 Vitesse des trois étapes de la réaction de dégagement d'hydrogène.	25
Références bibliographiques	27

## **Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation**

II.1 Introduction	33
II.2 Synthèse des couches minces Cu <sub>2</sub> O.	33
II.2.1 Dispositif expérimental.	33
II.2.1.1 Electrodes utilisées	34
II.2.2 Préparation des substrats	35
II.2.3 Bain électrolyte	36
II.3 Méthode de caractérisation de la couche mince Cu <sub>2</sub> O	37
II.3.1 Méthodes électrochimiques	37
II.3.1.1 Voltammétrie cyclique	37
II.3.1.2 Chronocoloumétrie	38
II.3.1.3 Courbes de polarisation	39
II.3.1.4 Analyse Mott-Schottky	40
II.3.1.5 Mesure photo-courant	43
II.3.1.6 Spectroscopie d'impédance électrochimique	44
II.3.2 Méthodes de caractérisation chimique et physique	50
II.3.2.1 Diffraction des rayons X	50
II.3.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	52
II.3.2.3 Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)	53
II.3.2.4 Spectroscopie ultra-Violet-Visible (UV visible)	53
Références bibliographiques	56

## **Chapitre III: Résultats et discussion**

III.1 Analyse de voltamétrie cyclique (VC)	59
III.2 Analyse de chronocoulométrie (CC)	60

III.3 Caractérisation par diffraction des rayons X	61
III.4 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	63
III.5 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	65
III.6 Caractérisation par spectroscopie UV visible	66
III.7 Caractérisation de Mott-Schottky et photo-courant	67
III.8 Effet de temps sur l'activité catalytique de $\text{Cu}_2\text{O}$ en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ pour la production d'hydrogène	68
III.8.1 Voltamétrie linéaire (LV)	70
III.8.2 Courbes de Tafel	71
III.8.3 Voltammétrie cyclique	72
III.8.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique	74
Références bibliographiques	77
Conclusion	81

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I: Etude bibliographique

<b>Figure I. 1</b> Représentation schématique de la structure cristallographique de $\text{Cu}_2\text{O}$ .	4
<b>Figure I.2 :</b> Formation des bandes de valence et de conduction de $\text{Cu}_2\text{O}$ .	6
<b>Figure I.3:</b> Mécanisme de formation des couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}$ obtenues par voie électrochimique.	8
<b>Figure I.4:</b> Schéma 3D de la structure d'une cellule solaire.	9
<b>Figure I.5:</b> Nombre de publications concernant les travaux scientifiques sur les « $\text{Cu}_2\text{O}$ pour les transistors" et " $\text{Cu}_2\text{O}$ pour les cellules solaires" .	10
<b>Figure I.6:</b> Schéma représentant le processus photo-catalytique hétérogène dans une particule de $\text{Cu}_2\text{O}$ sous illumination.	12
<b>Figure I.7:</b> Procédé de production de l'hydrogène gris.	14
<b>Figure I.8:</b> Procédé de production de l'hydrogène bleu	14
<b>Figure I.9:</b> Procédé de production de l'hydrogène turquoise	15
<b>Figure I.10:</b> Procédé de production de l'hydrogène vert	16
<b>Figure I.11:</b> Schéma d'une cellule électrochimique	17
<b>Figure I.13:</b> Principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse alcaline.	21
<b>Figure I.14.</b> Présentation schématique de l'électrolyse à l'oxyde solide.	22
<b>Figure I.15:</b> Illustration schématique de l'électrolyse de l'eau PEM.	23
<b>Figure I.16:</b> Différentes étapes de la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin	25

### Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

<b>Figure II.1:</b> Montage électrochimique à trois électrodes.	33
<b>Figure II.2:</b> Cellule électrochimique à trois électrodes.	34
<b>Figure II.3:</b> Electrode de référence (ECS).	34
<b>Figure II.4:</b> Electrode auxiliaire (platine).	35
<b>Figure II.5:</b> Electrode de travail (FTO).	35
<b>Figure II.6:</b> Etapes utilisées pour le nettoyage des substrats.	36

<b>Figure II.7:</b> L'allure d'un voltamogramme cyclique.	38
<b>Figure III.8:</b> Diagramme de chronocoulométrie lors de la déposition des couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}$ à différentes valeurs de la température.	39
<b>Figure II.9:</b> Courbe de polarisation.	39
<b>Figure II.10:</b> Les pentes de Tafel.	41
<b>Figure II.11:</b> Courbes de Mott-Schottky des couches minces p- $\text{Cu}_2\text{O}$ et n- $\text{Cu}_2\text{O}$ obtenus par électrodéposition.	42
<b>Figure II.12:</b> Principe du système de mesure de Mott-Schottky.	42
<b>Figure II.13:</b> Principe du système de mesure de photo-courant.	43
<b>Figure II.14:</b> Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite). Type n: (a) avant contact, (b) après contact, et (c) Sous éclairage. Type p: (d) avant contact, (e) après contact et (f) Sous éclairage.	44
<b>Figure II.15:</b> Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	45
<b>Figure II.16:</b> Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.	46
<b>Figure II.17:</b> Circuit équivalent de Randles.	47
<b>Figure II.19:</b> Diagramme de Bode pour un système faradique.	50
<b>Figure II.20:</b> Schéma de Comportement d'un faisceau de rayons X dans un cristal selon la loi de Bragg.	51
<b>Figure II.21:</b> Photo de diffraction des rayons X (DRX) de type BRUKER D8.	52
<b>Figure II.22:</b> Photo d'un microscope électronique à balayage de type JEOL (JSM.7001F)	52
<b>Figure II.23:</b> Dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (CRTSE).	53
<b>Figure II.24:</b> Représentation schématique du spectrophotomètre.	54
<b>Figure II.25:</b> Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible utilisé de type UV-1800 (Université de Ferhat Abbas Sétif-1).	54

## Chapitre III: Résultats et discussion

<b>Figure III.1:</b> Voltamogramme cyclique d'une électrode de FTO plongée dans un électrolyte support contenant 1 M acide citrique.	59
<b>Figure III.2:</b> a) Diagramme chronocoulométrique, b) Histogramme du temps de dépôt sur Q et l'épaisseur lors de la déposition des couches minces de Cu <sub>2</sub> O à différents temps.	61 52
<b>Figure III.3:</b> Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de films minces de Cu <sub>2</sub> O pour trois temps de dépôt: a) 20 min, b) 40min et c) 60 min.	62
<b>Figure III.4:</b> Images SEM d'un film minces de Cu <sub>2</sub> O, aa') 20min, bb') 40min, cc') 60min.	64
<b>Figure III.5.</b> Les spectre infrarouge (IR) de la Cu <sub>2</sub> O nanostructures.	65
<b>Figure III. 6:</b> Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de la couche de Cu <sub>2</sub> O à différents temps de dépôt	66
<b>Figure III.7:</b> Diagramme de Tauc de la couche de Cu <sub>2</sub> O à différents temps de déposition.	67
<b>Figure III.8:</b> a)Diagramme de Mott-Scottky, b) Histogramme de la densité de porteur charge etle potentiel de bande plate de films Cu <sub>2</sub> O/FTO deposees par électrochimie, a) 20 min, b) 40 min et60 min par rapport à Ag/AgCl.	69
<b>Figure III.9:</b> Chronoamperometrie à -0.5V/ ECS des couche minces de Cu <sub>2</sub> O èlectrodépôsés sur FTO, dans une solution de 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	70
<b>Figure III.10:</b> a) Voltamogrammes linaires (VL) et b) histogramme des depots de Cu <sub>2</sub> O de different temps à une vitesse de balayage de 5 mV/s.	71
<b>Figure III.11:</b> Les pente de Tafel des dépôts de Cu <sub>2</sub> O élaborés à défférentes temps.	72
<b>Figure III.12:</b> Voltamogramme enregistrés pour les films minces de Cu <sub>2</sub> Odéposés à a) 20 min, b) 40 min, (c) 40 min par rapport à Ag/AgCl à différentes vitesses de balayagedans la region de charge à double couche. d) Relation linéaire entre la vitesse de balayage et l' $i_{anodique} - i_{cathodique}$ Obtenue à partir d'un seul cycle CV à chaque vitesse de balayage.	73
<b>Figure III.11:</b> Les pente de Tafel des dépôts de Cu <sub>2</sub> O élaborés à défférentes temps.	73
<b>Figure III.12:</b> Voltamogramme enregistrés pour les films minces de Cu <sub>2</sub> Odéposés à a) 20 min, b) 40 min, (c) 40 min par rapport à Ag/AgCl à différentes vitesses de balayagedans la region de charge à double couche. d) Relation linéaire entre la vitesse de balayage et l' $i_{anodique} - i_{cathodique}$ Obtenue à partir d'un seul cycle CV à chaque vitesse de balayage.	73
<b>Figure III.13:</b> Specters EIS de films minces d'oxyde de cuivre (Cu <sub>2</sub> O) déposés à trois temps: 20, 40 et 60 min à unesurtension de 100 mV par rapport à Ag/AgCl dans 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	75
<b>Figure III.14:</b> Histogramme de surfaces actives électrochimiques (ECSA) et la capacité de la double électrochimique (Cdl) de défférent temps.	76

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I: Etude bibliographique

<b>Tableau I.1:</b> Données cristallographiques de la cuprite.	5
<b>Tableau I .2:</b> Propriétés physiques de Cu <sub>2</sub> O.	5
<b>Tableau I.3:</b> Récapitulatifs des avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrolyse de l'eau	23

### Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

<b>Tableau II.1:</b> Composition de bain électrolytique et conditions expérimentales.	36
---	----

### Chapitre III: Résultats et discussion

<b>Tableau III.1:</b> Valeurs des paramètres structuraux des couches minces de Cu <sub>2</sub> O déposées à différents temps.	62
<b>Tableau III.2:</b> Valeurs ajustées pour les éléments du circuit équivalent.	75

## Liste des abréviations

<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	Oxyde cuivreux.
<b>FTO</b>	Fluorine-doped Tin Oxide
<b>RDH</b>	Réaction de dégagement d'hydrogène
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>i</b>	Densité du courant
<b>F</b>	Constante de Faraday
<b>CA</b>	Chronoampérométrie
<b>CC</b>	Cubique centrée
<b>CFC</b>	Cubique à face centrée
<b>Ev</b>	Electron Volt
<b>e-</b>	Electron
<b>E</b>	Potentiel
<b>Eg</b>	Energie de gap
<b>E<sub>fb</sub></b>	Potentiel de la bande plate
<b>BV</b>	Bande de valence
<b>BC</b>	Bande de conduction
<b>h<sup>+</sup></b>	Trou
<b>MEB</b>	Microscopie à balayage électronique
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>DRX</b>	Diffraction de rayon X
<b>VC</b>	Voltamétrie cyclique

# **Introduction**

# Introduction

---

## Introduction

Face à la hausse de la demande mondiale en énergies propres, l'hydrogène émerge comme un vecteur énergétique prometteur grâce à sa forte densité énergétique et son faible impact environnemental. Parmi les méthodes de production, l'électrolyse de l'eau assistée par photocatalyse se distingue, utilisant des matériaux métalliques et semi-conducteurs capables de capter la lumière et de scinder l'eau en hydrogène et oxygène [1]. L'hydrogène trouve des applications industrielles variées, notamment dans la fabrication d'ammoniac, le raffinage du pétrole et la métallurgie, tout en suscitant un intérêt croissant comme source d'énergie propre [2]. En effet, lorsqu'il est utilisé dans des piles à hydrogène, il ne produit que de l'eau comme sous-produit, ce qui en fait une alternative prometteuse aux combustibles fossiles. Dans cette approche, l'oxyde de cuivre monovalent ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) suscite une grande admiration en raison de ses propriétés optoélectroniques avantageuses, de la diversité de ses techniques de synthèse, ainsi que de ses nombreuses applications, en particulier dans les secteurs de l'énergie solaire et de la photocatalyse [3]. De plus, l'emploi du verre conducteur FTO (oxyde d'étain dopé au fluor) en tant que base de dépôt optimise l'efficacité des films minces grâce à sa transparence et sa bonne conductivité électrique. Le but de cette recherche est de réaliser des films minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur des substrats FTO en utilisant un bain électrolytique approprié, tout en examinant leurs caractéristiques structurales, morphologiques et électrochimiques afin d'augmenter leur efficacité lors de la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) sous exposition à la lumière [4].

Pour atteindre cet objectif, une première partie est consacrée à une étude bibliographique sur l'oxyde de cuivre, abordant ses propriétés, ses méthodes de synthèse et ses applications, suivie d'un état de l'art sur l'hydrogène, ses différents types et méthodes de production, en particulier par électrolyse de l'eau, avec une attention portée sur les aspects thermodynamiques, les principes de fonctionnement et les différentes technologies, ainsi que sur le mécanisme réactionnel du dégagement d'hydrogène (RDH) et ses différentes étapes.

Le deuxième chapitre est dédié aux matériaux utilisés et aux méthodes de caractérisation, en détaillant le montage expérimental, les électrodes employées, la préparation des substrats, la composition du bain électrolytique, ainsi que les techniques de caractérisation électrochimique comme la voltampérométrie cyclique, la chrono-coulométrie, les courbes de polarisation, l'analyse de Mott-Schottky, la mesure du photocourant et la

# Introduction

---

spectroscopie d'impédance électrochimique, en plus des méthodes de caractérisation structurale, chimique et physique telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie UV-Visible.

Le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus à travers ces techniques, en mettant en évidence la corrélation entre les conditions de dépôt, les propriétés des couches obtenues, et leur efficacité photocatalytique dans un milieu de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pour la production d'hydrogène. Ainsi, ce travail s'inscrit dans la dynamique de développement de nouveaux matériaux performants et abordables au service des énergies renouvelables et de la transition énergétique durable.

# Introduction

---

## Références

- [1] J. A. Turner, “Sustainable hydrogen production,” *Science* (80-), vol. 305, no. 5686, pp. 972–974, 2004, doi: 10.1126/science.1103197.
- [2] L. Finegold and J. L. Cude, “Biological sciences: One and two-dimensional structure of alpha-helix and beta-sheet forms of poly(L-Alanine) shown by specific heat measurements at low temperatures (1.5-20 K),” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 38–40, 1972, doi: 10.1038/238038a0.
- [3] R. Van De Krol, Y. Liang, and J. Schoonman, “Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 20, pp. 2311–2320, 2008, doi: 10.1039/b718969a.
- [4] M. Momirlan and T. N. Veziroglu, “The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 7, pp. 795–802, 2005, doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.10.011.

# **Chapitre I: Étude bibliographique**

# Chapitre I: Étude bibliographique

## INTRODUCTION:

Ce chapitre présente les résultats d'une recherche bibliographique portant sur le procédé d'électrodéposition, en mettant particulièrement l'accent sur les oxydes de cuivre : leurs propriétés, leur formation, ainsi que leurs diverses applications, notamment leur utilisation dans la production électrochimique de l'hydrogène.

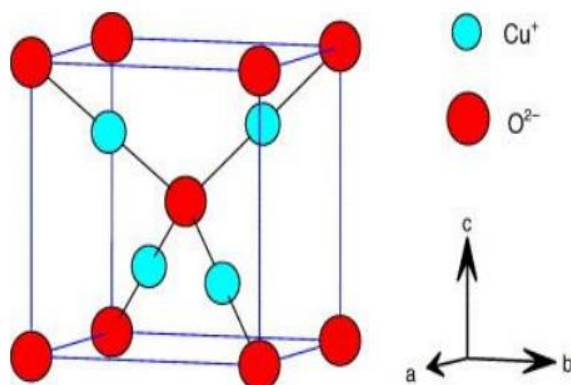
La deuxième partie est consacrée à l'électrolyse de l'eau, en abordant la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) et les différents procédés utilisés pour produire de l'hydrogène par ce biais.

## I.1 L'oxyde de cuivre

### I.1.1 Propriétés

#### I. 1. 1. 1 Propriétés structurales

Le cuivre monovalent sous forme d'oxyde, connu sous le nom de cuprite, se forme au sein du groupe d'espace  $Pn3m$ [1]. Dans cette structure, les ions d'oxygène se regroupent en un réseau cubique centré, tandis que les ions cuivre remplissent le milieu de la moitié des cubes à arêtes  $a\sqrt{2}$  (voir Figure I.1). À l'intérieur de cette structure, chaque atome de cuivre est lié à deux atomes d'oxygène, et chaque atome d'oxygène est entouré de quatre atomes de cuivre[2].



*Figure I.1 Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu<sub>2</sub>O [3].*

La Figure I.1 illustre les ions Cu qui occupent le réseau cubique face centrée à la coordonnée  $(1/4, 1/4, 1/4)$  ainsi que les ions localisés dans le réseau cubique centré aux

# Chapitre I: Étude bibliographique

coordonnées (3/4, 3/4, 3/4) [4]. Les caractéristiques structurales de Cu<sub>2</sub>O sont reportées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1** : Données cristallographiques de la cuprite[5].

Cu <sub>2</sub> O	
Groupe d'espace	Pn <sub>3</sub> m
Paramètre de mail (Å°)	A=4.296
Volume (Å <sup>3</sup> )	77.83
Volume molaire (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	23.44
Masse volumique (g.cm <sup>-1</sup> )	6.106
Z	2

## I. 1. 1. 2 Propriétés physiques

L'oxyde de cuivre est une substance solide de couleur brun-rouge et ne se dissout pas dans l'eau[6].

**Tableau I.2**: Propriétés physiques de Cu<sub>2</sub>O [7].

Densité	6.10 g/cm <sup>3</sup>
Massé moléculaire	143.092 g/mol
Constants de maile	4.27 Å°
Point de fusion	1235 °C
Constant diélectrique relative	7.5
La masse d'électron à la bonde de conduction	0.98 m <sub>c</sub>
La masse de trou dans la bande de valence	0.58 m <sub>c</sub>
Longueur de la liaison Cu-O	1.85 Å°
Longueur de la liaison O-O	3.68 Å°
Longueur de la liaison Cu-Cu	3.02 Å°
Largeur de la bande interdite (E <sub>g</sub> )	2.09 eV

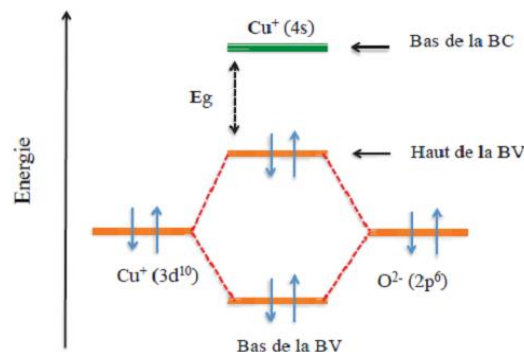
## I. 1. 1. 3 Propriétés électriques

Les caractéristiques de la cuprite, en particulier ses attributs électriques, ont été largement explorés. Ce composé, qu'il soit en forme solide ou en couche mince, se classe en tant que semi-conducteur de type p[5]. avec une bande interdite (E<sub>g</sub>) d'environ 2 eV, selon plusieurs sources [5-8]. Ce type de conductivité a été lié à la présence de lacunes en cuivre à température ambiante. Par conséquent, C'est oxyde peut être noté comme Cu<sub>2-y</sub>O.

# Chapitre I: Étude bibliographique

## I. 1. 1. 4 Propriétés optiques

Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  agit comme un semi-conducteur de type p, possédant une bande interdite mesurant 2.17eV. Il affiche un coefficient d'absorption optique élevé dans la plage de  $2.105$  à  $3.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . En ce qui concerne la structure de bande de la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ , le sommet de la bande de valence (BV) montre une prédominance des orbites 3d, résultant de l'hybridation entre les orbitales de  $\text{Cu}^+$  ( $3d^{10}$ ) et celles de  $\text{O}^{2-}$  ( $2p^6$ ). La bande de conduction (BC) est liée aux orbitales 4s du  $\text{Cu}^+$  qui sont inoccupées. Le transfert de charges, qui est associé à l'écart du matériau, se produit entre les orbitales de type d du cation  $\text{Cu}^+$ [9].



*Figure I.2 : Formation des bandes de valence et de conduction de  $\text{Cu}_2\text{O}$ [9].*

Le gap optique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  change en fonction de la technique de fabrication et de mise en forme. En effet, sous forme massive, le gap optique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est d'environ 2 eV[10], tandis que dans des films mince, des valeurs plus élevées ont été notées [11], [12]. Cette élévation du gap est interprétée dans des travaux académiques comme résultant d'un effet de confinement quantique due à la réduction de la taille des particules [13].

## I.1.2 Synthèses

Les méthodes d'élaboration de couche minces  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont très variées, on peut distinguer les méthodes physiques et les méthodes chimiques, telle l'électrodéposition:

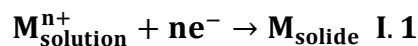
### I.1.2.1 Electrodéposition

L'électrodéposition de films minces représente une option alternative aux techniques de dépôt en milieu sous vide, telles que la pulvérisation cathodique, le dépôt par plasma ou encore le dépôt chimique en phase gazeuse. Ses principaux atouts sont qu'elle peut se faire à température ambiante et sous pression atmosphérique, et il est possible de maîtriser les caractéristiques des films minces grâce à une sélection appropriée des paramètres d'électrodéposition.

# Chapitre I: Étude bibliographique

## I.1.2.1.1 Principes fondamentaux de l'électrodéposition

L'électrodéposition est un processus d'oxydoréduction activé par une source de courant. Différentes méthodes de polarisation d'une électrode, telles que la potentiostate, peuvent être utilisées pour réaliser l'électrodéposition, que ce soit en mode continu ou par impulsions. On peut envisager divers milieux (aqueux, organiques, sels fondus, etc.), mais le plus souvent, il s'agit d'environnement aqueux. Par définition, l'électrolyte est le milieu dans lequel l'électrode, contenant l'espèce à oxyder ou à réduire, La réduction des ions métalliques est représentée comme suit:



L'équilibre électrochimique de cette réaction est défini par un potentiel d'équilibre  $E_{\text{équilibre}}$  donné par la relation de Nernst [6]:

$$E_{\text{équilibre}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad \text{I. 2}$$

Avec:

$E_0$ : est le potentiel standard de la réaction dans les conditions standards de pression et de température ( $T=25^{\circ}\text{C}$  et  $P=1$  atmosphère).

$a_{M^{n+}}$ : Est l'activité de l'ion  $M^{n+}$ .  $n$ : est le nombre d'électrodes mis en jeu lors de la réaction.

$F$ : est la constante de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ).  $T$ : est la température absolue (K).  $R$ : est la constante des gaz parfait ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.k^{-1}$ ).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel  $E_I$  différent du potentiel  $E_{\text{éq}}$  (équilibre), on favorise la réaction soit dans le sens (1) de la réduction, soit dans le sens (2) de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à  $E_{\text{éq}}$ , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe composé d'une succession d'étapes élémentaire en série.

## I.1.2.1.2 Le transfert de masse

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions hydratés présents dans la solution se déplacent vers la cathode: c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent:

- La migration: déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique.
- La diffusion: déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.
- La convection: transport hydrodynamique ou par agitation mécanique.

# Chapitre I: Étude bibliographique

## I.1.2.1.3 Le transfert de charge

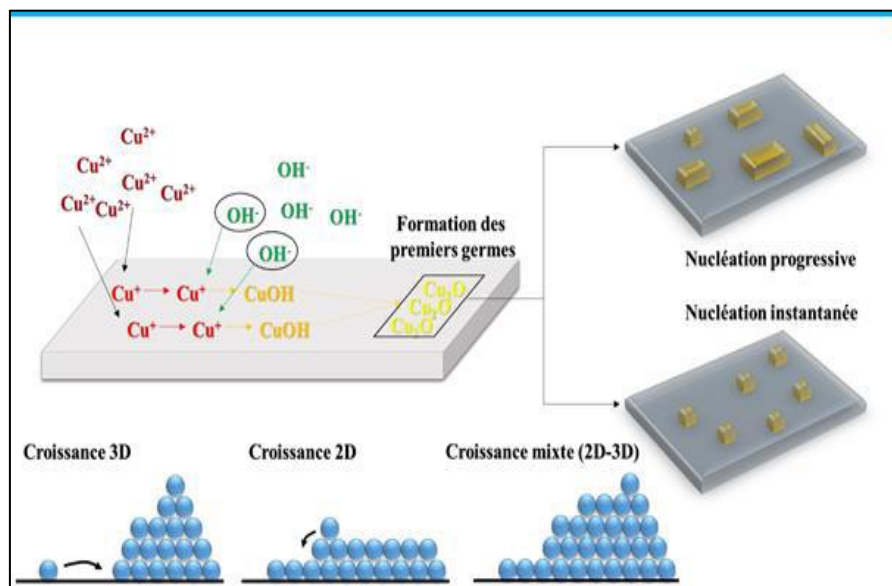
C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double couche. La vitesse d'une réaction électrochimique dépend de la vitesse des étapes réactionnelles. Il peut se décomposer en des étapes suivantes :

- Adsorption de l'ion solvate sur la surface d'électrode.
- Déshydratation partielle de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- La Diffusion et la fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

## I.1.2.1.4 La cristallisation (la germination et la croissance)

Le mécanisme de cristallisation se produit sur la surface d'électrode en trois étapes suivantes :

- Incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique.
- La formation de cristaux à partir de germes produits sur la surface de l'électrode (la germination).
- Le grossissement cristallin de ces germes par l'addition de nouveaux atomes de métal (la croissance cristalline).



*Figure I.3: Mécanisme de formation des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues par voie électrochimique [14].*

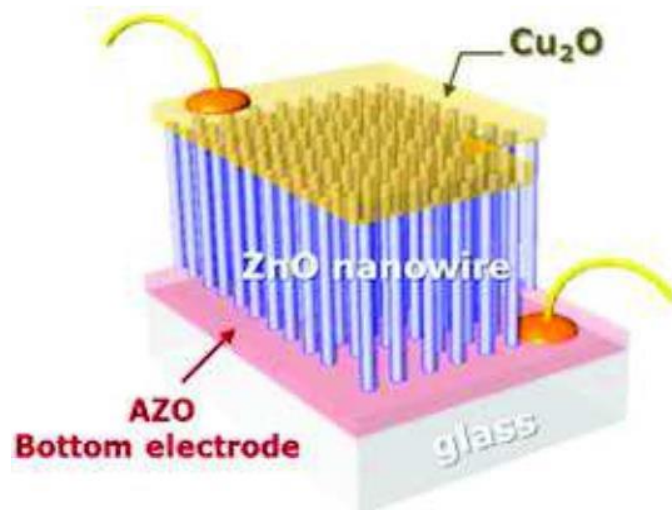
## I.1.3 Application

Les applications de  $\text{Cu}_2\text{O}$  présentent une variété impressionnante. Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est déjà employé dans divers secteurs, tels que les applications de photo-catalyse, les applications électrochimiques et les capteurs biologiques. Néanmoins, c'est surtout dans les secteurs de l'électronique et de l'optique que ses attributs semblent les plus prometteurs.

### I.1.3.1 Cellules photovoltaïques

L'oxyde de cuivre(I) a suscité un vif intérêt dans le domaine de la recherche grâce à ses multiples atouts, comme son caractère non toxique, son coût modeste, sa facilité d'accès et son coefficient d'absorption optique élevé, en faisant un matériau attrayant pour une variété d'applications [15]. Il pourrait permettre la création de cellules solaires très efficaces avec une tension de circuit ouvert élevée lorsqu'il est associé à un semi-conducteur de type n capable de transformer l'énergie solaire en électricité ou en énergie chimique [16].

Ils ont captivé l'intérêt en raison de leur capacité à convertir l'énergie à hauteur de 18 % et d'un coefficient d'absorption qui surpasse celui du silicium monocristallin [17]. Il est envisageable de créer des cellules solaires à hétérojonctions en associant un semi-conducteur de type p à un semi-conducteur de type n tel que le ZnO [17], [18], le CdO [19] ou le  $\text{TiO}_2$  [20], [21]. Parmi ces options, le ZnO se distingue par sa stabilité supérieure et un faible désaccord de maille de 7.6 % entre sa structure cristalline (002) et celle du  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) [22]. L'efficacité maximale documentée pour une hétérojonction de ZnO- $\text{Cu}_2\text{O}$ , selon les recherches de Minami et ses collègues, [23] atteignait 3,83 % (Figure I.4)



*Figure I.4: Schéma 3D de la structure d'une cellule solaire[15].*

La Figure I.5: illustre le développement des recherches portant sur l'utilisation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans les systèmes photovoltaïques ainsi que dans les transistors. On constate que l'utilisation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  pour les cellules solaires date de 1979. Cela s'explique par son emploi prolongé en tant qu'absorbant dans ces cellules. En revanche, l'aspect de la transparence de ce matériau a éveillé l'attention pour des usages dans les transistors. Cela dit, les travaux antérieurs à 2000 ne faisaient pas état de la transparence des films minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , car les propriétés de transmission élevées dans le domaine visible n'avaient pas encore été découvertes. À partir de l'année 2000, et peu importe l'application considérée, une nette augmentation des recherches sur le  $\text{Cu}_2\text{O}$  en rapport avec son utilisation dans les transistors a été notée. Notamment, il y a eu davantage de travaux de recherche depuis 2010 par rapport à ceux réalisés jusqu'en 2014. Cela illustre l'engouement croissant pour le  $\text{Cu}_2\text{O}$  à l'heure actuelle[24].

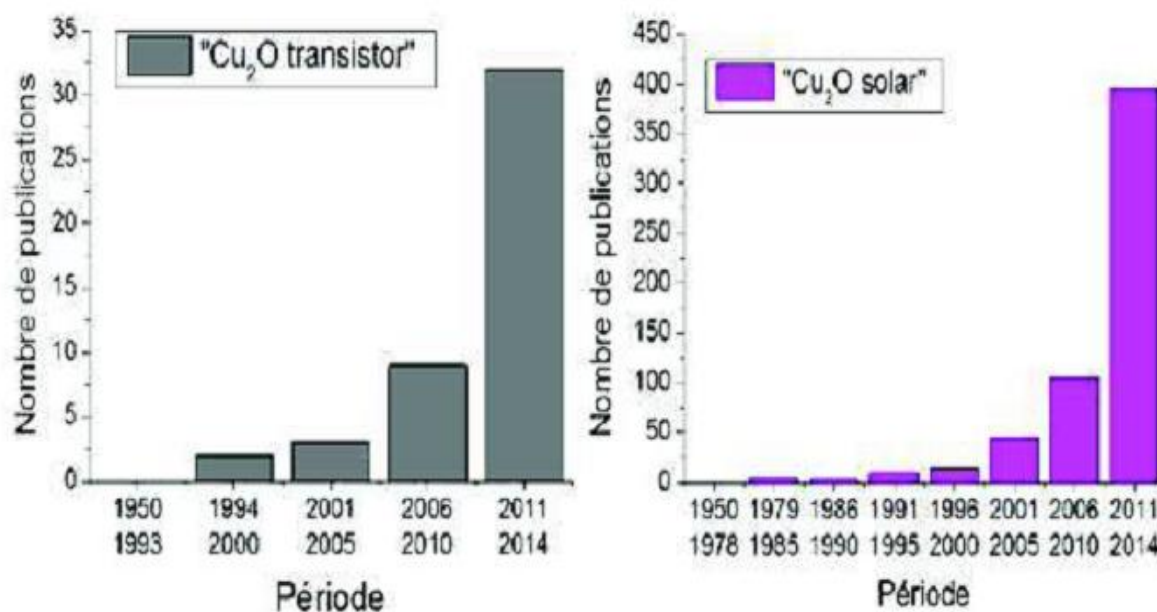


Figure I.5: Nombre de publications concernant les travaux scientifiques sur les "Cu<sub>2</sub>O pour les transistors" et "Cu<sub>2</sub>O pour les cellules solaires"[24].

### I.1.3.2 Energétique

Ces dernières années, de nouveaux catalyseurs HER à base de métaux non nobles ont suscité un intérêt croissant de la part des chercheurs dans les domaines de la chimie et de la science des matériaux. Certains composés à base d'oxyde de cuivre (Cu<sub>2</sub>O) ont également été étudiés comme catalyseurs HER et ont montré d'excellentes activités électrocatalytiques. Par exemple, Chen et ses collègues ont préparé une électrode à réseau de nanofeuilles/nanofils d'oxyde de cuivre à noyau et coque (Cu<sub>2</sub>O-MnO<sub>2</sub>) et ont découvert que l'électrode résultante présentait une activité catalytique élevée et une bonne durabilité. À une densité de courant de 10 mA/cm<sup>2</sup>, la surtension requise n'était que de 132 mV (par rapport à RHE). Bagheri et al. Une voie électrochimique avec une technique PVD ultérieure a été conçue pour déposer avec succès du Cu<sub>2</sub>O/NiMoCu sur de l'acier inoxydable (SS) et ses propriétés électrochimiques ont été étudiées.[25] Il a été constaté que le Cu<sub>2</sub>O/NiMoCu résultant sur SS présentait un faible potentiel de démarrage d'environ 75 mV à une densité de courant de 5 mA cm<sup>-2</sup>, une petite pente de Tafel d'environ 32 mV dec<sup>-1</sup> et une durabilité à long terme pendant plus de 7 jours de fonctionnement HER dans des solutions acides.[25]. Cependant, des nano/microstructures de Cu<sub>2</sub>O pur avec une activité catalytique HER exceptionnelle ont été rarement rapportées. Wang et al,[26]. Le changement de température peut fortement affecter l'activité électrocatalytique des nanobâtonnets de Cu<sub>2</sub>O poreux pour HER. Avec l'augmentation de la température, l'activité électrocatalytique du Cu<sub>2</sub>O diminue. Cu<sub>2</sub>O-200 a montré la meilleure activité

## Chapitre I: Étude bibliographique

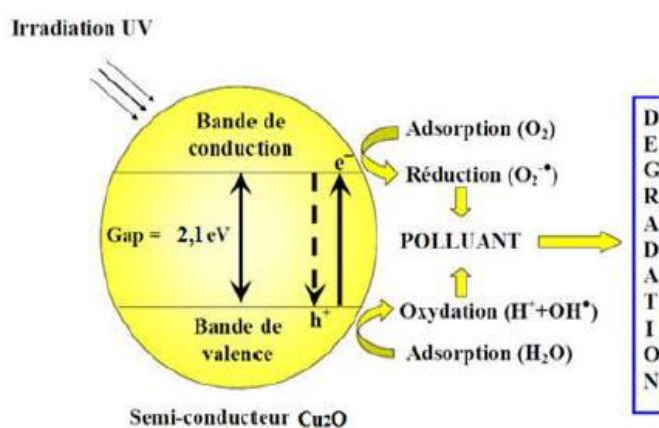
catalytique pour HER. Dans 1.0 M d'hydroxyde de potassium, le Cu<sub>2</sub>O-200 a présenté une faible surtension d'environ 184 mV, une petite pente de Tafel de 106 mV dec-1 et une durabilité élevée de plus de 20 h à une densité de courant de 10 mA cm<sup>-2</sup>. La présente voie de réduction de vapeur d'éthylène glycol est une tentative utile pour préparer un catalyseur HER conservant sa forme et hautement catalytique.

### 1.3.3 Photo-catalytiques

L'activité photocatalytique du Cu<sub>2</sub>O est un processus bien établi apprécié pour son faible coût et sa faible énergie de bande interdite. Elle sert à décomposer les polluants organiques ainsi qu'à favoriser la décomposition de l'eau[27], [28].

Un système de photocatalyse hétérogène est formé de matériaux semi-conducteurs, appelés photocatalyseurs, qui interagissent avec un liquide ou un gaz. Quand un semi-conducteur est exposé à la lumière, il capte l'énergie lumineuse ayant une longueur d'onde égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cela provoque l'éjection d'un électron (e<sup>-</sup>) de la bande de valence BP vers la bande de conduction BC, tout en créant dans la bande de valence un trou (h<sup>+</sup>).

Les paires d'électrons et de trous générées par excitation lumineuse se déplacent vers la surface du matériel photo-catalytique et interagissent chimiquement avec les molécules acceptant (A) ou libérant (D) des électrons qui sont adsorbées ou situées à proximité de la surface. Cela engendre des radicaux libres extrêmement réactifs (OH<sup>•</sup>) et (O<sup>2•-</sup>). Ces radicaux ont la capacité de dégrader la majorité des molécules organiques [27].



**Figure I.6:** Schéma représente le processus photo-catalytique hétérogène dans une particule de Cu<sub>2</sub>O sous illumination[27].

## Chapitre I: Étude bibliographique

---

Le principal obstacle à l'activité photo-catalytique réside dans la recombinaison des paires d'électrons et des trous, ce qui entraîne une perte d'énergie photoélectrique sous forme de chaleur, également appelée recombinaisons radiatives [29], [30]. Pour surmonter ce défi, le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est souvent associé à d'autres semi-conducteurs pour créer des hétérojonctions, parmi lesquelles  $\text{TiO}_2$  est un candidat prometteur [31].

Barreca et ses collègues ont mis en évidence une performance remarquable du photo-catalyseur  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans la production de  $\text{H}_2$  en présence de méthanol, suggérant que le méthanol bloque la recombinaison des électrons et des trous et agit comme un apport d'hydrogène[27].

### I.1.3.4 Electrochimiques

L'emploi de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en tant qu'électrode dans les batteries lithium-ion a également éveillé un vif intérêt parmi les chercheurs. Ce matériau offre plusieurs atouts, notamment une capacité théorique élevée de plus de  $350 \text{ mA h g}^{-1}$  pour  $\text{Cu}_2\text{O}$  ainsi qu'un coût abordable [32], [33].

Récemment, divers travaux ont révélé que les batteries lithium-ion affichent une capacité réversible significative et une bonne stabilité lors du cycle en créant des nano-composites de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de graphène[33], [34].

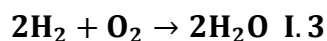
Xu et al. Ont rapporté une capacité réversible impressionnante de  $1100 \text{ mA h g}^{-1}$  avec une stabilité de cycle remarquable grâce à l'incorporation de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  d'environ 200 nm dans des feuilles de graphène. Ces structures fonctionnent comme un réseau de conduction permettant un transfert rapide des électrons durant le processus d'insertion et d'extraction du lithium [34].

## I.2 L'hydrogène

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple, son noyau se compose d'un unique proton et son atome ne compte qu'un électron [35]. C'est l'élément le plus abondant de l'univers, le 9<sup>ème</sup> sur la Terre et le 2<sup>ème</sup> dans les océans. Son nom proposé en 1787 entre autres par Lavoisier et venant du Grec. La molécule de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) est constituée de deux atomes d'hydrogène. On parle communément d'hydrogène pour désigner en fait le dihydrogène. La combustion d'1 kg d'hydrogène libère presque 3 fois plus d'énergie que celle d'1 kg d'essence et ne produit que de l'eau

# Chapitre I: Étude bibliographique

---



L'hydrogène est très abondant à la surface de la terre mais n'existe pas à l'état pur. Il est toujours lié à d'autres éléments chimiques, dans des molécules comme l'eau, les hydrocarbures, Les organismes vivants (animal ou végétal) sont également composés d'hydrogène, La biomasse constitue donc une autre source potentielle d'hydrogène. Extraire l'hydrogène de ces ressources primaires que sont les hydrocarbures, la biomasse ou encore l'eau nécessite un apport en énergie. Comme pour l'électricité, on considère ainsi que l'hydrogène est un « vecteur » énergétique.

L'hydrogène pourrait être quasi-inépuisable, à condition de savoir le produire en quantité suffisante à un coût compétitif et, idéalement, à partir d'énergie renouvelables (nucléaire et renouvelables). On appelle « technologies de l'hydrogène » l'ensemble des technologies étudiées pour produire l'hydrogène, le stocker et le convertir à des fins énergétiques [36].

## I.2.1 Les types d'hydrogène

Compte tenu de la progression des énergies renouvelables, le secteur de l'hydrogène connaît un développement significatif et pourrait être idéal pour accompagner la transition énergétique.

Le classement de l'hydrogène fait appel à un code couleur pour indiquer le type d'hydrogène selon la source d'énergie employée en amont, son impact environnemental lors de sa production et les émissions de CO<sub>2</sub> associées [37]. On distingue quatre catégories: l'hydrogène gris, l'hydrogène bleu, l'hydrogène turquoise et l'hydrogène vert.

### I.2.1.1 Hydrogène gris

L'hydrogène gris provient de combustibles fossiles. Ceux-ci sont convertis en hydrogène et en CO<sub>2</sub> via un processus d'évaporation (Figure I.7). Cela implique la conversion endothermique du méthane et de la vapeur en hydrogène et en monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur à base de nickel. Ce processus se produit généralement à des températures comprises entre 700 et 850 °C [14].

CO<sub>2</sub> est évacué vers l'atmosphère sans l'utiliser. Lorsque vous produisez une grande quantité d'hydrogène, 10 tonnes de CO<sub>2</sub> sont produites [38]

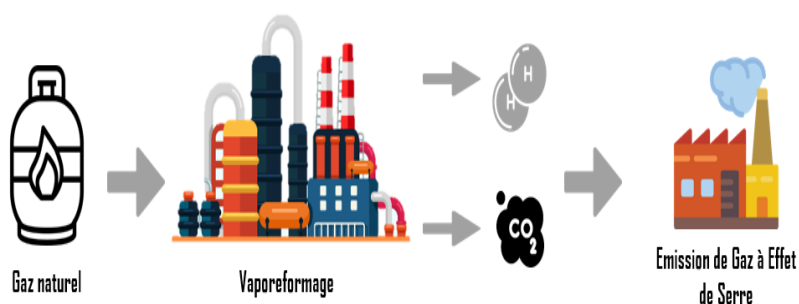


Figure I.7 : Procédé de production de l'hydrogène gris [39].

### I.2.1.2. Hydrogène bleu

Ceci est obtenu par des vapeurs de gaz naturel comme l'hydrogène gris, connectée au bassin versant du dioxyde de carbone et des unités de séquestration pendant la production et fonctionnant à des températures entre 700 et 850 ° C (Figure I.8) [38].

Les enregistrements de CO<sub>2</sub> garantissent que la production de l'hydrogène neutre est réalisée dans le CO<sub>2</sub>, et seules ces technologies consomment de l'énergie. L'hydrogène bleu est plus cher, et son coût est proche de «l'alésage de carbone» où le dioxyde de carbone du CO est lubrifié[38].

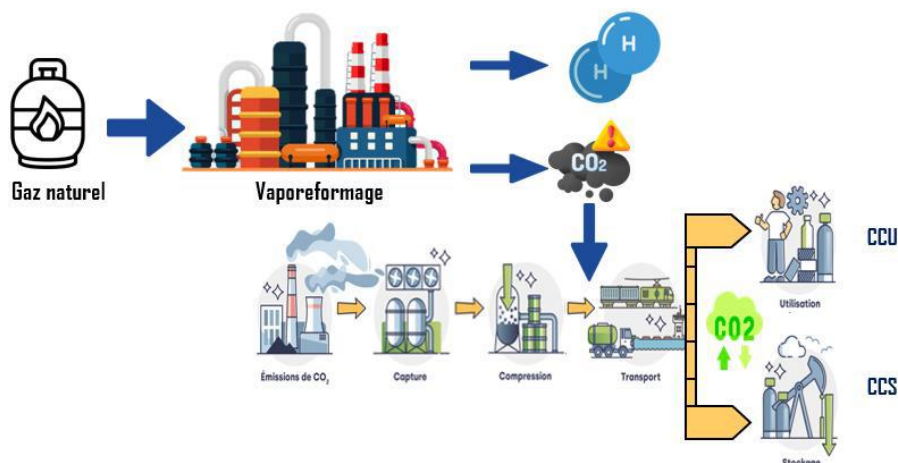


Figure I.8: Procédé de production de l'hydrogène bleu[38].

### I.2.1.3. Hydrogène turquoise

Ceci est fabriqué à partir de la dissociation thermique du méthane, connu sous le nom de pyrolyse plasmatique. Le principe de cette technologie est la décomposition de matériaux de carbone à des températures très élevées (1000-2000 ° C) en utilisant des plasmas thermiques produits par l'électricité orbitale (Figure I.9) [40].

## Chapitre I: Étude bibliographique

L'avantage de cette technologie est le manque de production de  $\text{CO}_2$ , et le carbone contenu dans les matières premières est obtenu sous forme de noir de carbone solide par déshydrogénation. Ce dernier est le meilleur matériel pour une variété d'industries [41].

Le deuxième avantage de ce processus est que l'hydrogène utilise une faible énergie électrique. L'électrolyse de l'eau est prise avec 7 énergies [42].

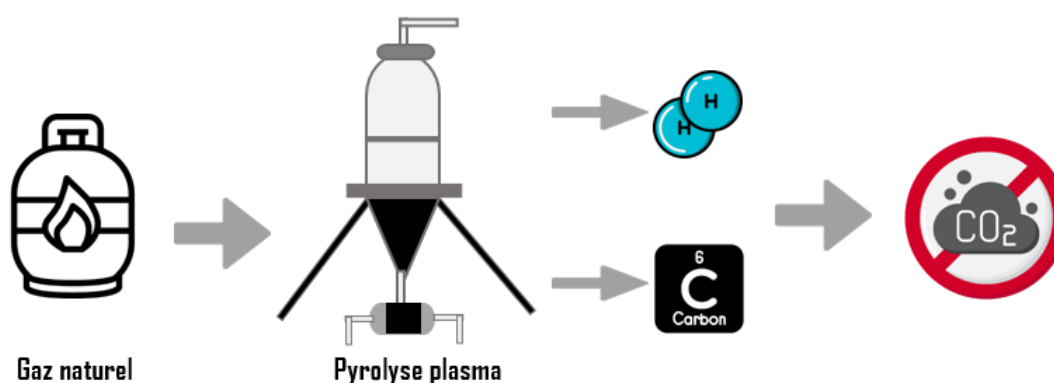


Figure I.9: Procédé de production de l'hydrogène turquoise[40].

### I.2.1.4. Hydrogène vert

L'hydrogène vert est généré grâce à une source d'énergie renouvelable, que ce soit éolienne, solaire ou hydraulique, ou par le biais de la biomasse. En ce qui concerne la production à partir de la biomasse, les méthodes de transformation peuvent être classées en deux catégories : les procédés thermochimiques et les procédés biologiques[39]. Les principales voies thermochimiques comprennent[43]:

→ La gazéification est un processus par lequel la biomasse se transforme en éléments gazeux en utilisant de la chaleur, de l'oxygène et de la vapeur à une température d'environ  $1000^{\circ}\text{C}$ [44].

→ La pyrolyse est un procédé analogue à la gazéification, mais il s'opère à des températures inférieures, généralement entre  $400$  et  $800^{\circ}\text{C}$ , et sans la présence d'un agent oxydant[44]. En revanche, la conversion biologique est moins gourmande en énergie et se divise en trois types[45].

→ La réaction de conversion gazeuse biologique de l'eau se produit dans l'obscurité grâce à des micro-organismes tels que les bactéries photohétérotrophes[45].

→ La fermentation sombre est réalisée par des micro-organismes anaérobies, comme certaines micro-algues ou bactéries spécifiques, à des températures variant entre  $25$  et  $80^{\circ}\text{C}$ [45].

## Chapitre I: Étude bibliographique

→ La photo-fermentation, quant à elle, est catalysée par des nitrogénases non soufrées et utilise l'énergie solaire dans un milieu carencé en azote[45].

Le Figure I.10 présente un aperçu des principales méthodes de production d'hydrogène vert.

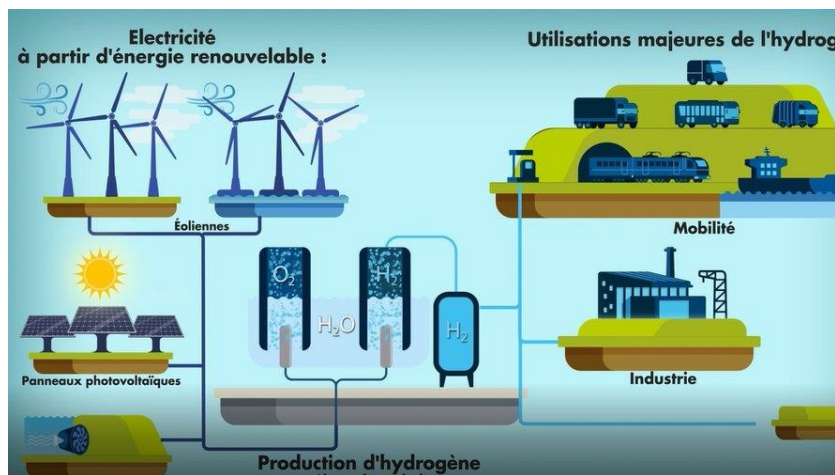


Figure I.10 : Procédé de production de l'hydrogène vert [42].

### I.2.2 Production de l'hydrogène

Face aux enjeux économiques et environnementaux liés à la hausse de la demande énergétique et à la raréfaction des ressources fossiles, le développement de sources d'énergie durables est essentiel. Les énergies renouvelables actuelles (solaire, éolien, géothermie) souffrent toutefois d'irrégularités qui limitent leur efficacité. L'hydrogène peut être produit partout, et ce, à partir d'une large gamme de ressources, intégrant les énergies renouvelables, l'énergie nucléaire ainsi que les combustibles fossiles. L'hydrogène attire l'attention mondiale grâce à ses faibles émissions polluantes, et sa haute densité énergétique, en faisant un vecteur énergétique d'avenir[46], [47].

L'hydrogène peut être produit par diverses méthodes, certaines déjà commercialisées, d'autres encore en phase expérimentale. Actuellement, la méthode dominante est le reformage à la vapeur du gaz naturel, qui génère de l'hydrogène mais aussi des sous-produits carbonés. Ce procédé présente une efficacité limitée, des coûts élevés et une pureté réduite de l'hydrogène obtenu[47].

Le principal défi de la production d'hydrogène est de s'affranchir des combustibles fossiles. Pour y parvenir, il est essentiel d'exploiter des ressources renouvelables et des technologies propres. L'électrolyse de l'eau, surtout lorsqu'elle est alimentée par une énergie renouvelable, apparaît comme une solution idéale, car elle permet de produire un hydrogène pur sans émission de carbone[48].

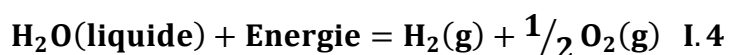
# Chapitre I: Étude bibliographique

## I.2.2.1 Electrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau, utilisée pour générer de l'hydrogène, offre plusieurs bénéfices grâce à sa méthode simple et non polluante, permettant ainsi d'obtenir de l'hydrogène d'une grande pureté. Néanmoins, cette méthode est appliquée principalement dans des situations spécifiques où un hydrogène de très haute pureté est requis. Cette approche est perçue comme un complément plutôt qu'une substitution aux sources d'hydrocarbures pour la production d'hydrogène durant les dernières décennies. En outre, la rentabilité de la production d'hydrogène via l'électrolyse de l'eau s'avère très limitée à cause d'une consommation énergétique élevée et d'un rendement faible en hydrogène. De ce fait, pour améliorer l'efficacité et diminuer la consommation énergétique, de nombreux efforts ont été consacrés à la création d'électrocatalyseurs abordables et consommant peu d'énergie[49].

### I.2.2.1.1 Principe

L'électrolyse de l'eau repose sur une réaction électrochimique qui fracture l'eau en hydrogène et oxygène, comme l'indique l'équation, en créant une différence de potentiel entre deux électrodes immergées dans une solution électrolytique.



Le noyau d'une unité d'électrolyse est constitué d'une cellule électrochimique (voir Figure I.11) qui contient de l'eau distillée et deux électrodes liées à une source d'alimentation externe. À un certain niveau de tension entre ces électrodes, connu sous le nom de tension critique, l'électrode à potentiel négatif commence à générer de l'hydrogène sous forme gazeuse, tandis que l'électrode à potentiel positif produit de l'oxygène également à l'état gazeux.

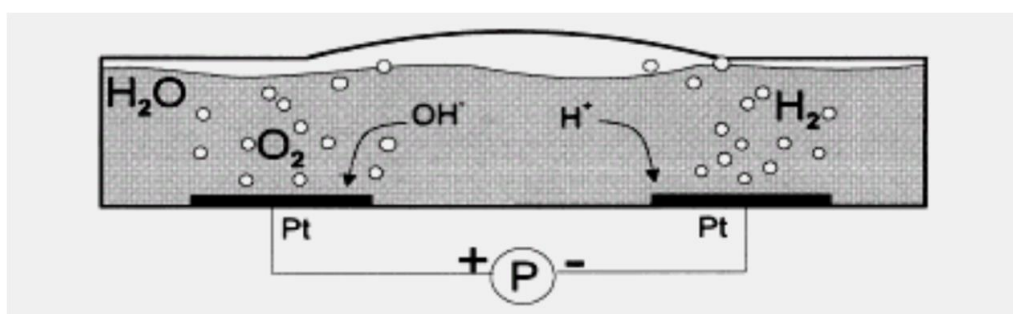


Figure I.11: Schéma d'une cellule électrochimique[49].

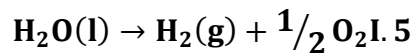
À température ambiante, la dissociation de l'eau est extrêmement faible, autour de  $10^{-7}$  moles par litre, en raison de la très faible conductivité de l'eau pure. Ainsi, un acide ou une base est employé pour augmenter sa conductivité. En réalité, deux méthodes principales

## Chapitre I: Étude bibliographique

peuvent être appliquées: (i) la méthode alcaline avec l'électrolyte potassium hydroxyde KOH, (ii) la méthode acide avec l'électrolyte acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### I.2.1.1.2 Aspects thermodynamiques

La réaction chimique globale de l'électrolyse de l'eau sans les valeurs d'énergie thermodynamique requises peut être écrite comme suit:



Dans le processus d'électrolyse de l'eau, l'énergie thermique et électrique est transformée en énergie chimique, qui est capturée dans l'hydrogène. L'énergie nécessaire pour que la réaction illustrée par l'équation (1.5) ait lieu correspond à l'enthalpie de formation de l'eau  $\Delta H$ . Ce qui doit être apporté aux électrodes est l'énergie libre de la réaction,  $\Delta G$ , sous la forme d'énergie électrique. Le reste de l'énergie implique l'énergie thermique, qui résulte de la température du procédé,  $T$ , et de la variation d'entropie  $\Delta S$ . La variation d'enthalpie peut être formulée comme:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = zF \left[ T \left( \frac{\partial U_{\text{rev}}}{\partial T} \right)_p - U_{\text{rev}} \right] \quad \text{I. 6}$$

Où:

$z$ : Le nombre de moles d'électrons transférés dans la réaction, (pour l'hydrogène,  $z = 2$ )

$F$ : La constante de Faraday ( $F = 96485,3365 \text{ C/mol}$ ),  $U_{\text{rev}}$ : La tension réversible,  $p$ : La pression dominante (Pa).

Le travail électrique effectué par une cellule électrolytique est égal au changement d'énergie libre qui se produit (à température et pression constantes et force électromotrice positive)

$$\Delta G = -zFU_{\text{rev}} \quad \text{I. 7}$$

Sans énergie thermique- génération ou absorption de chaleur - la tension minimale requise pour la décomposition de l'eau est la tension thermoneutre,  $U_{\text{tn}}$ . A partir de ces données, trois cas peuvent être distingués pour la tension de la cellule d'électrolyse de l'eau ( $U$ ):

- $U < E_{\text{réversible}}$ ; la réaction n'a pas lieu.
- $E_{\text{réversible}} < U < E_{\text{thermoneutre}}$ ; un apport d'énergie est nécessaire.
- $E_{\text{thermoneutre}} < U$ ; la réaction crée de la chaleur.

Sous les conditions standard de température et de pression ( $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ), la tension de cellule réversible calculée est:  $E_{\text{rev}} = 1.23 \text{ V}$ .

## Chapitre I: Étude bibliographique

---

### a) Tension réversible

Elle symbolise la pression réversible pour le processus de séparation de l'eau. On le déduit de l'énergie libre,  $\Delta G$ , et elle est liée uniquement à la quantité d'énergie électrique requise pour l'électrolyse de l'eau (tension thermodynamique minimale). Cette pression est exprimée par l'équation suivante:

$$E_{\text{réversible}} = \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} \quad \text{I. 8}$$

$E_{\text{réversible}}$  : Tension réversible (V),  $\Delta G^{\circ}$ : Energie libre de la réaction d'électrolyse. ( $\Delta H^{\circ} = +237.22 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), F: Constante de Faraday. n: Nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

Sous les conditions standard de température et de pression ( $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ), la tension de cellule réversible calculée est:  $E_{\text{rev}} = 1.23 \text{ V}$ .

### b) Tension thermo-neutre

La tension thermo-neutre symbolise l'énergie globale requise pour que la réaction se réalise. Elle est dérivée de l'enthalpie de la réaction  $\Delta H$ , et se conforme à l'opération iso-thermique de l'électrolyseur. Cette tension est exprimée par la formule ci-après:

$$E_{\text{thermoneutre}} = \frac{\Delta H^{\circ}}{nF} \quad \text{I. 9}$$

$E_{\text{thermoneutre}}$ : Tension thermo-neutre

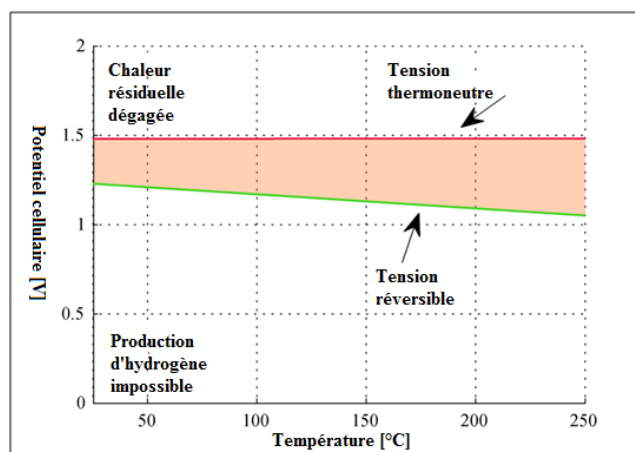
$\Delta H^{\circ}$ : Enthalpie de la réaction d'électrolyse ( $\Delta H^{\circ} = +285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

F : Constante de Faraday.

n: Nombre d'électrons échangés lors de la réaction

Sous les conditions standard de température et de pression ( $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ), la tension thermoneutre calculée est  $E_{\text{thermoneutre}} = 1,48 \text{ V}$  ( $\Delta H = 285.84 \text{ kJ/mol}$ ).

L'effet idéalisé de la température sur les tensions des cellules est illustré sur la Figure I.12 [32].



**Figure I.12:** Potentiel de cellule pour une production d'hydrogène électrolytique idéale en fonction de la température. La ligne verte représente la tension réversible de cellule  $U_{rev}$  et la ligne rouge correspond à la tension thermoneutre  $U_{th}$ [32].

À mesure que la chaleur de l'électrolyte s'accroît, la tension idéale nécessaire pour dissocier les molécules d'eau diminue. Néanmoins, si la tension de la cellule est inférieure à la tension réversible, il est impossible de produire de l'hydrogène. La tension thermoneutre représente la tension minimale réelle à appliquer à la cellule électrolytique; en dessous de ce seuil, l'électrolyse devient endothermique, tandis qu'au-delà, elle est exothermique et de la chaleur perdue est générée. Toutefois, si la réaction se produisait dans la zone ombragée en orange (voir figure I.14), l'efficacité atteindrait 100 % et la séparation de l'eau s'effectuerait en captant la chaleur de l'environnement.

### I.2.1.1.3 Différentes technologies d'électrolyse

#### a) Electrolyse alcaline

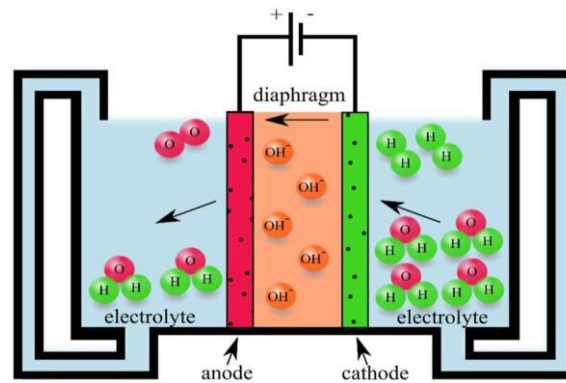
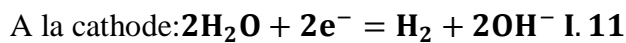
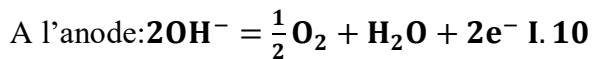
La génération d'hydrogène par grâce à l'électrolyse de l'eau alcaline représente une méthode traditionnelle, solidement ancrée. Il s'agit également de l'une des façons les plus accessibles et les plus adaptées pour obtenir de l'hydrogène. Néanmoins, l'électrolyse de l'eau alcaline rencontre des défis liés à la demande en énergie ainsi qu'aux dépenses d'installation et d'entretien.

Cette innovation repose sur une solution liquide incluant soit du NaOH soit du KOH, généralement avec une concentration de 20 à 40% en poids, fonctionnant à des températures de 343 à 363 K sous une pression de 3 MPa[50]. Le mécanisme de l'électrolyse de l'eau alcaline est illustré dans la figure I.15, en prenant l'exemple d'un électrolyseur monopolaire. D'après ce schéma, les deux électrodes sont séparées par un diaphragme, ayant pour rôle de distancier les gaz générés. Étant donné que ce diaphragme n'est pas totalement imperméable

## Chapitre I: Étude bibliographique

aux gaz, ceci pourrait entraîner des situations potentiellement risquées en termes d'inflammabilité ou d'explosivité. Ce diaphragme doit permettre uniquement le passage de l'eau, tout en minimisant la résistance électrique[51]. Pendant son fonctionnement, deux molécules d'eau subissent une réduction en formant une molécule d'hydrogène ( $H_2$ ) ainsi que deux ions hydroxydes ( $2OH^-$ ) au niveau de la cathode. L'hydrogène se libère de la cathode sous forme de gaz, tandis que les ions hydroxydes se déplacent, influencés par le champ électrique, à travers le diaphragme poreux vers l'anode, où ils sont oxydés en 1/2 molécule d'oxygène ( $1/2 O_2$ ) et en une molécule d'eau ( $H_2O$ )[52].

Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites comme suit:



*Figure I.13: Principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse alcaline[51].*

### b) Electrolyse des oxydes solides

L'électrolyse des oxydes solides (SOE) suscite un intérêt croissant en raison de son efficacité dans la production d'hydrogène pur, de convertir l'énergie électrique en énergie chimique et aussi en raison de son potentiel d'accroître l'efficacité de l'électrolyse de l'eau. Cette méthode opère à des pressions élevées et à des températures généralement comprises entre 700 et 1000°C, et elle fait appel à l'eau sous forme de vapeur. Cependant, le procédé (SOE) utilise classiquement les conducteurs  $O^{2-}$  qui sont majoritairement en zircone stabilisée au Nickel/Yttria. De nos jours, certains des matériaux céramiques conducteurs de protons ont été développés et étudiés dans les piles à combustible à oxyde solide. Toutefois, l'attention croissante portée aux matériaux céramiques conducteurs de protons pour le processus d'électrolyse, en raison de ces matériaux, démontre un rendement élevé et une conductivité ionique supérieure celle des conducteurs  $O^{2-}$  à une température de fonctionnement de 500 à 700 °C [49]





# Chapitre I: Étude bibliographique

---

## I.2.3 Mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène RDH

### I.2.3.1 Différentes étapes de la réaction de dégagement d'hydrogène

La réaction de libération d'hydrogène sur différents métaux, en milieu acide ou basique, est essentielle en électrochimie, notamment dans l'électrolyse de l'eau alcaline, les piles à hydrogène et certaines applications industrielles. Toutefois, elle exige beaucoup d'énergie à cause de la surtension liée à l'hydrogène. Plusieurs matériaux ont été analysés dans le but de concevoir des électrocatalyseurs cathodiques à la fois efficaces et durables, afin de diminuer le sur-potentiel de la réaction de libération d'hydrogène. L'utilisation de métaux et d'alliages en tant que matériaux plus performants pour cette réaction est particulièrement cruciale, surtout compte tenu de l'importance de l'hydrogène adsorbé sur la surface du catalyseur. Pour générer de l'hydrogène, un proton se lie au métal et capte un électron pour créer  $MH_{ads}$ , alors que dans le processus d'oxydation de l'hydrogène, les interactions entre le métal et les atomes d'hydrogène suffisent à séparer la molécule d'hydrogène en deux atomes, aboutissant à la formation de l'intermédiaire  $M-H_{ads}$ [53].

Afin de saisir plus clairement la cinétique de la réaction de réduction d'hydrogène, il est essentiel d'identifier le mécanisme sous-jacent. Cela s'effectue typiquement en analysant le comportement d'adsorption et la surface des intermédiaires, où se produit la création de l'hydrogène adsorbé sur la surface métallique durant la réduction de l'eau. Ce processus s'applique tant dans des environnements acides que basiques[47], [54].

En solution basique, les réactions possibles pour la production d'hydrogène ( $H_2$ ) sont décrites par trois étapes:

- (i) Electro-réduction de l'eau avec adsorption d'hydrogène: c'est la réaction de Vollermer
- (ii) Désorption électrochimique de l'hydrogène: c'est la réaction de Heyrovsky
- (iii) Désorption chimique: c'est la réaction de Tafel



Ou: M: représente le métal à la surface d'une électrode

$MH_{ads}$ : représente l'hydrogène adsorbé à la surface du métal.

## Chapitre I: Étude bibliographique

Les mêmes équations peuvent être écrites dans un milieu acide en remplaçant  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{OH}^-$  par  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$  respectivement. Les étapes Heyrovsky et Tafel peuvent être alternatives ou simultanées.

Les trois processus du mécanisme de la RDH sur un substrat de Platine, sont représentés sur la Figure I.16.

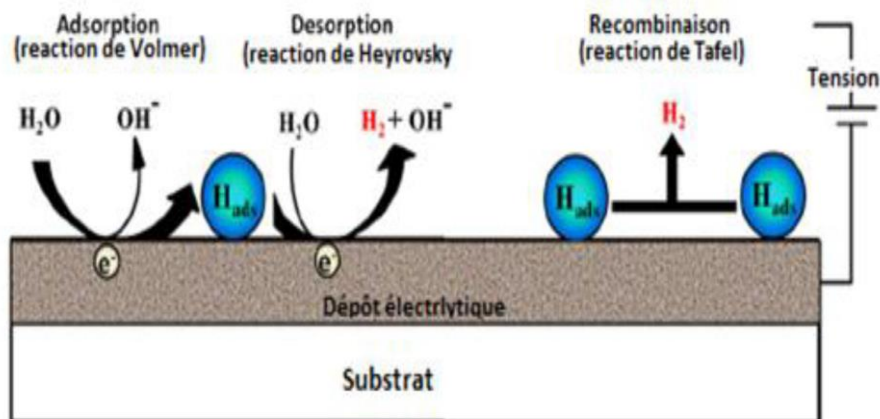


Figure I.16: Différentes étapes de la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin [53].

### I.2.3.2 Vitesse des trois étapes de la réaction de dégagement d'hydrogène

Les vitesses de réaction de ces trois étapes sont obtenues respectivement par les équations suivantes:

$$v_1 = K_1(1 - \theta)e^{\left(\frac{-\beta F\eta}{RT}\right)} - K_{-2}(1 - \theta)e^{\left[\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}\right]} \text{ "Volmér" I. 19}$$

$$v_2 = K_2\theta e^{\left(\frac{\beta F\eta}{RT}\right)} - K_{-2}(1 - \theta)e^{\left[\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}\right]} \text{ "Heyrovsky" I. 20}$$

$$v_3 = K_3\theta^2 - K_{-3}(1 - \theta)^2 \text{ "Tafel" I. 21}$$

Ou:  $k_i$  et  $k_{i-1}$ : sont les constantes des vitesses de réaction aller et retour,

$\theta$ : Le taux de recouvrement en hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode,

$\eta$ : La différence de potentiels (surtension),

$\beta$ : Le coefficient de symétrie,

F: Constante de Faraday,

R: Constante molaire des gaz parfaits ( $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),

## Chapitre I: Étude bibliographique

---

T: Température thermodynamique absolue.

Pour plus de commodité, les valeurs des constantes des vitesses ont été théoriquement écrites pour inclure également la concentration de  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et la pression de  $\text{H}_2$ [55].

Dans la réaction de réduction de l'hydrogène, on identifie trois phases différentes. La première phase, appelée Volmer, implique l'adsorption de l'hydrogène sur la surface métallique. Par la suite, on peut avoir deux types de désorption: soit par processus électrochimique, connu sous le nom de Heyrovsky, soit par un mécanisme chimique, nommé étape de Tafel. La phase qui limite le processus déterminera à la fois la rapidité de la réaction ainsi que son mode d'opération.

Selon les modèles classiques des mécanismes de la réduction de l'hydrogène, la réaction de Volmer-Heyrovsky et Tafel peut présenter trois pentes distinctes: 116.3, 38.8 ou 29.1  $\text{mVdec}^{-1}$  à une température de 20 °C. Si la réaction de Heyrovsky est la phase limitante, alors la pente de Tafel s'établit à 38.8  $\text{mV.dec}^{-1}$ , tandis que lorsque c'est la réaction de Tafel qui fait office d'étape critique, la pente sera de 29.1  $\text{mVdec}^{-1}$ . En revanche, quand la pente est de 116.3  $\text{mVdec}^{-1}$ , il n'est pas possible d'identifier clairement l'étape qui régule la vitesse. Cependant, quand la surface couverte par l'hydrogène croît avec l'augmentation du sur potentiel négatif, on peut conclure que l'étape limitante doit correspondre à celle de Heyrovsky[56].

# Chapitre I: Étude bibliographique

---

## Références bibliographique

- [1] T. Ishihara, K. Kometani, M. Hashida, and Y. Takita, “Application of Mixed Oxide Capacitor to the Selective Carbon Dioxide Sensor: I. Measurement of Carbon Dioxide Sensing Characteristics,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 1, pp. 173–176, 1991, doi: 10.1149/1.2085530.
- [2] F. Ynineb and N. Attaf, “Etude et réalisation de structures a base d’oxyde de Zinc,” 2015.
- [3] R. Behera and G. S. Roy, “Characterization of Copper Oxide Nanocrystal by TEM, XRD and FTIR”,” 2012, *Researcher*.
- [4] B. J. Wood, H. Wise, and R. S. Yolles, “Selectivity and stoichiometry of copper oxide in propylene oxidation,” *J. Catal.*, vol. 15, no. 4, pp. 355–362, 1969, doi: 10.1016/0021-9517(69)90304-2.
- [5] A. E. Rakhshani, “The role of space-charge-limited-current conduction in evaluation of the electrical properties of thin Cu<sub>2</sub>O films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 4, pp. 2365–2369, 1991, doi: 10.1063/1.348719.
- [6] D. Dadoo-Arhin, M. Leoni, and P. Scardi, “Microemulsion synthesis of copper oxide nanorod-like structures,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 555, no. 1, pp. 17–31, 2012.
- [7] D. Dadoo, “Production et application des nanostructures d’oxyde de cuivre,” 2010, *Thèse de doctorat, Université de Trento-Italie*.
- [8] A. O. Musa, T. Akomolafe, and M. J. Carter, “Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 51, no. 3–4, pp. 305–316, 1998, doi: 10.1016/S0927-0248(97)00233-X.
- [9] A. Kerour and S. Boudjadar, “Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique.,” 2018, *Université Frères Mentouri-Constantine 1*.
- [10] W. Siripala, L. Perera, K. T. L. De Silva, J. Jayanetti, and I. M. Dharmadasa, “Study of annealing effects of cuprous oxide grown by electrodeposition technique,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 44, no. 3, pp. 251–260, 1996.

## Chapitre I: Étude bibliographique

---

- [11] Y. Nakano, S. Saeki, and T. Morikawa, "Optical bandgap widening of p -type Cu<sub>2</sub>O films by nitrogen doping," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 2, pp. 155–158, 2009, doi: 10.1063/1.3072804.
- [12] J. Xue, Q. Shen, W. Liang, X. Liu, L. Bian, and B. Xu, "Preparation and formation mechanism of smooth and uniform Cu<sub>2</sub>O thin films by electrodeposition method," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 216, pp. 166–171, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.11.051.
- [13] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, and W. Yan, "Morphology evolutions and optical properties of Cu<sub>2</sub>O films by an electrochemical deposition on flexible substrate," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 7, pp. 3232–3236, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.11.070.
- [14] A. J. B. L. R. Faulkner, "Book Review Applications," p. 1983, 1983.
- [15] B. P. Rai, "Cu<sub>2</sub>O S O L A R CELLS: A REVIEW," *Sol. Cells*, vol. 25, pp. 265–272, 1988.
- [16] R. N. Briskman, "A study of electrodeposited cuprous oxide photovoltaic cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 27, no. 4, pp. 361–368, 1992, doi: 10.1016/0927-0248(92)90097-9.
- [17] A. S. Zoolfakar *et al.*, "Enhancing the current density of electrodeposited ZnO-Cu<sub>2</sub>O solar cells by engineering their heterointerfaces," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 40, pp. 21767–21775, 2012, doi: 10.1039/c2jm35682a.
- [18] M. Izaki, T. Shinagawa, K. T. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba, and A. Tasaka, "Electrochemically constructed p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 11, pp. 3326–3329, 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/11/010.
- [19] Y. Hameş and S. E. San, "CdO/Cu<sub>2</sub>O solar cells by chemical deposition," *Sol. Energy*, vol. 77, no. 3, pp. 291–294, 2004, doi: 10.1016/j.solener.2004.05.014.
- [20] D. Li, P. Chang, S. Chu, and J. G. Lu, "Photovoltaic Properties of TiO<sub>2</sub> / Cu<sub>2</sub>O Heterostructure," no. December 2015, 2010.
- [21] M. Wang, L. Sun, Z. Lin, J. Cai, K. Xie, and C. Lin, "P-n Heterojunction photoelectrodes composed of Cu<sub>2</sub>O-loaded TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6,

## Chapitre I: Étude bibliographique

---

- no. 4, pp. 1211–1220, 2013, doi: 10.1039/c3ee24162a.
- [22] B. M. Fariza, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Watase, and M. Izaki, “Light-assisted electrochemical construction of (111)Cu<sub>2</sub>O/(0001) ZnO heterojunction,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 6, pp. 2261–2264, 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2011.09.022.
- [23] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, and J. I. Nomoto, “High-efficiency oxide solar cells with ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction fabricated on thermally oxidized Cu<sub>2</sub>O sheets,” *Appl. Phys. Express*, vol. 4, no. 6, pp. 2–5, 2011, doi: 10.1143/APEX.4.062301.
- [24] S. Matériaux and L. Bergerot, “DOCTEUR DE L ’ UNIVERSITÉ DE GRENOBLE « Etude de l ’ élaboration d ’ oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l ’ électronique transparente ou au photovoltaïque . »,” 2015.
- [25] R. Bagheri *et al.*, “Efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction prepared by hybrid technique in surface engineering: Electrochemical and magnetron sputtering methods,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 2, pp. 757–771, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.021.
- [26] M. Wang, X. Cheng, and Y. Ni, “Simple vapor-solid-reaction route for porous Cu<sub>2</sub>O nanorods with good HER catalytic activity,” *Dalt. Trans.*, vol. 48, no. 3, pp. 823–832, 2019, doi: 10.1039/c8dt03572e.
- [27] D. Barreca *et al.*, “The potential of supported Cu<sub>2</sub>O and CuO nanosystems in photocatalytic H<sub>2</sub> production,” *ChemSusChem*, vol. 2, no. 3, pp. 230–233, 2009, doi: 10.1002/cssc.200900032.
- [28] P. E. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, “Cu<sub>2</sub>O: A catalyst for the photochemical decomposition of water?,” *Chem. Commun.*, no. 12, pp. 1069–1070, 1999, doi: 10.1039/a901232j.
- [29] Z. Zheng *et al.*, “Crystal faces of Cu<sub>2</sub>O and their stabilities in photocatalytic reactions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 32, pp. 14448–14453, 2009, doi: 10.1021/jp904198d.
- [30] G. K. Mor *et al.*, “p-type Cu-Ti-O nanotube arrays and their use in self-biased heterojunction photoelectrochemical diodes for hydrogen generation,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 7, pp. 1906–1911, 2008, doi: 10.1021/nl080572y.

## Chapitre I: Étude bibliographique

---

- [31] W. Siripala, A. Ivanovskaya, T. F. Jaramillo, S. H. Baeck, and E. W. McFarland, “A  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 77, no. 3, pp. 229–237, 2003, doi: 10.1016/S0927-0248(02)00343-4.
- [32] E. J. Maginn *et al.*, “Review of water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 3, no. 6, pp. 1166–1169, 2010, [Online]. Available: [https://www.sintef.no/globalassets/project/nexpel/pdf/hp-3d\\_pem-electrolysis\\_smo1.pdf](https://www.sintef.no/globalassets/project/nexpel/pdf/hp-3d_pem-electrolysis_smo1.pdf)<http://www.mdpi.com/2071-1050/10/2/478><http://xlink.rsc.org/?DOI=c004106h><http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201600943><http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.02>.
- [33] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, and X. Zhang, “Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, pp. 2682–2689, 2011, doi: 10.1039/c0ee00699h.
- [34] C. Xu, X. Wang, L. Yang, and Y. Wu, “Fabrication of a graphene-cuprous oxide composite,” *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 9, pp. 2486–2490, 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.07.001.
- [35] M. Fransolet *et al.*, “Influence of mouse strain on ovarian tissue recovery after engraftment with angiogenic factor,” *J. Ovarian Res.*, vol. 8, pp. 1–8, 2015.
- [36] I. Wallard and M. Rostagnat, “de l ’ hydrogène décarboné en France :,” pp. 31–49, 2023.
- [37] S. BUISINE, “La conception universelle, inclusive,” 2011.
- [38] H. Production, “Storage: R&D Priorities and Gaps,” *Int. Energy Agency Paris, Fr.*, 2006.
- [39] T. Lipman, J. L. Edwards, and C. Brooks, “Renewable hydrogen: Technology review and policy recommendations for state-level sustainable energy futures,” 2006.
- [40] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, “A comparative overview of hydrogen production processes,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 597–611, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.

## Chapitre I: Étude bibliographique

---

- [41] C. Marchal, C. Marchal, and A. Tio, “TiO<sub>2</sub> pour la production d ’ hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible pour la production d ’ hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible,” 2017.
- [42] J.-L. Durville, J.-C. Gazeau, J. N. Ing, J. Cueugnet, L. Ing, and M. Septembre, “Filière hydrogène-énergie,” *Rapp. CGEDD-CGE*, no. 010177–01, 2015.
- [43] E. Van den Abeele, “Towards a new paradigm in open strategic autonomy?,” Working Paper, 2021.
- [44] Usd. Energy, “Energy efficiency and renewable energy,” *US Gov. Dep. Energy, Tech. Rep., 2008, DOE/GO-102008*, vol. 2567, 2004.
- [45] V. Poirier and S. Savard, “Le militantisme environnemental au Québec,” *Bull. Hist. Polit.*, vol. 23, no. 2, pp. 15–31, 2015.
- [46] N. S. Lewis and D. G. Nocera, “Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 103, no. 43, pp. 15729–15735, 2006, doi: 10.1073/pnas.0603395103.
- [47] M. Gong, D. Y. Wang, C. C. Chen, B. J. Hwang, and H. Dai, “A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction,” *Nano Res.*, vol. 9, no. 1, pp. 28–46, 2016, doi: 10.1007/s12274-015-0965-x.
- [48] C. Rozain, “Développement de Nouveaux Matériaux Electrolyse de l ’ Eau,” p. 209, 2013.
- [49] S. Shiva Kumar and V. Himabindu, “Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review,” *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 442–454, 2019, doi: 10.1016/j.mset.2019.03.002.
- [50] M. M. Rashid, M. K. Al Mesfer, H. Naseem, and M. Danish, “Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis,” *Int. J. Eng. Adv. Technol.*, no. 3, pp. 2249–8958, 2015.
- [51] V. M. Rosa, M. B. F. Santos, and E. P. D. A. Silva, “DIAPHRAGMS,” vol. 20, no. 9, pp. 697–700, 1995.

- [52] E. Zoulias, E. Varkaraki, N. Lymberopoulos, C. N. Christodoulou, and G. N. Karagiorgis, "A review on alkaline water electrolysis," *Tcjst*, vol. 4, no. 2, pp. 41–71, 2004, [Online]. Available: [http://hydrogenoman.com/docs/click on the attached.pdf](http://hydrogenoman.com/docs/click%20on%20the%20attached.pdf)
- [53] M. ALLAM, "Synthèse et caractérisation de matériaux d'électrode à base de nickel à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par voie électrochimique.," 2018, *Université Mohamed Boudiaf de M'sila, Institut de Chimie*.
- [54] A. Lasia, "Applications of the potential step charging technique to the hydrogen evolution reaction," *J. Electroanal. Chem. interfacial Electrochem.*, vol. 266, no. 1, pp. 57–68, 1989.
- [55] F. Safizadeh, E. Ghali, and G. Houlachi, "Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions - A Review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 1, pp. 256–274, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.109.
- [56] R. Abdel-Karim, J. Halim, S. El-Raghy, M. Nabil, and A. Waheed, "Surface morphology and electrochemical characterization of electrodeposited Ni-Mo nanocomposites as cathodes for hydrogen evolution," *J. Alloys Compd.*, vol. 530, no. June 2018, pp. 85–90, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.03.063.

## **Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation**

# Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

## II.1 introduction

La première partie de ce chapitre passe en revue la méthode de déposition électrochimique des couches minces de l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) par la voltamétrie cyclique et la chronocoulométrie et les différentes conditions d'élaboration utilisées dans ce travail. La deuxième partie est dédiée à une explication succincte des diverses méthodes de caractérisation électrochimique (Mott-Schottky et photo-courant), élémentaire (spectrométrie à fluorescence des rayons X), structurale (diffraction des rayons X), morphologique (microscope électronique à balayage) et optique (spectrophotométrie UV-Visible et spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier).

## II.2 Synthèse des couches minces $\text{Cu}_2\text{O}$

### II.2.1 Dispositif expérimental

Comme l'illustre la Figure II.1, le système expérimental inclut un Potentiostat/Galvanostat (Voltalab-PGZ301), géré par un ordinateur via le programme VolaMaster 4. La cellule électrochimique se compose d'une cuve en verre PYREX de 75 ml contenant un électrolyte (dont les détails seront fournis ultérieurement) dans laquelle sont plongées les électrodes de travail, auxiliaire et de référence. Un bain thermostatique est utilisé pour garder la température de l'électrolyte constante (voir Figure II.1).

Le logiciel « Volta Master traitement » permet d'accéder à la programmation et à l'exécution d'une expérience, avec la possibilité de sauvegarder les paramètres et les résultats expérimentaux.

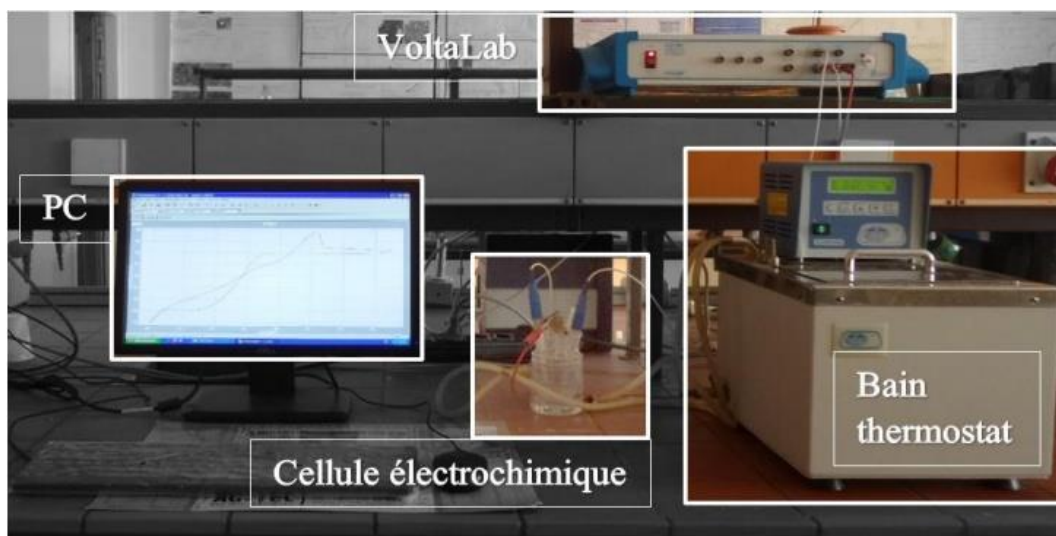
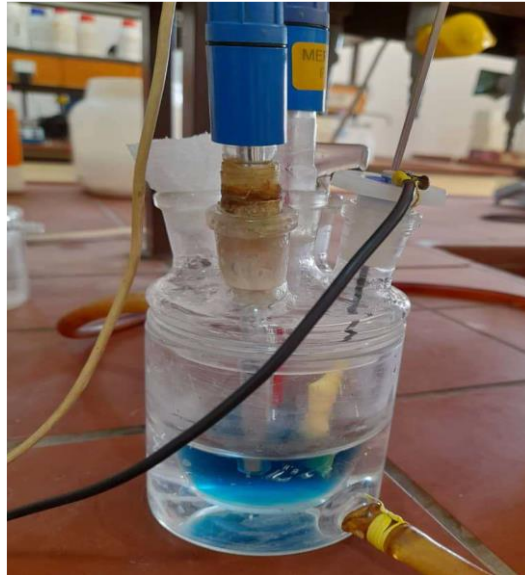


Figure II.1: Montage électrochimique à trois électrodes.

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

### II.2.1.1 Electrodes utilisées

Le montage à trois électrodes utilisé est constitué d'une cellule électrochimique et de trois électrodes (Figure II.2):



*Figure II.2: Cellule électrochimique à trois électrodes.*

• **L'électrode de référence (ER):** C'est l'électrode qui nous donne la possibilité de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode active. L'électrode de référence qui est utilisée est une électrode de calomel saturé (ECS:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ ), dont le potentiel standard, comparé à l'électrode normale à hydrogène à  $25^\circ\text{C}$ , est de (+0.244 V/ENH).



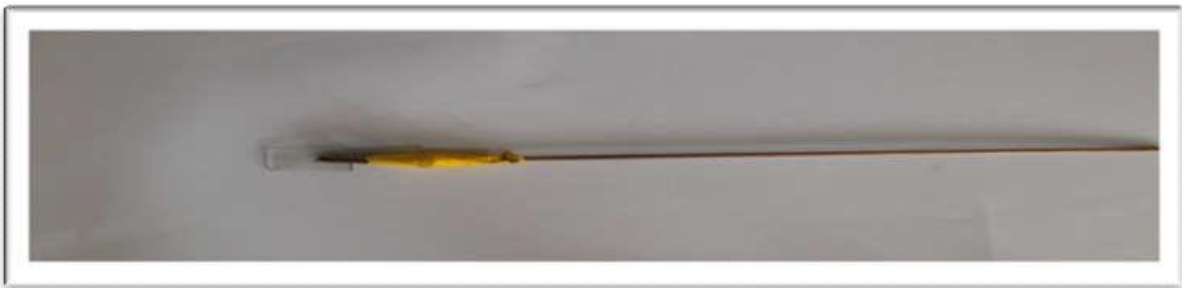
*Figure II.3: Electrode de référence (ECS).*

• **La contre électrode (électrode auxiliaire) (CE):** C'est une électrode en platine (Pt) placée à côté de l'électrode de travail afin de garantir une distribution uniforme des lignes d'électricité.



*Figure II.4: Electrode auxiliaire (platine).*

• **L'électrode de travail (ET):** Les dépôts de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont réalisés sur des substrats en verre conducteur ( $\text{SnO}_2$  dopé par le fluor, appelé FTO). Le FTO possède une surface active de  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  et une résistance oscillant entre 10 et  $20 \Omega/\text{cm}^2$ .



*Figure II.5: Electrode de travail (FTO).*

### II.2.3 Préparation des substrats

Dans cette recherche, nous avons effectué le dépôt de couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur des supports en oxyde d'indium dopé avec de l'étain ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ). Nous avons opté pour l'FTO, en raison de ses excellentes propriétés de conduction et de sa transmittance optique élevée, atteignant environ 80 % dans le spectre visible. Il présente une adhésion remarquable au verre avec une très bonne résistance.

Avant de procéder aux dépôts sur l'FTO, le substrat a été méticuleusement nettoyé pour enlever les impuretés en surface (comme l'huile, la poussière, etc.) qui se sont accumulées durant sa fabrication et son entreposage. Ces méthodes de nettoyage sont des actions de surface qui favorisent la formation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur la surface de l'FTO et améliorent l'adhérence et l'homogénéité du dépôt. La technique de nettoyage commence par immerger les substrats pendant 15 minutes dans un bain ultrasonique avec différents solvants: d'abord de l'acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), puis de l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ).

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

Après chaque immersion dans un solvant, les substrats sont rincés à l'eau distillée, puis ils sont enfin séchés à l'air.

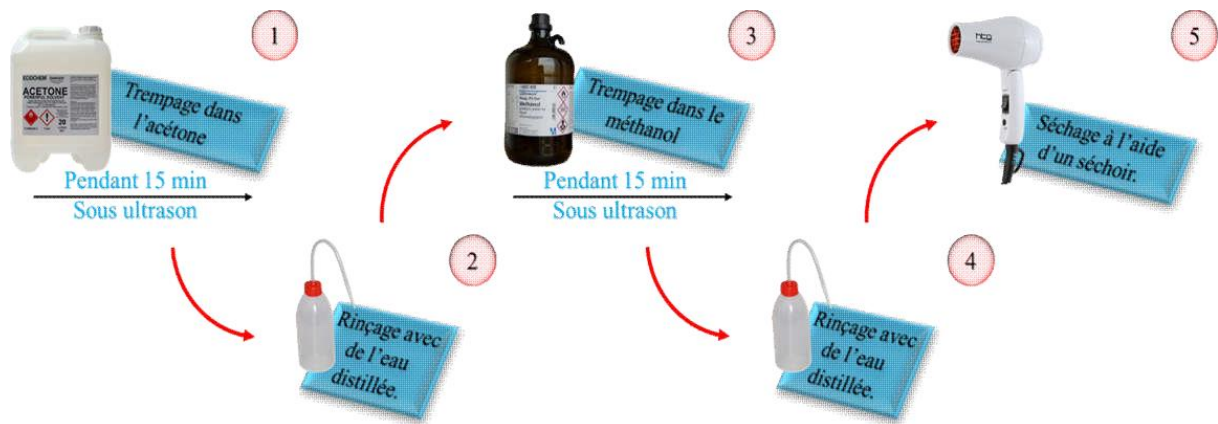


Figure II.6 : Etapes utilisées pour le nettoyage des substrats [1].

### II.2.4 Bain électrolyte

Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été déposé électrochimique dans une cuve de 75 ml en utilisant une solution de sulfate. Le tableau suivant présente les paramètres expérimentaux et la solution utilisée pour les dépôts de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Tableau II.1: Composition de bain électrolytique et conditions expérimentales

Composition du Bain	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math> (M)</li><li>• <math>\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7</math></li><li>• NaOH</li></ul>	0.05M 0.1M 3 M
Conditions expérimentales	<ul style="list-style-type: none"><li>• Température (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</li><li>• pH</li><li>• Cathode</li><li>• Anode</li><li>• Temps de dépôt</li><li>• Potentiel</li></ul>	65 12 FTO Pt 20 ,40 et 60 min -0.5V/ECS

### II.3 Méthode de caractérisation des couches minces $\text{Cu}_2\text{O}$

#### II.3.1 Méthodes électrochimiques

Dans cette section, nous allons vous présenter différentes techniques électrochimiques. Elles constituent un outil essentiel pour examiner les mécanismes de réaction au cours d'un processus d'électrodéposition et pour la formation du dépôt lui-même. Dans le cadre de nos opérations, nous recourons principalement à deux méthodes: la voltamétrie cyclique (VC) et la technique de Mott-Schottky.

##### II.3.1.1 Voltamétrie cyclique (VC)

La voltamétrie cyclique est une méthode bien établie en électrochimie, employée pour analyser de manière préliminaire des systèmes électrochimiques innovants. Pour maximiser l'efficacité de cette technique, il est crucial d'effectuer un balayage du potentiel sur l'électrode de travail. Cette première étape est suivie par un balayage inversé, qui permet de rendre compte de façon précise du cycle de potentiel. La courbe d'inversion résulte d'un changement de direction du balayage du potentiel. Comme mentionné dans le document, le graphique final affichant la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel est nommé voltamogramme[2].

- Lorsque le courant  $i$  est inférieur à 0 (courant cathodique) : On constate une réduction des espèces présentes dans la solution (formation d'une couche sur l'électrode de travail).
- Quand le courant  $i$  est supérieur à 0 (courant anodique) : Une réaction d'oxydation aura lieu (disparition des espèces antérieurement réduites) [1]:

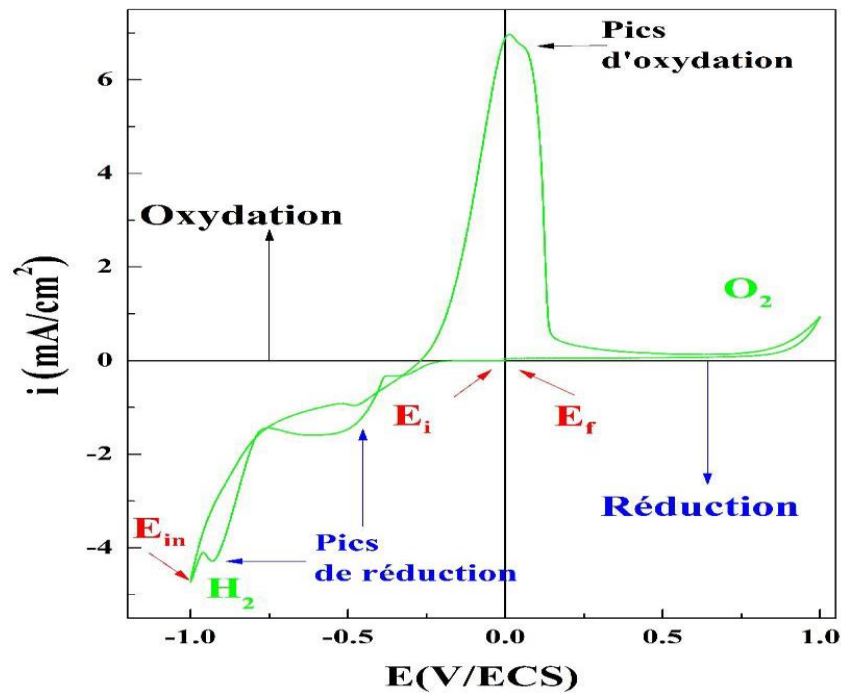


Figure II.7: L'allure d'un voltamogramme cyclique de notre travail.

### II.3.1.2 Chronocoloumétrie

La coulométrie constitue une technique d'électrolyse complète que nous pouvons effectuer en appliquant soit un courant, soit une tension à l'électrode de travail. Cette technique permet de mesurer la quantité de matière en se basant sur le nombre de coulombs utilisés pour sa conversion électrochimique [3].

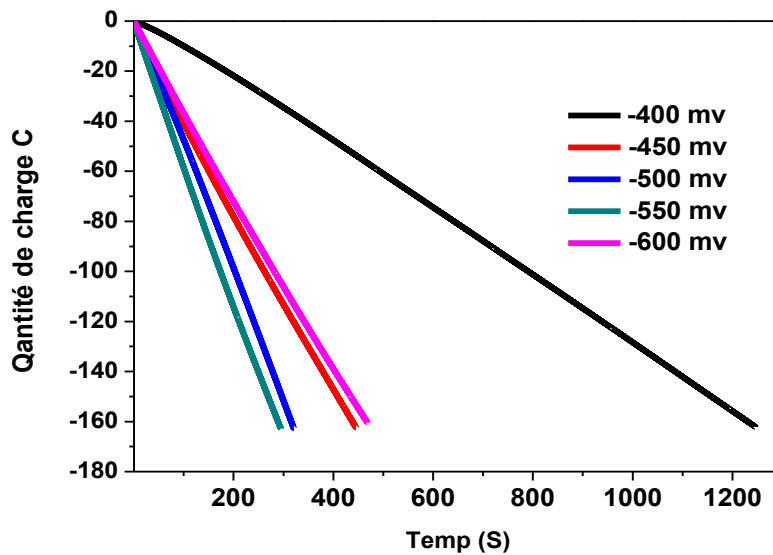
#### Principe de la Chronocoulométrie

La méthode coulométrique implique l'évaluation de la quantité d'électricité  $Q$  qui participe à une transformation électrochimique. Dans le cadre d'une réaction électrochimique, la masse de substance transformée  $m$  est corrélée à la quantité d'électricité  $Q$  par les principes de Faraday[4]. La chronocoulométrie offre des bénéfices expérimentaux considérables. Le signal obtenu a souvent tendance à croître avec le temps, ce qui fait que les mesures des courants réalisées ultérieurement, qui sont beaucoup plus simples à obtenir expérimentalement et moins affectées par une augmentation de potentiel non optimale, offrent de meilleurs rapports signal sur bruit par rapport à celles effectuées au départ, contrairement à ce que l'on observe en chronoampérométrie[5].

$$e = \frac{QM}{ZFSp} \quad \text{II.1}$$

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

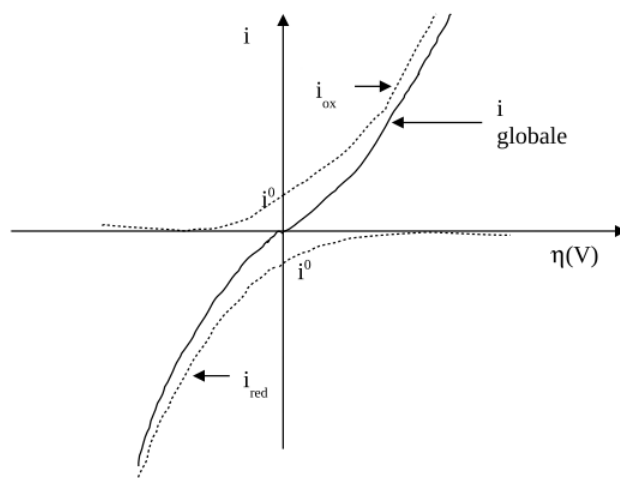
Où  $e$  est l'épaisseur de l'oxyde (nm),  $Q$  est la charge (C),  $M$  est la masse molaire  $M = 143$  g/mol,  $Z$  est le nombre d'électrons échangés ( $Z = 2$ ),  $F$  est le nombre de Faraday ( $F = 96500$  C/mol),  $S$  est la surface du film mince de cuivre ( $1 \text{ cm}^2$ ) et  $\rho$  est la masse volumique  $6 \text{ g/cm}^3$ .



*Figure III.8: Diagramme de chronocoulométrie lors de la déposition des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à différentes valeurs de potentiel.*

### II.3.1.3 Courbes de polarisation

La représentation de la polarisation d'un processus électrochimique déterminé par la réaction de transfert est illustrée dans la Figure II.9. Pour chaque niveau de surtension, la densité de courant totale équivaut à l'addition des courants d'oxydation et de réduction.



*Figure II.9: Courbe de polarisation.*

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

À l'état d'équilibre, pour une tension  $E = E_{th}$ , on a  $I = 0$ , donc  $I_{ox} = I_{red} = I_0$  est la densité de courant d'échange. La densité de courant globale  $I$  qui traverse l'interface à la surtension  $\eta$  de l'électrode est donnée dans ce cas par la relation de Butler – Volmer:

$$I = I_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) \right) \quad \text{II. 2}$$

$n$ : le nombre d'électrons échangés.  $F$ : 96500 C.mole<sup>-1</sup>.

$\alpha$  et  $\beta$  sont appelés coefficient de transfert de la réaction cathodique et anodique.

$R$ : constante du gaz parfait.  $T$ : température.

1-Pour les valeurs de  $\eta$  très faibles ( $\eta \approx 1 + x$ ),  $I$  peut s'écrire:

$$I \approx (I_0^{nF/RT}) \eta \quad \text{II. 3}$$

La densité de courant est donc proportionnelle à la surtension. Le terme de  $RT / nFI_0$  a la valeur d'une résistance pour l'unité de surface notée  $R^*$  et appelée résistance d'activation.

2-Pour les valeurs de  $\eta$  sont plus importantes (relation de Tafel), on montre alors très facilement,

3-Pour des valeurs de surtension élevées, positives ou négatives, l'un des termes de la relation de

Butler – Volmer devient négligeable par rapport à l'autre.

Si  $\eta \gg 0$  ( $\eta$  grande et positive  $\eta > -100$  mV);

$$I_a \approx I_0 e^{-\frac{nFa\eta}{RT}} \quad \text{II. 4}$$

Ce qui correspond;  $\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln(I_0) - \frac{RT}{\alpha F} \ln(I) \quad \text{II. 5}$

$$\eta = \frac{0.059}{\alpha} \log(I_0) - \frac{0.059}{\alpha F} \log(I) \quad \text{II. 6}$$

Par conséquent la loi de Tafel s'écrit;  $\eta = a' + b'.\log(I)$

Dans notre cas (RDH) ou Si  $\eta \ll 0$  ( $\eta$  grande et négative  $\eta < -100$  mV), seule la composante cathodique de la densité de courant existe:

$$I_c \approx I_0 e^{-\frac{nFa\eta}{RT}} \quad \text{II. 7}$$

$$\eta = \frac{RT}{\beta F} \ln(I_0) - \frac{RT}{\beta F} \ln(I) \quad \text{II. 8}$$

$$\eta = \frac{0.059}{\beta} \log(I_0) - \frac{0.059}{\beta F} \log(I) \quad \text{II. 9}$$

Donc l'équation de Tafel aux paramètres a et b s'écrit:  $\eta = a + b \cdot \log(I)$  .

Avec  $a = (0.059)/\beta \log(I_0)$  et  $b = (0.059)/\beta F$

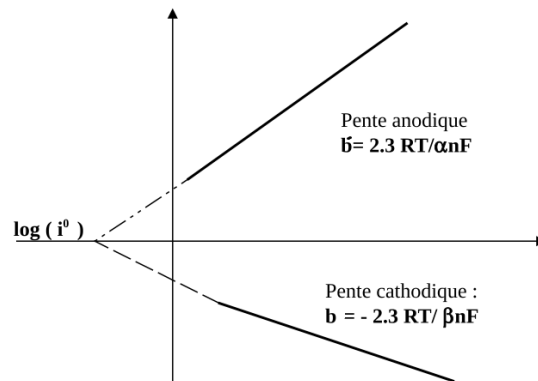


Figure II.10: Les pentes de Tafel.

L'analyse des courbes de Tafel nous offre la possibilité de découvrir, dans le cadre de la recherche sur la corrosion, le taux de corrosion associé à la densité de corrosion  $i_{cor}$  qui se trouve à l'intersection des lignes anodique et cathodique, lorsqu'elles sont extrapolées au potentiel de corrosion  $E_{cor}$ .

Les éléments cinétiques tels que  $b$ ,  $i_0$  et  $\beta$  de l'activité électro-catalytique de la RDH, ainsi que la pente de Tafel, se dégagent de la partie linéaire de la courbe, en prolongeant les lignes jusqu'à  $\eta=0$ ; l'intersection avec l'axe des abscisses révèle la valeur du logarithme de la densité de courant d'échange ( $\log(I_0)$ ), tandis que  $\beta$  est déterminé à partir de la pente[6].

Dans le cadre de notre étude, l'examen par le biais de l'extrapolation de Tafel est utilisé en premier lieu pour évaluer la résistance à la corrosion des alliages créés, puis pour analyser leur performance électro-catalytique concernant la RDH.

### II.3.1.4 Analyse Mott-Schottky

L'interface entre l'électrolyte et le semi-conducteur est l'endroit où les réactions électrochimiques ont lieu, dépendant de la quantité de porteurs de charge à la surface du semi-conducteur ainsi que de la zone de charge de l'espace. L'équation de Mott-Schottky peut être

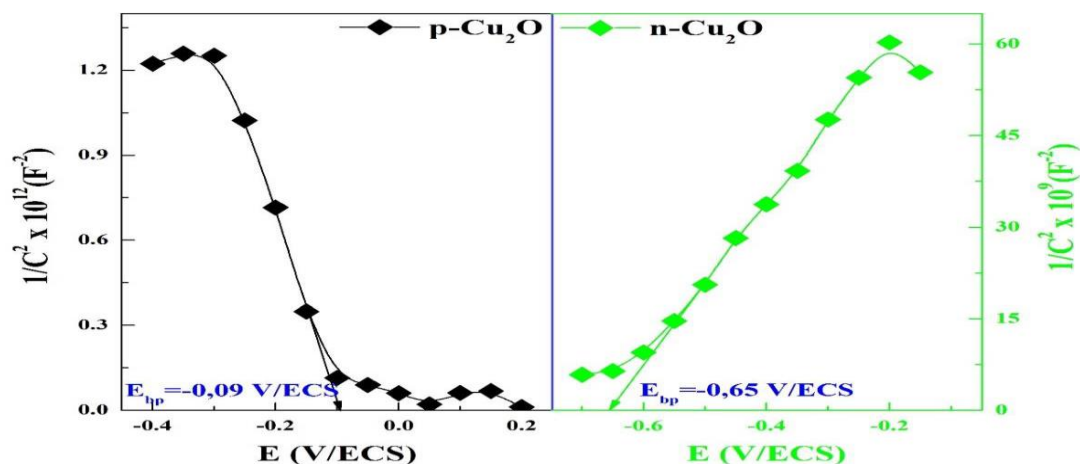
## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

utilisée pour identifier des paramètres clés tels que le potentiel de bande plate et la densité des porteurs de charges, dans une configuration d'appauvrissement à l'interface [7] ;

$$\frac{1}{(C_{cs}^2)} = \frac{1}{(C_{cs}^2)} (E - E_{bp} - RT/e) \quad \text{II.10}$$

Où  $C^2$  est la capacité de charge d'espace,  $N$  la densité de porteurs de charge,  $\epsilon$ : la constante diélectrique du semi-conducteur (ici  $\text{Cu}_2\text{O}$ ),  $\epsilon_0$ : la permittivité électrique du vide,  $e$ : la charge élémentaire,  $k$ : la constante de Boltzmann,  $T$ : la température absolue,  $E_{bp}$ : le potentiel de bande plate et  $E$  le potentiel appliqué.

Le tracé de  $1/C_{cs}^2$  en fonction de  $E$  permet donc de remonter, à partir de la pente de la droite et de son abscisse à l'origine, à la concentration de dopants électriquement actifs  $N$  et au potentiel de bandes plates  $E_{bp}$  (assimilable au minimum de la BC quand le charge d'espace absente).



*Figure II.11: Courbes de Mott-Schottky des couches minces p-Cu<sub>2</sub>O et n-Cu<sub>2</sub>O obtenus par électrodéposition [1].*

Des études de type Mott-Schottky ont été conduites à une fréquence de 100Hz. La méthode électrochimique utilisée implique un électrolyte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à une concentration de 0,1 mol/L, un balayage à une vitesse de 10mV/s et un changement de potentiel allant de 0 - 0,4 V/ECS.

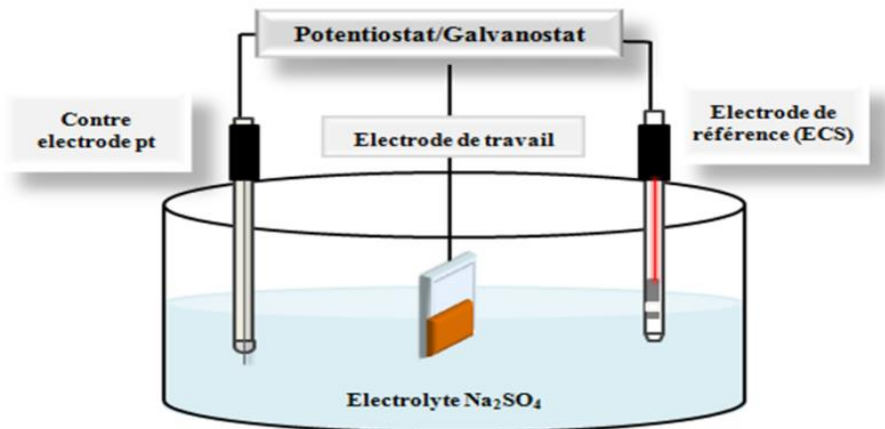


Figure II. 12: Principe du système de mesure de Mott-Schottky.

### II.3.1.5 Mesure photo-courant

Cette méthode aide aussi à identifier la sorte de semi-conducteur et sa réactivité à la lumière. Elle nécessite un dispositif comprenant une source lumineuse, un interrupteur d'éclairage (un hacheur de lumière manuel avec des intervalles précis), une cellule composée de trois électrodes, et un potentiostat/galvanostat pour régler le potentiel appliqué et la vitesse de balayage, comme illustré dans la Figure II.13.

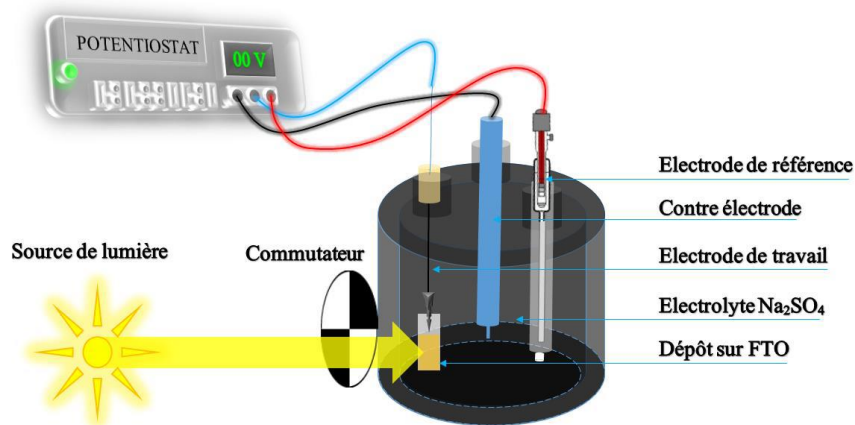


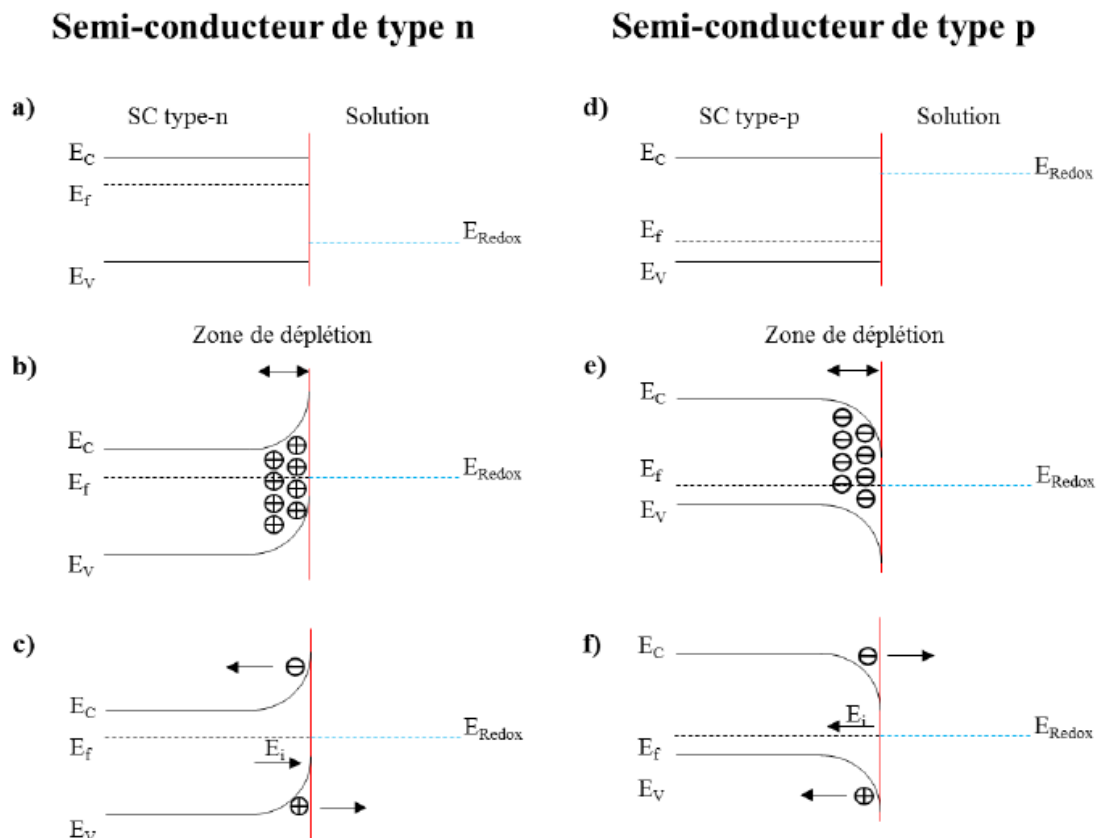
Figure II.13: Principe du système de mesure de photo-courant.

Lors de l'échange entre la couche de semi-conducteur et l'électrolyte, une zone de déplétion se forme à la surface de l'électrode. En raison d'un faible nombre de moyens de transport, le courant est très limité. Lorsque l'électrode reçoit de la lumière, des paires d'électrons et de trous sont générées et se séparent dans la région de charge d'espace, entraînant ainsi un phénomène de photo-courant. Son intensité dépend des caractéristiques des conditions de dépôt: potentiel appliqué et composition de l'électrolyte.

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

Dans un semi-conducteur de type-n sans circuit fermé, le niveau de Fermi est généralement au-dessus du potentiel d'oxydo-réduction de l'électrolyte, ce qui conduit à un transfert d'électrons du semi-conducteur vers l'électrolyte. Cela engendre la formation d'une zone de déplétion positive à la surface du semi-conducteur. Lorsque l'interface est soumise à une lumière dont l'énergie dépasse celle de la bande interdite, des photons sont captés, entraînant la création de paires d'électrons et de trous. Ces couples, générés en dehors de la zone de déplétion, se recombinent rapidement et dégagent de la chaleur. En revanche, les paires électron-trou générées dans la zone de déplétion se dissocient. Les trous migrent vers l'électrolyte tandis que les électrons se dirigent vers le semi-conducteur. Par conséquent, un photo-courant anodique est produit par le semi-conducteur de type-n.

Le comportement d'un semi-conducteur de type-p diverge de celui d'un semi-conducteur de type-n, la zone de déplétion étant chargée en électrons, si bien qu'avec une source lumineuse, les trous se déplacent vers le semi-conducteur tandis que les électrons migrent vers l'électrolyte, provoquant ainsi un courant photo-cathodique (Figure II.14d-f) [8].



**Figure II.14:** Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite).

Type n : (a) avant contact, (b) après contact, et (c) Sous éclairage. Type p : (d) avant contact, (e) après contact et (f) Sous éclairage[1].

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

La méthode électrochimique utilisée implique un électrolyte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à une concentration de 0,1 mol/L de potentiel allant de -0,5V/ECS.

### II.3.1.6 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) constitue une méthode efficace pour analyser et caractériser les systèmes électrochimiques. Cette technique a l'avantage de permettre, à partir d'une seule expérience, de déterminer les impacts des phénomènes physiques et chimiques qui contrôlent le processus pour un potentiel donné. Cette méthode est fréquemment utilisée dans les domaines de la caractérisation des matériaux, des revêtements, des batteries, des piles à hydrogène et des processus de corrosion [9].

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique. En règle générale, cette méthode s'appuie sur l'évaluation d'une fonction de transfert après avoir provoqué délibérément une perturbation dans le système électrochimique examiné. Ce système peut être perçu comme une "boîte noire" qui répond en produisant un signal  $y(t)$  lorsqu'il est affecté par une perturbation  $x(t)$  (Figure II.15).



*Figure II.15. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.*

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $2\pi f$  (ou un courant sinusoïdal) et à mesurer le courant résultant  $I$  (ou la tension  $E$ ). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée.

Le signal appliqué est donc de la forme  $x(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = b \sin(\omega t)$  avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage [10]

En termes d'impédance, à l'instant  $t$ , le signal d'excitation est défini par la valeur du potentiel de l'électrode qui est exprimée en fonction de sa composante stationnaire  $E_0$  et d'un terme sinusoïdal

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{II. 11}$$

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

Comme on peut l'écrire en notation complexe:

$$E(t) = E_0 + |\Delta E|e^{j\omega t} \quad \text{II. 12}$$

La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle:

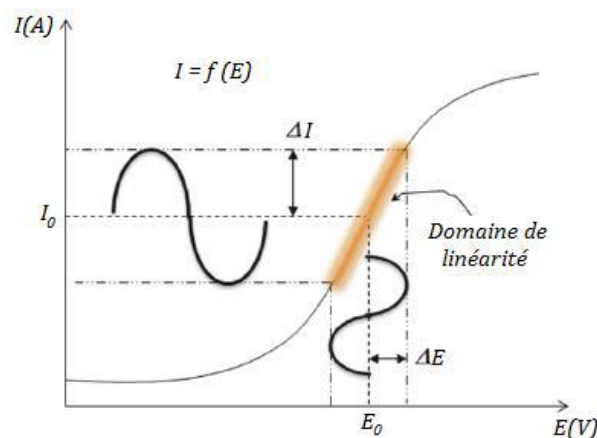
$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{II. 13}$$

Comme on peut l'écrire en notation complexe:

$$I(t) = I_0 + |\Delta I|e^{j(\omega t + \varphi)} \quad \text{II. 14}$$

Avec:  $j = \sqrt{-1}$

Les systèmes électrochimiques analysés sont souvent caractérisés par leur nature non linéaire et leur instabilité au fil du temps, ce qui nécessite l'adoption de certaines mesures de précaution. Il est essentiel de garantir que le système demeure « presque stable » durant toute la période de mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit assez réduite pour que la relation  $I=f(E)$  conserve une linéarité dans la zone perturbée (Figure II.16).



**Figure II.16.** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

Dans le cas général, l'impédance d'un circuit constitué des résistances, capacités, inductances est définie comme étant le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant qui le traverse. Cette impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{II. 15}$$

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

Où, en mode potentiostatique,  $\Delta E(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$ , et  $\Delta I(\omega)$  la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$ . L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)} \text{ II. 16}$$

Ou:

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \text{ II. 17}$$

$|Z|$  étant le module de l'impédance le déphasage, la partie réelle et  $Z_j$  la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes:

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \text{ II. 18}$$

$$\varphi = \tan^{-1}(Z_j/Z_r) \text{ II. 19}$$

$$Z_r = |Z| \cos \varphi \text{ II. 20}$$

$$Z_j = |Z| \sin \varphi \text{ II. 21}$$

Pour un système électrochimique le circuit électrique équivalent le plus souvent utilisé est le circuit de Randles[11]. Il se compose généralement de quatre éléments: une résistance représentant la résistance de l'électrolyte due à la chute ohmique  $R_e$ , un condensateur représentant la capacité de double couche  $C_{dc}$ , une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , et l'impédance de Warburg  $Z_w$  qui représente les phénomènes de diffusion des espèces redox. La forme générale du circuit équivalent est présentée sur la Figure II.17.

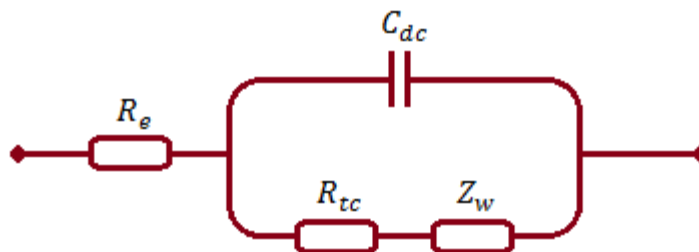


Figure II.17. Circuit équivalent de Randles.

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

L'impédance totale  $Z$  de ce circuit est donnée par la relation suivante:

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_F}{1 + j\omega C_{dc} Z_F} = R_e + \frac{1 - j\omega C_{dc} Z_F}{1 + (j\omega C_{dc} Z_F)^2} \quad \text{II. 22}$$

Avec:  $Z_F = R_{tc} + \sigma(1 - j)\omega^{-0,5}$  II. 23

$\sigma$ : Coefficient de Warburg.

Aux hautes fréquences, l'impédance de Warburg  $Z_W$  est négligeable, alors  $Z_F$  tend vers  $R_{tc}$ . L'expression de l'impédance équivalente est donnée par:

$$Z(\omega) = R_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad \text{II. 24}$$

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + j\omega C_{dc} R_{tc}} = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} - j \frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \quad \text{II. 25}$$

À des fréquences basses, l'impédance de Warburg domine car le système est influencé par des mécanismes de diffusion, l'impédance totale peut être décrite par l'équation suivante:

$$Z_{Re}(\omega) = R_e + R_{tc} + \sigma\omega^{-0,5} \quad \text{II. 26}$$

$$Z_{Im}(\omega) = -\sigma\omega^{-0,5} - 2\sigma^2 C_{dc} \quad \text{II. 27}$$

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert  $Z(\omega)$  sont couramment utilisées :

**A) Diagramme de Nyquist:** Représentation graphique dans un plan complexe de la partie imaginaire  $-Z_{Im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle  $Z_{Re}(\omega)$  de la fonction de transfert.

Pour les fréquences élevées, l'équation est:

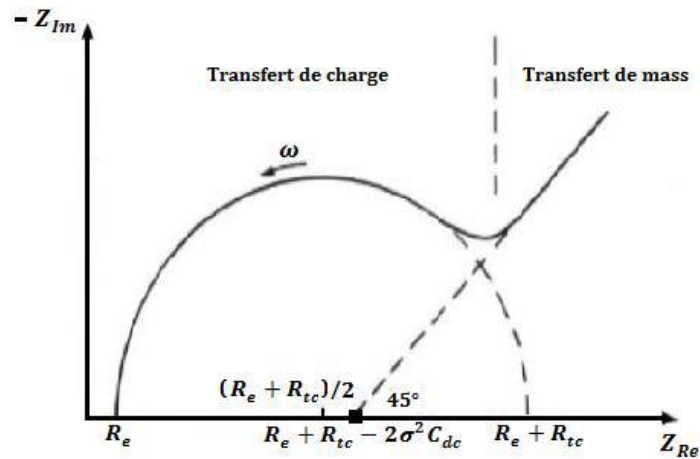
$$\left[ Z_{Re}(\omega) - \left( R_e + \frac{R_{tc}}{2} \right) \right]^2 + Z_{Im}(\omega)^2 = \left( \frac{R_{tc}}{2} \right)^2 \quad \text{II. 28}$$

C'est une équation d'un arc avec un rayon de  $(R_{tc}/2)$ . (Figure II.18)

Pour les basses fréquences on a l'expression suivante:

$$Z_{Im}(\omega) = -Z_{Re}(\omega) + R_e + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc} \quad \text{II. 29}$$

C'est une équation d'une droite de pente -1 (incliné de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des abscisses, l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses est à  $R_e + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc}$ . (Figure II.18).



*Figure II.18: Diagramme de Nyquist pour un système faradique.*

**B) Diagramme de Bode:** Représentation graphique du logarithme du module de la fonction de transfert  $\log|\omega|$  ainsi que la phase  $\varphi$  en fonction du logarithme de la fréquence ( $f$ ) (Figure II.19).

Pour les hautes fréquences:

$$|Z(\omega)| = [Z_{Re}(\omega)^2 + Z_{Im}(\omega)^2]^{1/2} \quad \text{II. 30}$$

$$= \left[ \left( R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \right)^2 + \left( \frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{II. 31}$$

$$\varphi = \text{arctg} \frac{R_{tc}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)} \quad \text{II. 32}$$

$$= \text{arctg} \frac{-\frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2}}{R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2}} \quad \text{II. 33}$$

$$= \text{arctg} \frac{-\omega C_{dc} R_{tc}^2}{R_e [1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2] + R_{tc}} \quad \text{II. 34}$$

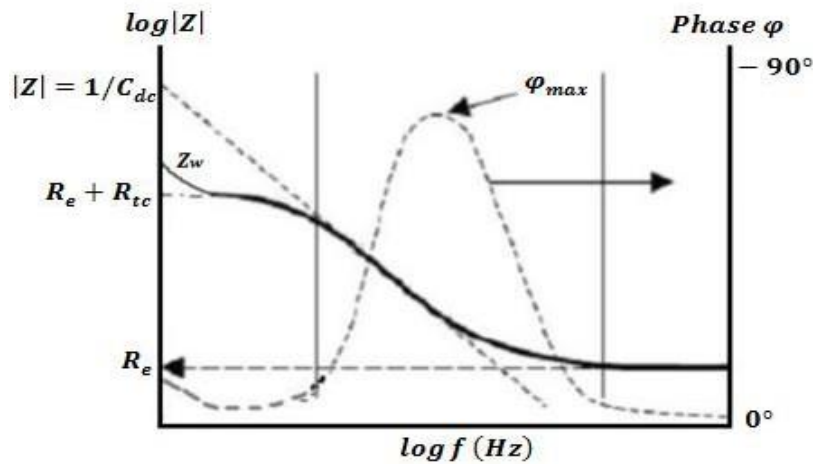
Pour les basses fréquences:

$$|Z(\omega)| = [Z_{Re}(\omega)^2 + Z_{Im}(\omega)^2]^{1/2} \quad \text{II. 35}$$

$$= [(R_e + R_{tc} + \sigma\omega^{-0,5})^2 + (\sigma\omega^{-0,5} - 2\sigma^2 C_{dc})^2]^{\frac{1}{2}} \text{II. 36}$$

$$\varphi = \text{arctg} \frac{R_{tc}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)} \text{II. 37}$$

$$= \text{arctg} \frac{\sigma\omega^{-0,5} - 2\sigma^2 C_{dc}}{R_e + R_{tc} + \sigma\omega^{-0,5}} \text{II. 38}$$



*Figure II.19. Diagramme de Bode pour un système faradique.*

Les mesures d'impédance ont été réalisées à température ambiante en utilisant une cellule à trois électrodes, comprenant une électrode en chlorure d'argent (Ag/Ag Cl), une électrode en platine, et une électrode Cu<sub>2</sub>O/FTO en tant que référence, contre-électrode et électrode principale respectivement. Comme précisé dans le rapport précédent, la surface géométrique en contact avec l'électrolyte est définie à 1 cm<sup>2</sup>. Toutes les mesures ont eu lieu dans un électrolyte de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,1 mol/L, sur une gamme de fréquences de 1000 Hz à 0,01 Hz, avec une amplitude maintenue à 10 mV.

### II.3.2 Méthodes de caractérisation chimique et physique

#### II.3.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) constitue la technique fondamentale que nous avons employée pour analyser la structure de nos dépôts. Sa longueur d'onde, qui est similaire aux espacements entre les atomes, lui procure une sensibilité maximale aux caractéristiques cristallines. Son application dans une variété de configurations géométriques en fait un instrument essentiel pour l'examen des couches minces [12].

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

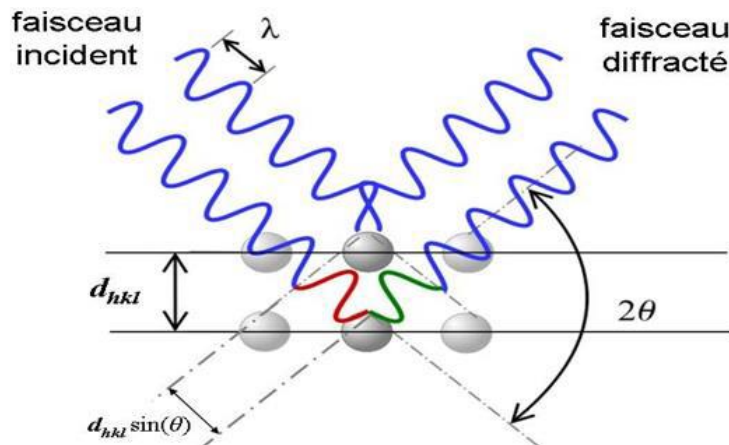
### II.3.1.2 Principe

Cette méthode s'appuie sur le principe de la loi de Bragg. Cette approche inclut un générateur dont le rôle est de fournir l'énergie nécessaire au tube à rayons X. Ce tube ne transforme qu'un faible pourcentage de 1% de l'énergie qu'il émet en rayons X, tandis que les 99% restants se dissipent en chaleur. Dans ce contexte, lorsque l'échantillon effectue une rotation à un certain angle, le détecteur s'ajuste également à un angle de 20 degrés. Le détecteur n'enregistre que les rayons qui sont diffractés par les plans cristallins (hkl) sous un angle qui respecte la loi de Bragg[13].

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{II. 39}$$

Avec;

- $\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident
- $d$ : la distance interarticulaire caractérisant la famille de plans réperés par l'indice (hkl).
- $n$ : c'est entier.
- $\theta$ : est l'angle de diffraction.



**Figure II.20:** Schéma de Comportement d'un faisceau de rayons X dans un cristal selon la loi de Bragg.

La dimension moyenne des cristallites est établie par l'évaluation de la largeur à mi-hauteur d'un sommet de diffraction en utilisant la formule classique de Scherrer [14] :

$$D = K\lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad \text{II. 40}$$

- $D$ : la taille Moyenne des cristallites (nm).
- $\beta$ : largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximal.
- $K=0.94$ : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.
- $\lambda$ : longueur d'onde de rayons X.

- $\theta$ : angle de diffraction.



*Figure II.21: Photo de diffraction des rayons X (DRX) de type BRUKER D8.*

### II.3.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage, souvent abrégée en SEM, représente une technique de microscopie électronique fondée sur les interactions entre l'électromagnétisme et la matière, permettant de créer des images extrêmement détaillées de la surface d'un échantillon[15].

La technique de balayage consiste à analyser la surface de l'échantillon par des lignes successives, avec un signal provenant du détecteur qui est transmis à un écran cathodique. Ce mouvement de balayage est parfaitement synchronisé avec le faisceau incident. Le microscope à balayage utilise une pointe qui inspecte soigneusement la surface de l'électrode, point après point.

La méthode la plus répandue pour analyser la topographie d'une surface est la microscopie électronique à balayage, qui emploie un faisceau d'électrons [16].



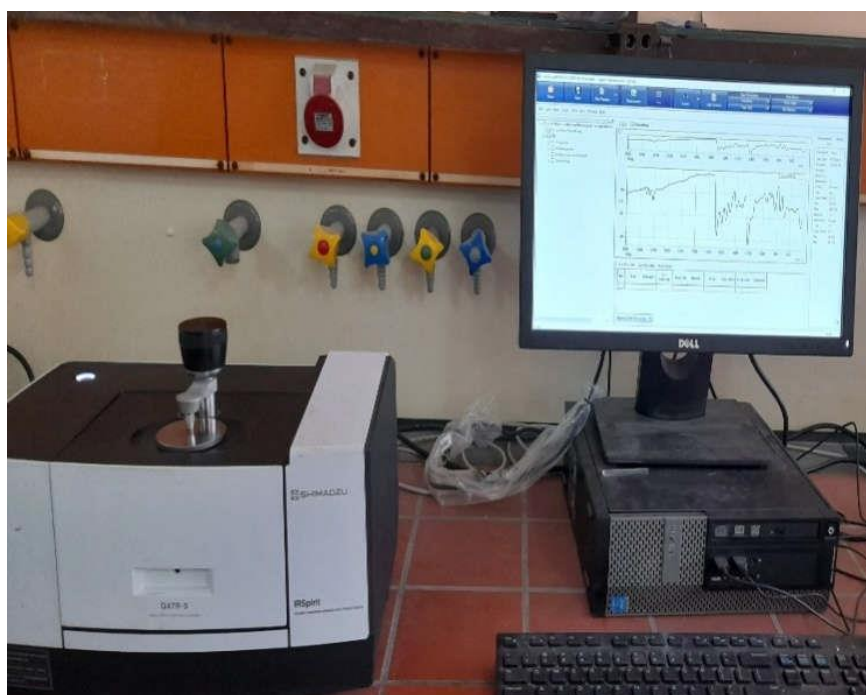
*Figure II.22: Photo d'un microscope électronique à balayage de type JEOL (JSM.7001F).*

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

### II.3.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à étudier. Grâce à l'absorption des vibrations spécifiques des liaisons chimiques, on peut identifier certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le fonctionnement du FTIR est basé sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde, c'est-à-dire l'énergie, du faisceau coïncide avec l'énergie vibratoire de la molécule. Le spectre infrarouge s'étend de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ , ce qui englobe le domaine d'énergie vibratoire de la majorité des molécules. On distingue principalement deux sortes de vibrations : celles qui s'étirent le long de l'axe de la liaison et celles qui se déforment, ce qui entraîne un changement d'angle entre deux liaisons voisines[17].

La Figure II.23 montre le principe du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR/ATIR) Thermo Nicolet NEXUS 670 utilisé pour effectuer ce travail



**Figure II.23:** Dispositif expérimental de la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (CRTSE).

### II.3.2.4 Spectroscopie ultra-Violet-Visible (UV)

La spectroscopie ultraviolette consiste en une évaluation non destructive de la lumière, qui repose sur le transfert des électrons d'un atome ou d'une molécule, passant d'un niveau fondamental à un niveau excité, sous l'effet d'une stimulation électromagnétique. Le spectrophotomètre comporte une source lumineuse à double lampe, garantissant une émission

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

constante à travers l'ensemble du spectre ultraviolet. Un monochromateur est un instrument primordial pour l'acquisition de différentes longueurs d'onde. Il permet également le réglage du monochromateur afin d'explorer l'amplitude. Dans le cadre de notre recherche, un faisceau de photons d'une longueur d'onde constante a été employé. Ce faisceau est passé par un miroir noir et blanc en mouvement synchronisé, puis a été dirigé vers l'échantillon ainsi que vers la référence. Enfin, l'utilisation d'un amplificateur permet de faire une comparaison concernant la puissance et l'intensité de propagation. (Figure 24)[18]

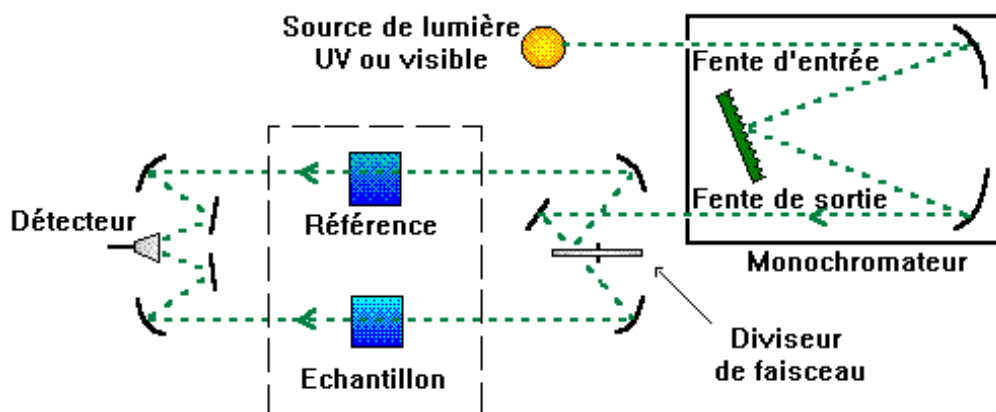


Figure II.24 : Représentation schématique du spectrophotomètre[19].



Figure II.25: Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible utilisé de type UV-1800 (Université de Ferhat Abbas Sétif-1).

### II.3.2.4.1 Coefficient d'absorption

Les spectres obtenus montrent comment la transmission en pourcentage (%) change selon la longueur d'onde (nm). Dans le domaine des longueurs d'onde où la lumière est mesurée, et avec la connaissance de l'épaisseur de la couche (d), il est possible de déterminer

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de la longueur d'onde, en se basant sur la loi de Beer-Lambert [20]

$$T = e^{-\alpha d} \text{ II. 41}$$

Si on exprime la transmittance T, en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont

Donnés par:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \text{ II. 42}$$

d: épaisseur de l'échantillon; T: transmission mesurée.

Sachant l'épaisseur de la couche, d, on peut ainsi déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de transmittance associée à une énergie donnée.

### II.3.2.4.2 Détermination de la largeur de la bande interdite

Dans le secteur de forte absorption pour un gap direct, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est calculé en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation de Tauc suivante [21]:

$$(\alpha \cdot h\nu) = A[h\nu - E_g]^m \text{ II. 43}$$

Où  $\alpha$  : Le coefficient d'absorption,  $h$  : L'énergie des photons incidents, A et m : Constantes où m caractérise le type de transition optique et prend les valeurs 1/2 et 2 (1/2 pour les transitions directes permises où 2 pour les transitions indirectes autorisées).

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E=h\nu$  (Sachant que :  $E_g=hc/\lambda=1240 / (\text{\AA})$ ) et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2=0$ ) [22], on obtient la valeur de  $E_g$ .

### Références bibliographique

- [1] I. Y. Bouderbala, “Fabrication des homo-jonctions np d’oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l’optoélectronique,” 2019.
- [2] S. Lamrani, “Etude des propriétés structurales et magnétique des couches minces de Permalloy élaborées par évaporation sous vide et électrodéposition,” *Université Mouloud Mammeri* (2016).
- [3] R. Brito, V. A. Rodríguez, J. Figueroa, and C. R. Cabrera, “Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and 3-aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 520, no. 1–2, pp. 47–52, 2002.
- [4] A. J. Bard, L. R. Faulkner, and H. S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [5] C. Janot and B. Ilschner, *Matériaux émergents*, vol. 19. EPFL Press, 2001.
- [6] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*. Elsevier, 2006.
- [7] K. Darowicki, S. Krakowiak, and P. Ślepski, “Selection of measurement frequency in Mott–Schottky analysis of passive layer on nickel,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 11, pp. 2204–2208, 2006.
- [8] I. Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche, and A. Azizi, “Optical Properties of Cu<sub>2</sub>O Electrodeposited on FTO Substrates: Effects of Cl Concentration,” *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 3, pp. 2000–2008, 2018, doi: 10.1007/s11664-017-6001-z.
- [9] Z. Mezine Zaina, “Elaboration de couches minces de Cu<sub>2</sub>O, ZnO, de nanofils de ZnO et l’hétérojonction (ZnOnanofils/Cu<sub>2</sub>O dendrites) par voie électrochimique et hydrothermale: Application en photocatalyse,” 2020, *Universite Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou*.
- [10] D. E. N. Sciences, “Synthèse par voie électrochimique et caractérisation de couches minces photoactives d’oxyde de cuivre (Cu<sub>2</sub>O),” 2021.

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

---

- [11] J. E. B. Randles, "Kinetics of rapid electrode reactions," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 1, pp. 11–19, 1947.
- [12] A. Bejaoui *et al.*, "Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz devant le jury composé de," *These*, pp. 29–53, 2013.
- [13] A. Kerour and S. Boudjadar, "Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique.," 2018, *Université Frères Mentouri-Constantine 1*.
- [14] R. Jenkins and R. L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, vol. 138. Wiley Online Library, 1996.
- [15] J. Sauget, "Contribution à l'étude des films minces SiO<sub>x</sub>Ny nanostructurés destinés à des empilements antireflets," 2014, *Université de Franche-Comté*.
- [16] N. Labjar, "Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par un composé organo-phosphaté," 2010.
- [17] M. Gueye, "Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane ( APTES ) Magamou Gueye To cite this version : HAL Id : tel-01754637 soutenance et mis," 2018.
- [18] F. Kermiche, "Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique Par," *Thèse, Univ. Frères Mentouri Constantine, Algérie*, 2015, [Online]. Available: <https://bu.umc.edu.dz/theses/physique/KIR6718.pdf>
- [19] D. Ouarda, "Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique.," *Univ. Mentouri-Constantine*, pp. 25–26, 2011.
- [20] L. Baghriche, "Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique," p. 22, 2015.
- [21] M. Mehedi Hassan, W. Khan, A. Azam, and A. H. Naqvi, "Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 283–291, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.01.047.

## Chapitre II: Matériels et méthodes de caractérisation

---

- [22] D. Allouane, "Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par pulvérisation pyrolytique destinées à des applications optoélectroniques," 2010, *Oum-El-Bouaghi*.

## **CHAPITRE III: Résultats et discussions**

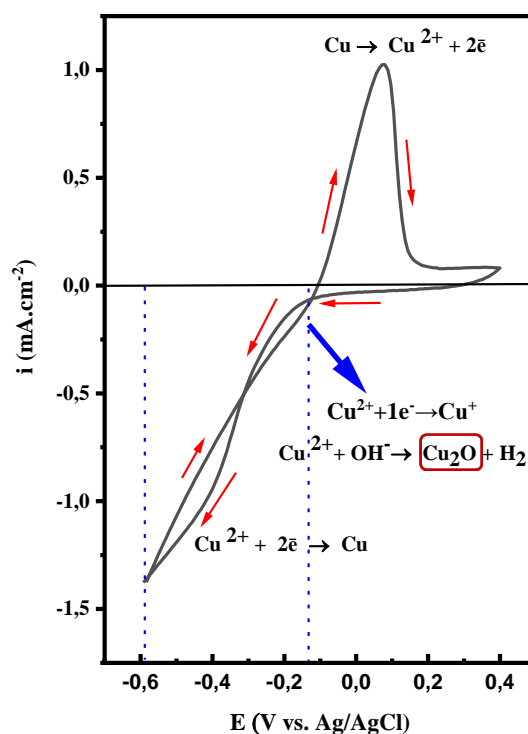
## Chapitre III: Résultats et discussion

### Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) déposées par la technique d'électrodéposition sur des substrats en verre FTO. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. Les méthodes électrochimiques utilisées pour l'élaboration est la chronocoloumétrie et pour la caractérisation sont les courbes de Mott-Schottky et les courbes de photo-courant pour l'étude de la conductivité de semi-conducteur. La caractérisation structurale par la diffraction des rayons X (DRX). La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique. Enfin, l'analyse morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à transformée de fourrier (FTIR) pour déterminer l'état de surface de notre dépôt. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

### III.1 Analyse de voltamétrie cyclique (VC)

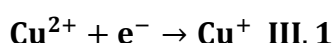
La voltamétrie cyclique (VC) a été utilisée pour suivre les réactions électrochimiques dans notre solution afin de déterminer la plage de potentiel de dépôt appropriée pour l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).



**Figure III. 1:** Voltamogramme cyclique d'une électrode de FTO plongée dans un électrolyte support contenant 1 M acide citrique.

## Chapitre III: Résultats et discussion

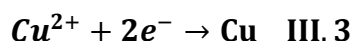
La Figure III. 1 présente une courbe de potentiel de dépôt typique pour l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) déposé par électrochimie, obtenue à pH 12 dans une solution aqueuse n'est pas équimolaire avec de sulfate de cuivre (0.05 M) et d'acide citrique (1 M). La voltamétrie a été enregistrée entre +0.4 V/Ag/AgCl à -0.6 V/Ag/AgCl. La vitesse de balayage et la température du bain ont été fixés respectivement à 25 mV/s et 65°C. Lorsque le potentiel a été balayé cathodiquement, le courant cathodique a commencé à augmenter de -0.14 à -0.6 V/Ag/AgCl par rapport à Ag/AgCl, ce qui est lié à la formation chimique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à partir de la réduction électrochimique de Cu(II) en Cu(I) sur le substrat selon la réaction suivante[1]:



Le Cu (I) se décompose rapidement à haute température pour produire du  $\text{Cu}_2\text{O}$  comme indiqué dans [1]:



De plus, le pic bien défini situé à un potentiel de -0.43 V/Ag/AgCl représente la réaction de réduction du Cu(II) en cuivre métallique sur la surface FTO par la réaction électrochimique suivante[1], [2] :



Les résultats ci-dessus indiquent la possibilité d'un co-dépôt de cuivre métallique et d'oxyde de cuivre, ce qui est cohérent avec les résultats publiés par Hu et al.[3]. Lors du balayage anodique inverse, un croisement entre les traces de courant cathodique et anodique est apparu à un potentiel de -0.14 V/Ag/AgCl. La présence de ce croisement confirmé la formation d'une nouvelle phase sur l'électrode[4] [45]. De plus, un pic intense apparaît à +0.07 V/Ag/AgCl, représentant l'oxydation anodique du cuivre métallique précédemment déposé[5].

### III.2 Analyse de chronocoulométrie (CC)

Les couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues à différents temps ont été déposées par chronocoulométrie. La Figure III.2 présente les profils chronocoulométriques enregistrés lors du dépôt du matériau étudié à différentes durées de temps disposition (20, 40 et 60 minutes). On observe que la charge (Q) accumulée de déposition du dépôt diminue progressivement avec la diminution du temps de déposition, traduisant une décharge régulière pendant le processus de dépôt de l'oxyde de cuivre. Par ailleurs, la valeur absolue de la charge augmente avec la durée de dépôt, atteignant un maximum à 60 minutes. Cette évolution observe s'explique par une augmentation de la quantité de matière déposée à la surface de l'électrode (FTO), ce qui entraîne une augmentation de la surface active électrochimiquement. Ce comportement

## Chapitre III: Résultats et discussion

indique une croissance progressive de la couche active et une évolution de sa structure au cours du temps, ce qui pourrait influencer ses propriétés électriques et physiques ultérieurement[6].

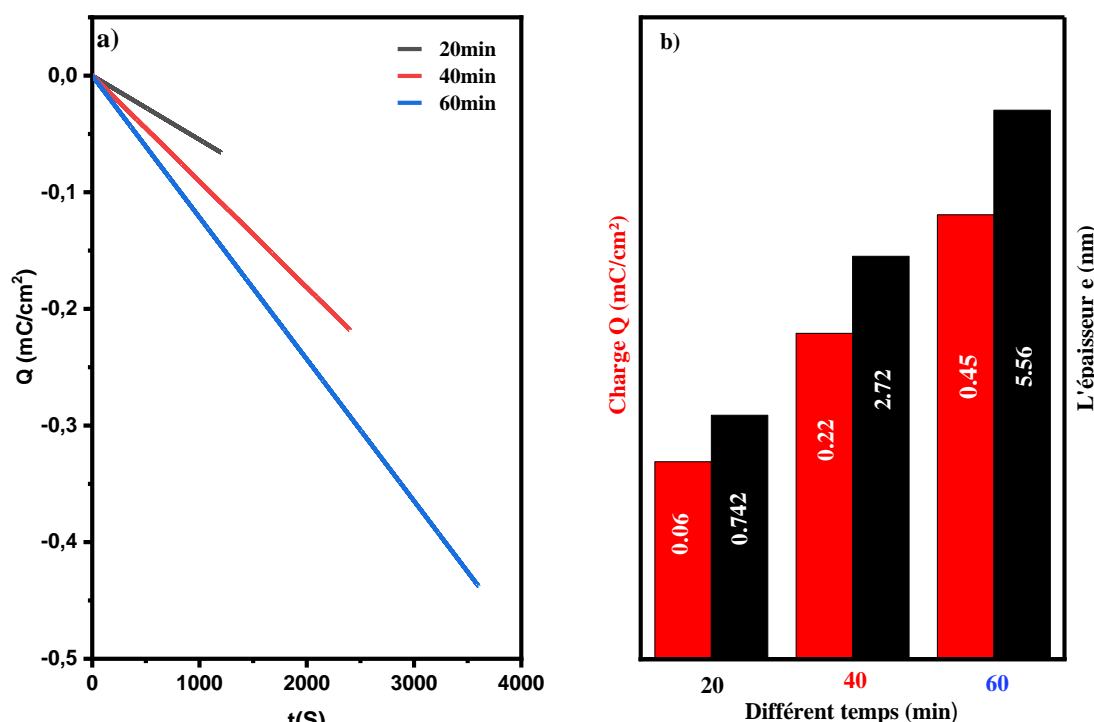


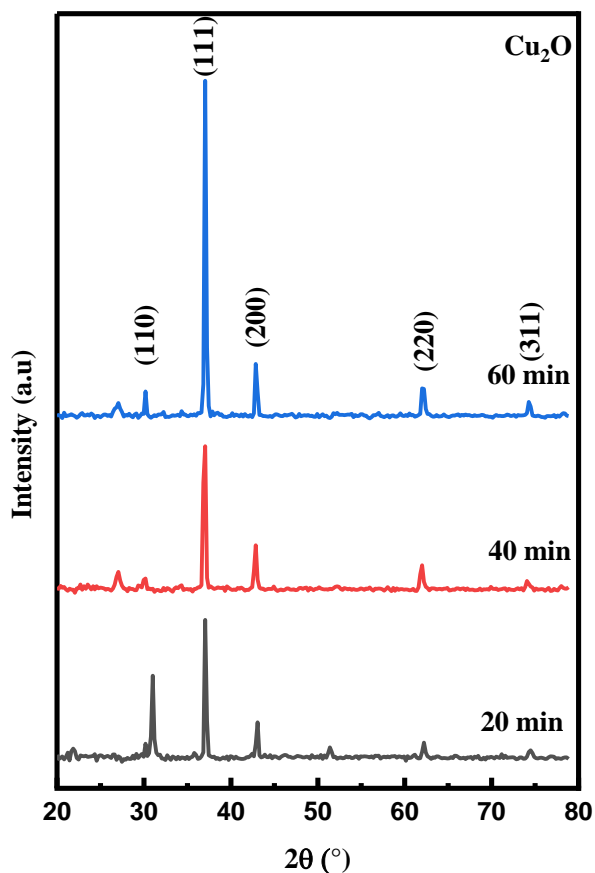
Figure III.2: a) Diagramme de chronocoulométrie, b) Histogramme du temps de dépôt sur  $Q$  et l'épaisseur lors de la déposition des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à différents temps.

### III.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) aux grands angles a été utilisée pour déterminer quelques informations sur la structure cristalline des dépôts de l'oxyde de cuivre. La Figure III.3 montre les diffractogrammes des nanostructures de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées pendant des temps de déposition variés. Tous les diffractogrammes obtenus révèlent des pics autour des angles  $2\theta = 36.706, 36.858, 36.897^\circ$ , qui se rapportent respectivement aux plans (110), (111), (200), (220) et (311) de la structure cristalline cubique de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , conformément au document JCPDS N° 00-005-0667. En outre, aucune autre phase n'a été identifiée (pas de phases d'impuretés en Cu métallique et CuO), c'est-à-dire que notre dépôt ou bien nos couches minces sont pures. Les couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  affichent un pic d'intensité plus élevée pour l'orientation (111) comparativement aux autres plans associés au  $\text{Cu}_2\text{O}$ , c'est-à-dire que l'orientation préférentielle des dépôts est selon le plan réticulaire (111). La vitesse de croissance dans la direction perpendiculaire à la face (111) s'avère donc supérieure à celle observée pour les autres directions de développement[7]. L'intensité des pics augmente avec

## Chapitre III: Résultats et discussion

l'augmentation du temps de déposition, qui conduit à une augmentation du taux de cristallinité.



**Figure III.3:** Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de films minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pour trois temps de dépôt: **a)** 20 min, **b)** 40min et **c)** 60 min.

Les valeurs de l'angle de diffraction de Bragg, la largeur demi-hauteur ( $\beta$ ), le paramètre de maille ( $\epsilon$ ), la taille moyenne des cristallites ( $D$ ) ainsi que les plan sinter-réticulaires  $\delta$  des différents dépôts élaboreront été représentées dans le Tableau III.1.

**Tableau III.1:** Valeurs des paramètres structuraux des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposées à différents temps.

Temps (minute)	$2\theta(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$D(\text{nm})$	$\delta(10^{-4} \text{ nm}^{-2})$	$\epsilon(\%)$
20	37.066	0.224	35.437	07.180	0.292
40	37.091	0.279	28.502	10.360	0.351
60	37.061	0.245	32.436	8.570	0.319

## Chapitre III: Résultats et discussion

---

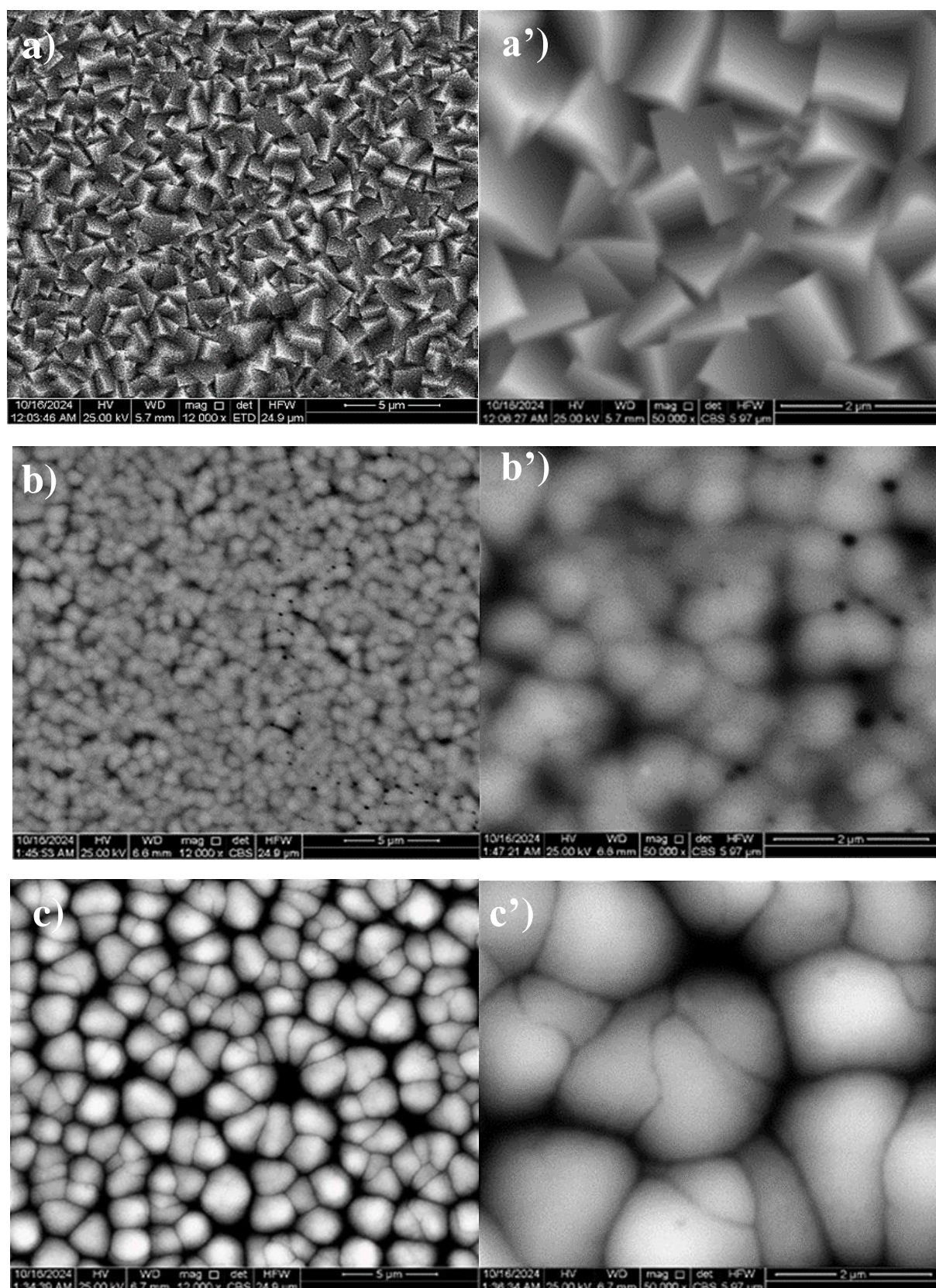
Le Tableau III.1 présente un récapitulatif des dimensions moyennes prédites des cristaux, des microcontraintes, des longueurs de lignes de dislocation ainsi que des valeurs de volume unitaire. Quand la durée d'application passe de 20 à 40 puis à 60 minutes, nous avons également remarqué que la taille moyenne des cristaux augmentait (Tableau III.1). La taille moyenne des cristaux variait entre 35.437 et 32.436 nm[8].

### III.4 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les résultats du microscope électronique à balayage (MEB) illustrent la morphologie topologique de l'oxyde de cuivre obtenu. La Figure III.4 montre la morphologie cristalline des films proLes analyses MEB à 20 minutes ont montré que la morphologie des couches minces fabriquées était homogène, les sommets des pyramides triangulaires cubiques étant uniformément répartis et recouvrant la surface du substrat. À 40 minutes, les grains commencent à perdre leur forme pyramidale pour adopter une morphologie plus arrondie, accompagnée d'une augmentation de la densité et de la compacité de la couche, ce qui indique la poursuite de la croissance cristalline et leur coalescence. À 60 minutes, la morphologie évolue vers des grains sphériques de grande taille bien fusionnés, la surface devient plus homogène et régulière grâce à la coalescence des grains.

L'étude analyse l'effet du temps de dépôt sur la morphologie des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , montrant qu'une durée plus longue entraîne une croissance des grains et une meilleure homogénéité de surface. Ces résultats sont en accord avec nos observations à 60 minutes de dépôt.[9]. .

### Chapitre III: Résultats et discussion



*Figure III.4: Images SEM d'un film mince de Cu<sub>2</sub>O aa') 20min, bb') 40min, cc') 60min.*

## Chapitre III: Résultats et discussion

### III.5 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre FT-IR des échantillons de  $\text{Cu}_2\text{O}$  révèle plusieurs bandes caractéristiques témoignant de la structure moléculaire du matériau. La large bande observée autour de  $3200\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison O-H, indiquant la présence de groupes hydroxyles ou de molécules d'eau adsorbées à la surface, phénomène fréquemment observé dans les matériaux synthétisés en milieu aqueux. Une bande à  $1560\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations de la liaison C=O, ainsi qu'une autre à  $1383\text{ cm}^{-1}$  liée aux vibrations C-O, suggèrent la présence éventuelle de résidus organiques provenant des réactifs utilisés lors de la synthèse, tels que des acides organiques ou solvants[10].

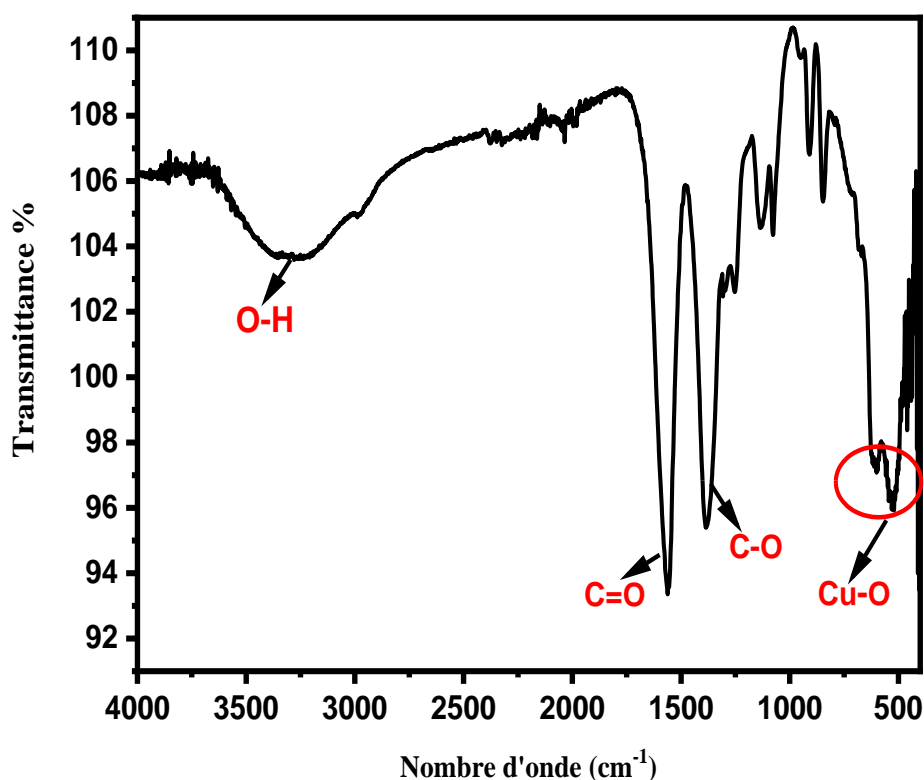


Figure III.5. Les Spectre infrarouge (IR) de la  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanostructures.

La bande la plus significative apparaît dans la région des basses fréquences, en dessous de  $700\text{ cm}^{-1}$ , et est associée aux vibrations d'élongation de la liaison Cu-O. Cette bande est une signature spectroscopique bien connue de l'oxyde de cuivre(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), généralement localisée entre  $500$  et  $600\text{ cm}^{-1}$ . Sa présence confirme la formation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec une structure cristalline bien définie, en accord avec les données rapportées dans la

littérature. Ce signal est souvent utilisé comme critère d'identification et de pureté du  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans les analyses infrarouges.[11].

### III.6 Caractérisation par spectroscopie UV visible (UV)

#### III.6.1 Transmittance

La Figure III.6 représente les spectres de transmission optique des couches minces  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$  avec différentes des temps de dépôt en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 400-1000 nm.

Les spectres montrent que la transmittance des couches est comprise entre 0 % et 70.5 % avec une tendance à être constant en plus de 590nm pour toutes les échantillons élaborés. D'après la Figure III.6 on peut voir que lorsque le temps de dépôt augmente, la transmittance diminue, ce comportement peut être dû à l'augmentation de l'épaisseur des films. L'échantillon synthétisé électrochimiquement pendant 20 minutes a montré une transmittance supérieure (72%). Cette transmittance a diminué significativement avec l'augmentation du temps de dépôt de 60 min.

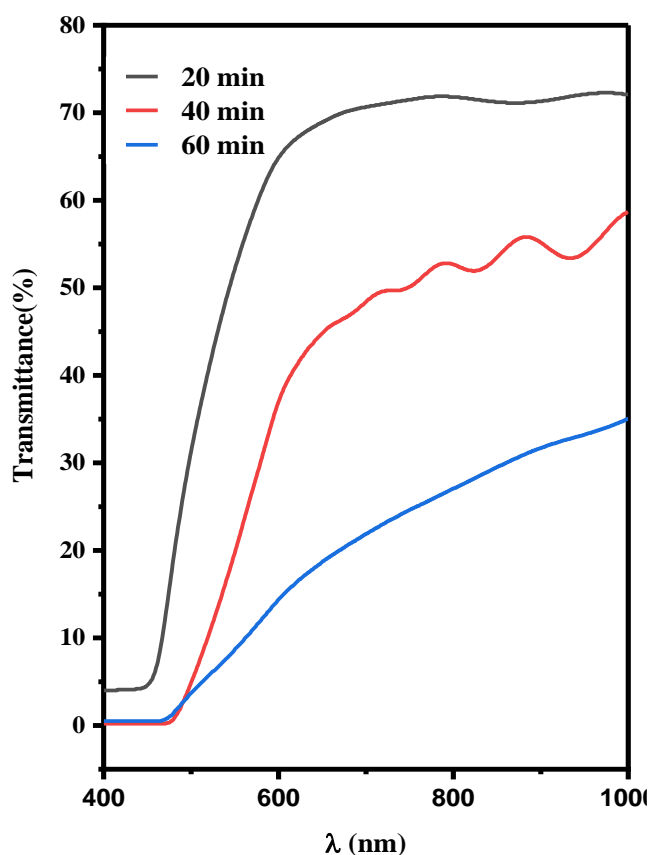


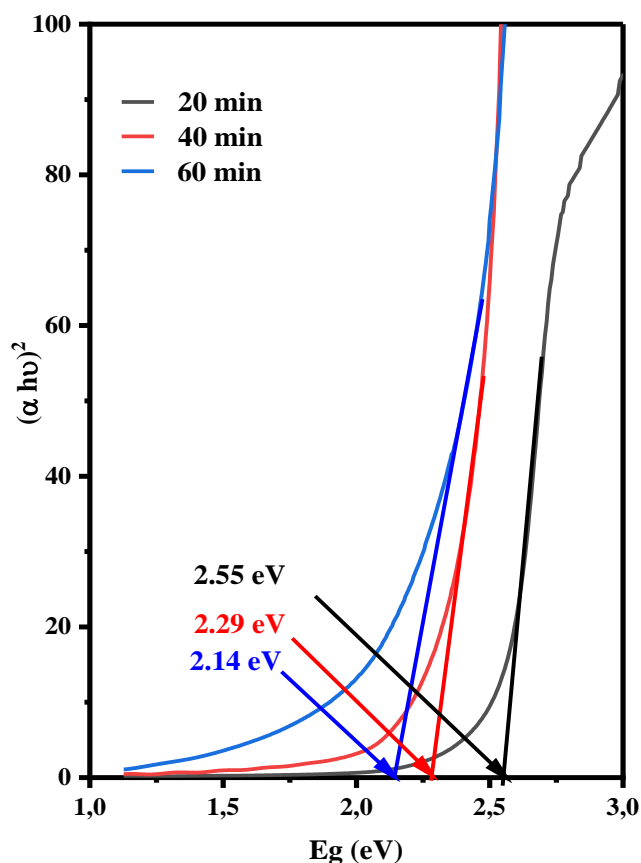
Figure III. 6: Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde de la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à différents temps de dépôt

## Chapitre III: Résultats et discussion

### III.6.2. Gap optique

La largeur de la bande interdite (gap optique) a été déterminée à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction.

$$(\alpha h\nu) = b(h\nu - E_g)^2 \quad \text{III.4}$$



**Figure III.7:** Diagramme de Tauc de la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à différents temps de déposition.

La Figure III.7 montre que la bande interdite ( $E_g$ ) des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de nos dépôts a diminué de 2.55 eV à 2.29 eV, puis à 2.14 eV à mesure que le temps de dépôt lors de l'élaboration passait de 20 à 60 minutes. Nos résultats concordent avec les recherches existantes sur les couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$  créées à l'aide de différentes techniques de dépôt chimique et physique[12]. Compte tenu de l'analyse DRX précédente, la diminution observée de la bande interdite ( $E_g$ ) est due à des temps de dépôt plus longs peut être attribuée à une cristallinité améliorée due à la croissance de la taille des cristaux et à une réduction des contraintes du réseau pendant le processus de dépôt de l'oxyde de cuivre[13].

### III.7 Caractérisation de Mott-Schottky et photo-courant

#### a) Mott-Schottky

L'analyse de l'évolution de la capacité du semi-conducteur dans la zone de charge d'espace ( $1/C^2_{sc}$ ) en fonction de la tension appliquée permet de déterminer le type de semi-conducteur et d'évaluer la densité de porteurs de charge ( $N_A$ ). En effet, l'équation de Mott-Schottky (2) détermine la capacité calculée de  $Cu_2O$  au contact électrode/électrolyte à différents temps[14].

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q \epsilon_0 \epsilon_s N_A} \left[ V - V_{fb} - \frac{K_B T}{q} \right] \quad \text{III. 5}$$

Où  $\epsilon_s$  est la constante diélectrique de  $Cu_2O$ ,  $\epsilon_0$  est la permittivité de l'espace libre,  $q$  est la charge électronique,  $T$  est la température thermodynamique,  $V$  est le potentiel appliqué et  $K_B$  est la constante de Boltzmann.

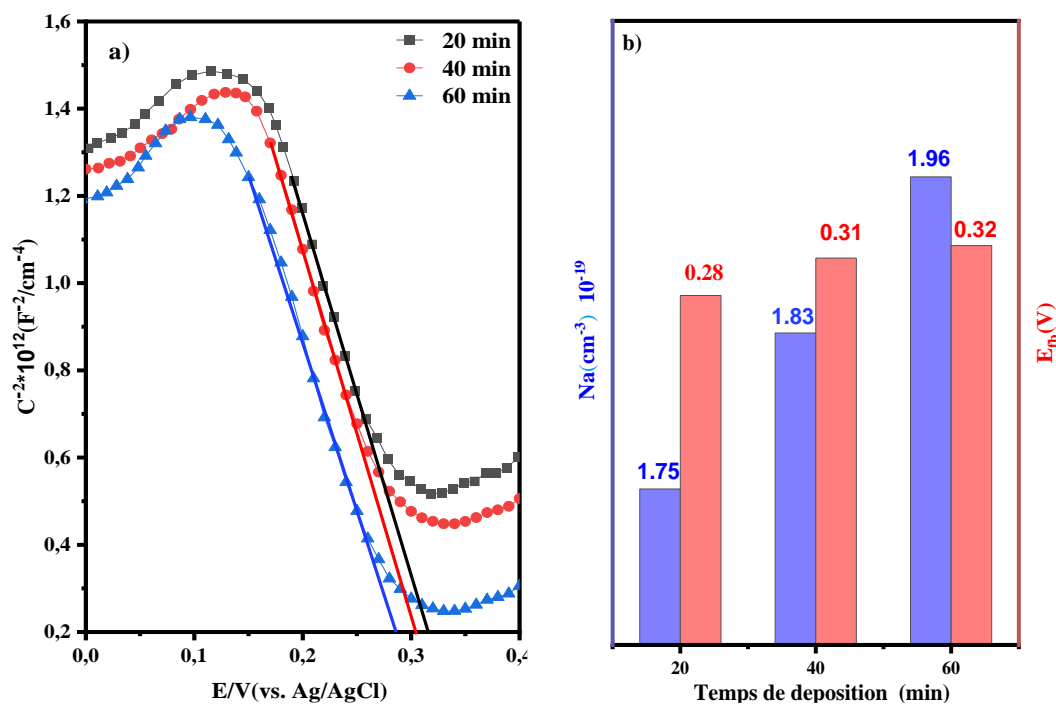
La Figure III.8a montre les tracés de Mott-Schottky de couches minces de  $Cu_2O$  déposées à différents moments dans une solution alcaline de sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ) 0.1 M à une fréquence de 100 Hz. Une pente négative est observée dans chaque tracé, indiquant un semi-conducteur de type p [14], [15]. De plus, dans la Figure III.8, la densité de porteurs et le potentiel de bande plate ( $E_{fb}$ ) de tous les dépôts ont été estimés à partir de la pente ( $2/(q\epsilon_0\epsilon_s N_A)$ ) et du point de coupure à  $C = 0$ , respectivement.

Dans la figure suivante, les densités de porteurs (densités d'accepteurs) pour cette couche mince sont de  $1.75 \cdot 10^{19}$ ,  $1.83 \cdot 10^{19}$  et  $1.86 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour chacun temps de déposition 20, 40 et 60 min, respectivement. Bien que ces valeurs soient élevées pour un semi-conducteur typique, elles sont en accord avec les mesures publiées précédemment de couches de  $Cu_2O$  élaborées en utilisant différentes techniques[14]. Les échantillons obtenus à 20, 40 et 60 min se sont avérés avoir des potentiels de bande plate ( $V_{fb}$ ) de 0.28, 0.31 et 0.32 V par rapport à Ag/AgCl, respectivement (Figure III.8b).

La densité des porteurs constitue un facteur crucial qui impacte l'efficacité des catalyseurs dans la réaction de d'évolution d'hydrogène (REH). Une densité élevée de porteurs de charge sur la surface du catalyseur (les dépôts de l'oxyde de cuivre) peut stimuler la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH), en aidant à acheminer les électrons vers les sites réactifs. Cela pourrait améliorer l'efficacité catalytique de cette réaction[16]. L'échantillon soumis à un dépôt pendant 60 minutes affichait la plus forte densité de porteurs de charge

## Chapitre III: Résultats et discussion

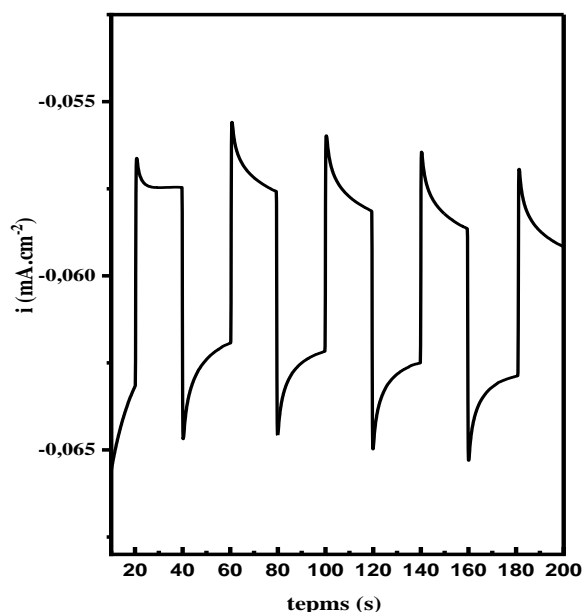
parmi tous les échantillons analysés; par conséquent, il présentait la meilleure dynamique pour la réaction d'évolution d'hydrogène[17].



*Figure III.8:a) Diagramme de Mott-Scottky, b) Histogramme de la densité de porteur charge et du potentiel de bande plate de films  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$  déposés par électrochimie, a) 20 min, b) 40 min etc) 60 min par rapport à Ag/AgCl.*

### b) photo-courant

L'analyse photo-électrochimique a été effectuée afin d'explorer le mode de conduction de l'oxyde de cuivre. Les données présentées dans la Figure III.9 ont révélé que ce film produit un courant photo-cathodique, typique d'un semi-conducteur de type p pour le dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



*Figure III.9: Chronoamperométrie à -0.5V/ ECS des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  électrodéposées sur FTO, dans une solution de 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .*

### III.8 Effet de temps sur l'activité catalytique de $\text{Cu}_2\text{O}$ en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ pour la production d'hydrogène

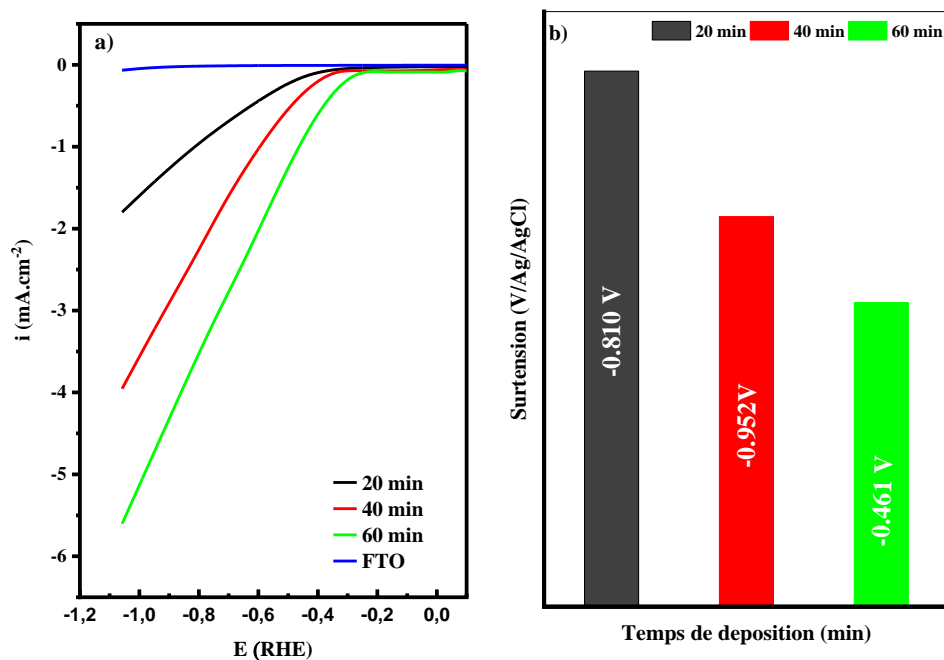
#### III.8.1 Voltamètre linéaire (LV)

Les Figures III.10a montrent l'activité électrocatalytique des nanostructures d'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) obtenues à trois différents temps de déposition. Les mesures du potentiel de balayage linéaire (LSV) ont montré que l'électrode de travail présentait une faible activité catalytique pour les deux dépôts de l'oxyde de cuivre élaborés à deux temps de déposition 20 min et 40 min. Après 40 minutes, les films minces d'oxyde de cuivre ont montré une activité catalytique plus forte pour un temps de 60 min. Cependant, l'activité électrocatalytique de l'oxyde de cuivre a augmenté au fil du temps.

Pour obtenir une densité de courant de  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$ , les films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  élaborés à différents temps de 20, 40 et 60 min nécessitaient des surtensions de -0.81, -0.59 et -0.46V/Ag/AgCl, respectivement. La Figure III.10b représente les Voltamogrammes linéaires (VL) des dépôts de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à différents temps avec une vitesse de balayage de 5 mV/s. Ce résultat est cohérent avec les résultats d'autres études publiées [18].

$$\eta = E(\text{ERH}) - 0 \quad \text{III. 6}$$

Où  $\eta$  est la surtension,  $E$  est la tension déterminée à l'aide de l'électrode et  $E_{(\text{RHE})}$  est le potentiel normal de l'électrode à hydrogène rotative (RHE).



**Figure III.10:** a) Voltammogrammes linéaires (VL) et b) histogramme des dépôts de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de différents temps à une vitesse de balayage de 5 mV/s.

### III.8.2 Courbes de Tafel

La formule suivante peut être utilisée pour expliquer les parties linéaires des tracés LSV et examiner la cinétique catalytique de différentes électrodes [18].

$$\eta = \alpha + b \log j \quad \text{III. 7}$$

Où  $b$  et  $a$  déterminent individuellement la pente de Tafel et l'arrêt cathodique, et  $\eta$  et  $j$  sont la densité de surtension et le courant associés à la densité de courant d'échange.

La Figure III.11a montre les pentes de Tafel des films minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  fabriqués à 20, 40 et 60 min, elles sont respectivement de 269, 186 et 161 mV dec<sup>-1</sup>, respectivement. Ces constatations concordent avec les conclusions de plusieurs recherches [19].

L'oxyde de cuivre synthétisé pendant 60 minutes présente la pente de Tafel la plus courte et la densité de courant d'échange la plus élevée parmi tous les films d'oxyde de cuivre, ainsi qu'une faible surtension, indiquant qu'il présente la meilleure cinétique HER. [20].

L'historgramme de courbes de Tafel (Figure III.11a) montre bien que les paramètres cinétiques électrochimiques (pente de Tafel) diminuent progressivement en fonction de l'augmentation du temps de déposition des couches minces de l'oxyde de cuivre.

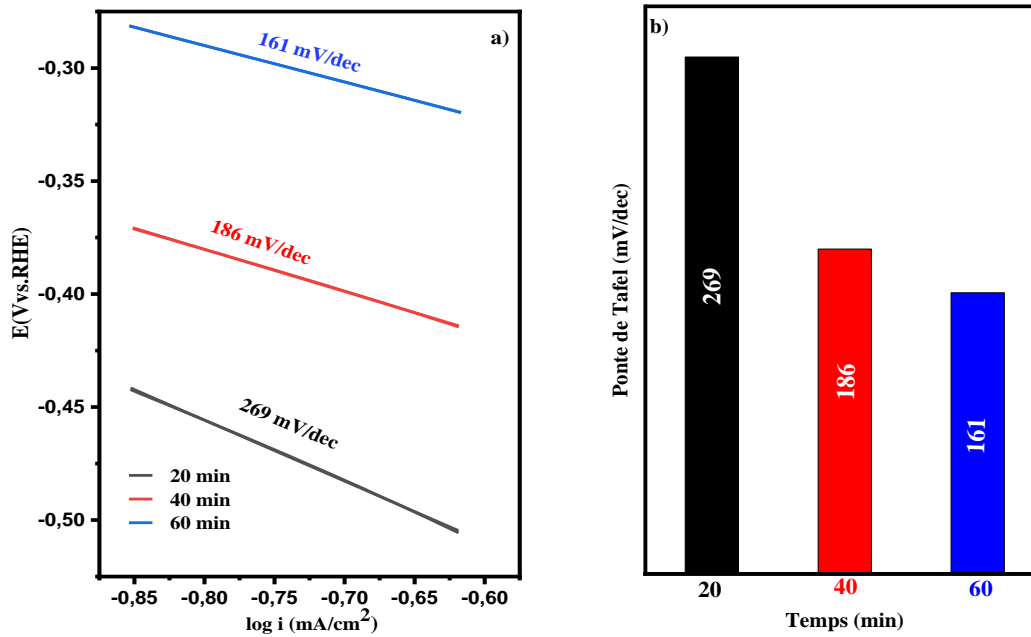
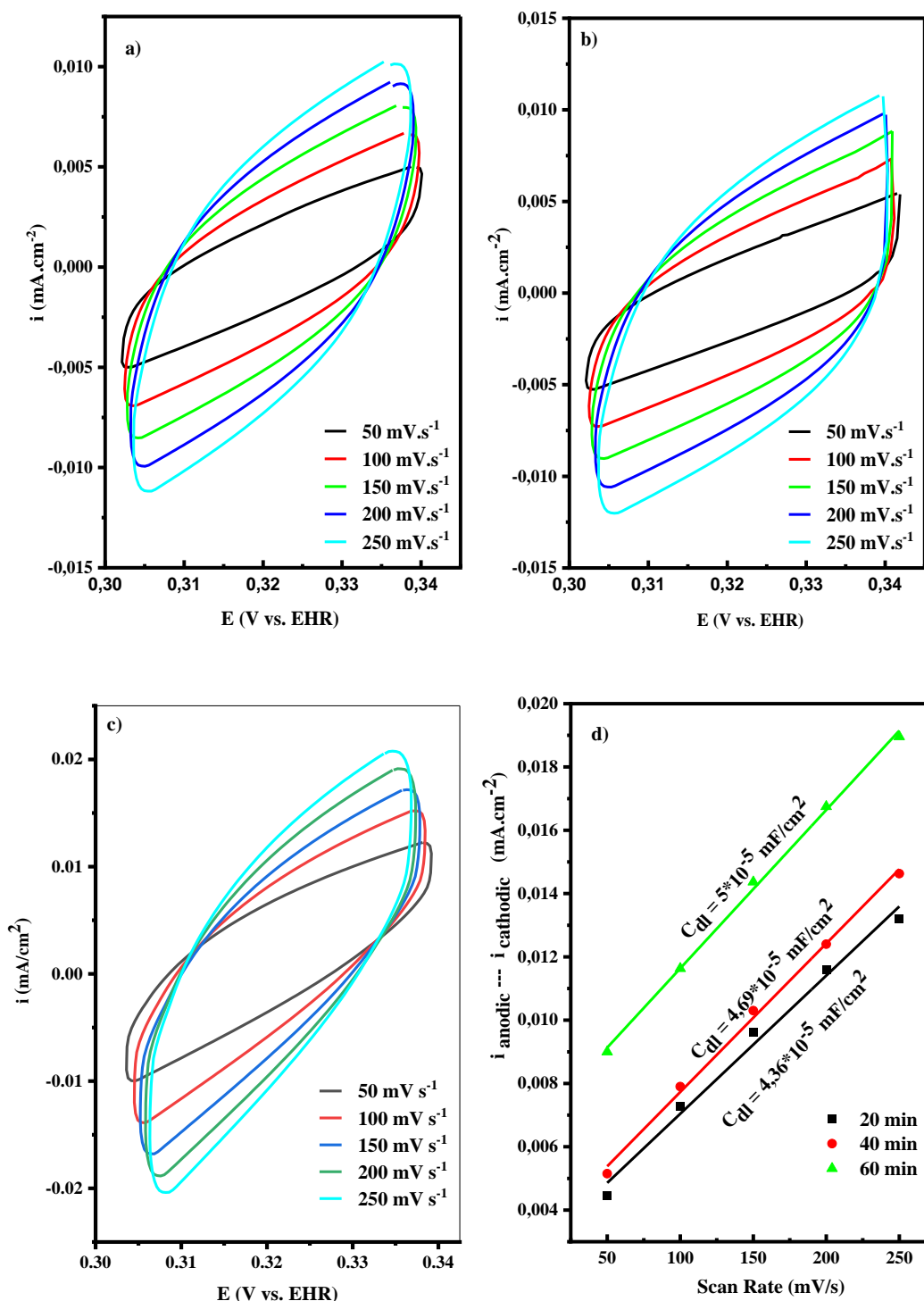


Figure III.11: Les pentes de Tafel des dépôts de  $\text{Cu}_2\text{O}$  élaborés à différentes temps.

### III.8.3 Voltammétrie cyclique (VC)

Les voltammères cycliques enregistrés pour différentes vitesses de balayage (Figure III.12) présentent une zone purement capacitive quelle que soit le dépôt du film. Le courant capacitif étant proportionnel à la surface électrochimique active, il est important de déterminer le coefficient de rugosité des films minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur FTO par voie électrochimique.



**Figure III.12:** Voltammogrammes enregistrés pour les films minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposés à a) 20 min, b) 40 min, c) 40 min par rapport à Ag/AgCl à différentes vitesses de balayage dans la région de charge à double couche. d) Relation linéaire entre la vitesse de balayage et  $i_{\text{anodique}} - i_{\text{cathodique}}$  obtenue à partir d'un seul cycle CV à chaque vitesse de balayage.

Les Figures 12a à 12c montrent les courbes de potentiel cyclique des électrodes de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$  à différents instants. À une vitesse de balayage imposé, l'échantillon de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à 60 min présente un courant d'échange beaucoup plus important que les deux autres échantillons

## Chapitre III: Résultats et discussion

---

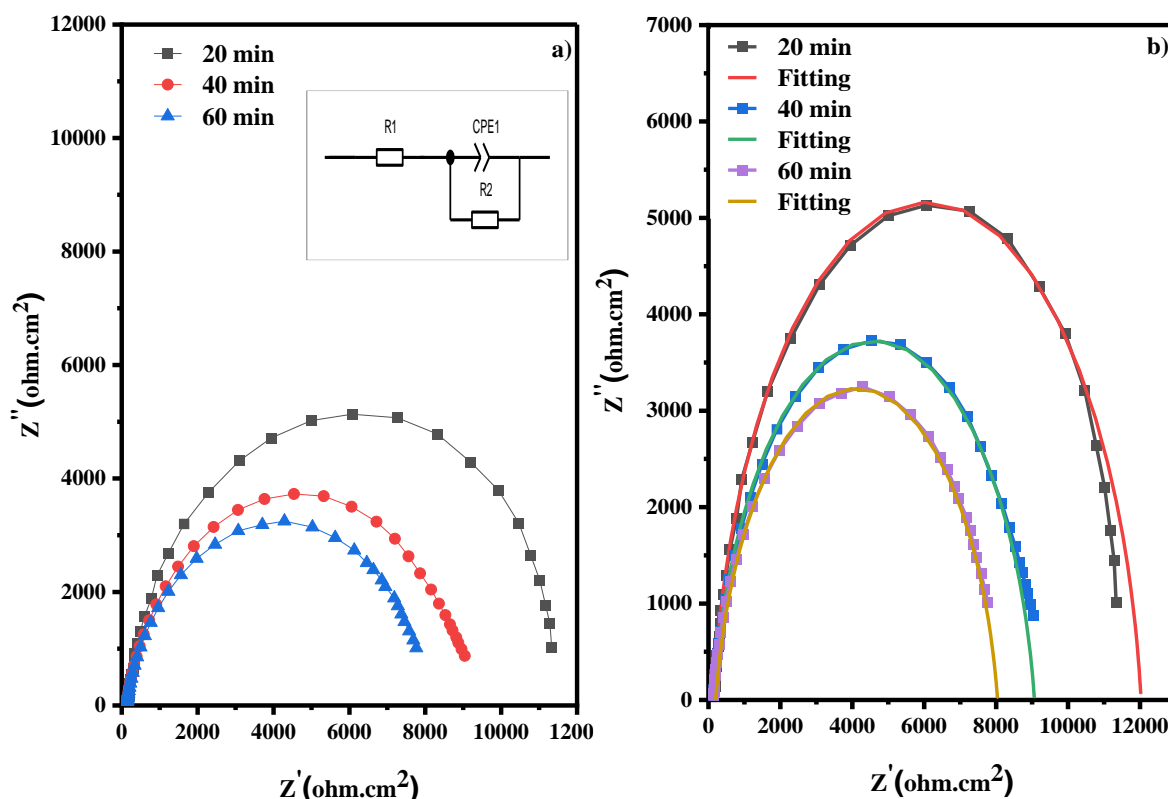
de Cu<sub>2</sub>O/FTO élaboré pour les deux de temps de dépositions (20 et 40min). La Figure 10d montre que les valeurs C<sub>dl</sub> de Cu<sub>2</sub>O/FTO aux temps 20, 40 et 60 min sont  $4.36 \times 10^{-5}$ ,  $4.69 \times 10^{-5}$  et  $5 \times 10^{-5}$  F.cm<sup>2</sup>, respectivement.

Dans les tests de dissociation électrochimique de l'eau, le facteur de rugosité de surface de l'électrode (RF) a été utilisé pour mesurer la surface électrochimique active (ECSA). Les valeurs Rf et ECSA pour Cu<sub>2</sub>O/FTO à des temps de déposition de 20, 40 et 60 min pour un potentiel -0.5 Ag/AgCl étaient 0.72, 0.78 et 0.83 cm<sup>-2</sup>, respectivement. Les dépôts obtenus à 60 min avaient la valeur RF la plus élevée parmi tous les couches élaborés, indiquant que l'ECSA la plus élevée/la plus petite résistance de transfert de charge (R<sub>ct</sub>), la plus grande capacité de double couche (C<sub>dl</sub>), et l'ECSA pour Cu<sub>2</sub>O a été trouvée à 60 min, comme le montrent les résultats précédents[21]. Ces résultats confirment que Cu<sub>2</sub>O à des temps appliqués typiques de 60 min ont une activités catalytique élevée avec la réaction de dégagement d'hydrogène (HER)[22].

### III.8.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée pour mener plusieurs études approfondies sur la cinétique des électrodes de Cu<sub>2</sub>O/FTO. La Figure 13a et 13b présentent les courbes de Nyquist de l'oxyde de cuivre (Cu<sub>2</sub>O) à trois temps semi-circulaires différents, qui correspondent bien à un cercle correspondant constitué de la résistance série (R<sub>s</sub>), de l'élément constant de phase (CPE) et de la résistance de transfert de charge (R<sub>ct</sub>). La Figure III.13 montre que le rayon du cercle augmente avec la diminution du temps. Cela signifie que la résistance de transfert de charge (R<sub>ct</sub>) reliant l'électrolyte et l'électrode également [20]. La couche de Cu<sub>2</sub>O déposée pendant 60 min présente la plus faible résistance de transfert de charge (R<sub>ct</sub>) avec une grande capacité. La valeur C<sub>dl</sub> la plus élevée indique l'activité électrocatalytique la plus élevée parmi les électrodes testés[23]. Les deux principales variables pouvant affecter les performances électrocatalytiques d'une électrode sont la conductivité et la surface active électrochimique (ECAS)[24].

## Chapitre III: Résultats et discussion



**Figure III.13:** Specters EIS de films minces d'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) déposés à trois temps: 20, 40 et 60 min à une surtension de 100 mV par rapport à Ag/AgCl dans 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Tableau III.2:** Valeurs ajustées pour les éléments du circuit équivalent.

Temps (min)	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{dl} \cdot 10^{-5}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
20	198	11960	02.02
40	200	9870	03.50
60	201	7900	07.03

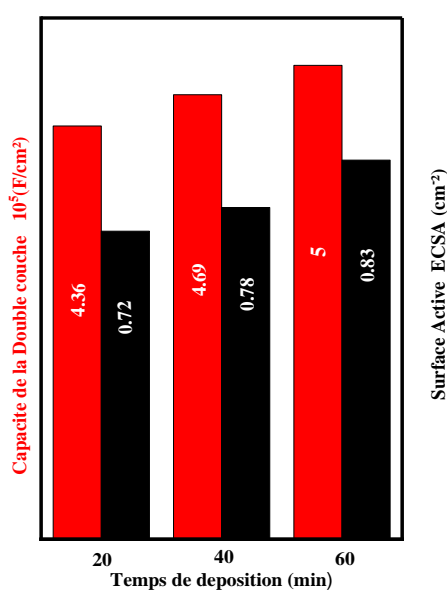
Le Tableau III.2 montre que la résistance électrolytique de la solution ( $R_s$ ) était presque stable tout au long du temps de dépôt, avec des valeurs allant de 201  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  à 1958  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Avec l'augmentation des temps de dépôt des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , une diminution significative de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) s'est produite, de 11960  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  à 7900  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , ainsi qu'une augmentation de capacité de double couche ( $C_{dl}$ ). Ce phénomène peut s'expliquer par le transfert de charge rapide vers une électrode semi-conductrice de type  $\text{Cu}_2\text{O}$  et la forte concentration d'électrons à l'interface, résultant de temps de dépôt longs ou d'une épaisseur de film accrue[25]. Ceci était associé à la croissance des grains et à la réduction des joints de grains.  $R_{ct}$  est lié aux mécanismes de transfert d'électrons, y compris l'interaction

## Chapitre III: Résultats et discussion

entre les trous et les électrons dans le semi-conducteur  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Par conséquent, un faible  $R_{ct}$  conduit pour des applications de photodégradation [26].

$$C_{dl} = \left[ \frac{CPE(T)}{(R_s^{-1} + R_c^{-1})^{(1-CPE(P))}} \right]^{(1/CPE(P))} \quad \text{III. 5}$$

Où  $C_{dl}$  est la capacité de la double couche.  $CPE(T)$  est le terme de l'élément de phase constante (CPE) dans le circuit de Randles.  $CPE(P)$  est l'exposant du CPE dans le circuit de Randles.  $R_c$  est la résistance de transfert de charge.  $R_s$  est la résistance de la solution électrolytique.



**Figure III.14:** Histogramme de surfaces actives électrochimiques (ECSA) et la capacité de la double électrochimique ( $C_{dl}$ ) de différents temps.

Histogramme de surfaces actives électrochimiques (ECSA) et la capacité de la double ( $C_{dl}$ ) pour les différents temps (Figure III.14) montre bien que les paramètres cinétiques électrochimiques ( $C_{dl}$  et ECSA) augmentent progressivement en fonction de l'augmentation du temps de dépôt des couches minces de l'oxyde de cuivre sur FTO.

### Références bibliographiques

- [1] S. Joseph and P. Vishnu Kamath, “Synthesis of different polymorphic modifications of calcium oxalate by electrodeposition,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, no. 8, pp. 1481–1486, 2010, doi: 10.1007/s10008-009-0976-1.
- [2] L. S. Wang *et al.*, “EELS plasmon studies of silver/carbon core/shell nanocables prepared by simple arc discharge,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 87, no. 1, pp. 1–6, 2007, doi: 10.1007/s00339-006-3859-7.
- [3] F. Hu, K. C. Chan, and T. M. Yue, “Morphology and growth of electrodeposited cuprous oxide under different values of direct current density,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 1, pp. 120–125, 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.07.010.
- [4] S. Laidoudi *et al.*, “Non-enzymatic glucose detection based on cuprous oxide thin film synthesized via electrochemical deposition,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 127, no. 3, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1007/s00339-021-04299-x.
- [5] R. D. Prabu, S. Valanarasu, I. Kulandaisamy, V. Ganesh, M. Shkir, and A. Kathalingam, “Studies on copper oxide thin films prepared by simple nebulizer spray technique,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 9, pp. 6754–6762, 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6371-2.
- [6] D. Mohra, M. Benhaliliba, M. Serin, M. R. Khelladi, H. Lahmar, and A. Azizi, “The investigation of electrodeposited Cu<sub>2</sub>O/ITO layers by chronocoulometry process: Effect of electrical potential,” *J. Semicond.*, vol. 37, no. 10, 2016, doi: 10.1088/1674-4926/37/10/103001.
- [7] Y. Zhou and J. A. Switzer, “Electrochemical deposition and microstructure of copper (I) oxide films,” *Scr. Mater.*, vol. 38, no. 11, pp. 1731–1738, 1998, doi: 10.1016/S1359-6462(98)00091-8.
- [8] T. Mahalingam, V. Dhanasekaran, K. Sundaram, A. Kathalingam, and J. K. Rhee, “Characterization of electroplated ZnTe coatings,” *Ionics (Kiel)*, vol. 18, no. 3, pp. 299–306, 2012, doi: 10.1007/s11581-011-0623-6.
- [9] M. A. Ramirez-Ubillus, A. Wang, S. Zou, K. Y. Chumbimuni-Torres, and L. Zhai, “Morphological Effect on the Surface Activity and Hydrogen Evolution Catalytic

## Chapitre III: Résultats et discussion

---

- Performance of Cu<sub>2</sub>O and Cu<sub>2</sub>O/rGO Composites,” *J. Compos. Sci.*, vol. 7, no. 9, pp. 1–24, 2023, doi: 10.3390/jcs7090403.
- [10] V. J. Fulari *et al.*, “Synthesis and Characterization of Copper doped Cadmium Sulphide Thin Films by Electrodeposition Method References:,” *J. Shivaji Univ. (Science Technol.)*, vol. 41, no. 41, pp. 2014–2015, 2015, [Online]. Available: chrome-extension://oemmnadbldboiebfnladdacbfmadadm/https://www.researchgate.net/profile/Umesh-Chougale/publication/338793171\_Synthesis\_and\_Characterization\_of\_Copper\_doped\_Cadmium\_Sulphide\_Thin\_Films\_by\_Electrodeposition\_Method/links/5e2ada4b92851c3aadd5
- [11] S. Yadav and M. Purkait, “Electrochemical Studies for CO<sub>2</sub> Reduction Using Synthesized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Anode) and Cu<sub>2</sub>O (Cathode) as Electrocatalysts,” *Energy & Fuels*, vol. 29, p. 151001110202005, Oct. 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b01656.
- [12] A. Ait Hssi *et al.*, “Optical and dielectric properties of electrochemically deposited p-Cu<sub>2</sub>O films,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 1, p. 16424, 2020.
- [13] F. Z. Nouasria *et al.*, “In-depth study of chemically electrodeposited cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) thin films on ITO glass,” *Plasmonics*, pp. 1–11, 2024.
- [14] F. Cardon and W. P. Gomes, “On the determination of the flat-band potential of a semiconductor in contact with a metal or an electrolyte from the Mott-Schottky plot,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 4, 1978, doi: 10.1088/0022-3727/11/4/003.
- [15] M. Ning *et al.*, “Boosting efficient alkaline fresh water and seawater electrolysis via electrochemical reconstruction,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, no. 9, pp. 3945–3957, 2022, doi: 10.1039/d2ee01094a.
- [16] S. K. Baek, J. S. Kim, Y. B. Kim, J. H. Yoon, H. B. R. Lee, and H. K. Cho, “Dual Role of Sb-Incorporated Buffer Layers for High Efficiency Cuprous Oxide Photocathodic Performance: Remarkably Enhanced Crystallinity and Effective Hole Transport,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 9, pp. 8213–8221, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b01889.
- [17] C. Yu and X. Zhang, “Synthesis of a Cu<sub>2</sub>O/Carbon Film/NiCoB-Graphene Oxide Heterostructure as Photocathode for Photoelectrochemical Water Splitting,”

## Chapitre III: Résultats et discussion

---

- ChemElectroChem*, vol. 6, no. 7, pp. 2004–2012, 2019, doi: 10.1002/celec.201801701.
- [18] C. Tang *et al.*, “Scalable synthesis of heterostructure molybdenum and nickel sulfides nanosheets for efficient hydrogen generation in alkaline electrolyte,” *Catal. Today*, vol. 316, no. 2010, pp. 171–176, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2018.03.010.
- [19] M. Wang, X. Cheng, and Y. Ni, “Simple vapor-solid-reaction route for porous Cu<sub>2</sub>O nanorods with good HER catalytic activity,” *Dalt. Trans.*, vol. 48, no. 3, pp. 823–832, 2019, doi: 10.1039/c8dt03572e.
- [20] F. Yuan, X. Cheng, M. Wang, and Y. Ni, “Controlled synthesis of tubular ferrite MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Ni) microstructures with efficiently electrocatalytic activity for water splitting,” *Electrochim. Acta*, vol. 324, p. 134883, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.134883.
- [21] A. Tahira, Z. H. Ibupoto, M. Willander, and O. Nur, “Advanced Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–CuO nano-composite based electrocatalyst for efficient hydrogen evolution reaction in alkaline media,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 48, pp. 26148–26157, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.120.
- [22] R. Solmaz and G. Kardaş, “Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 14, pp. 3726–3734, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.01.064.
- [23] M. A. Hossain *et al.*, “Controlled growth of Cu<sub>2</sub>O thin films by electrodeposition approach,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 63, no. February, pp. 203–211, 2017, doi: 10.1016/j.mssp.2017.02.012.
- [24] X. Wang, W. Li, D. Xiong, and L. Liu, “Fast fabrication of self-supported porous nickel phosphide foam for efficient, durable oxygen evolution and overall water splitting,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 15, pp. 5639–5646, 2016, doi: 10.1039/c5ta10317g.
- [25] A. Attia, M. Zikalova, L. Pospisil, and L. Kavan, “Electrochemical impedance spectroscopy of mesoporous Al-stabilized TiO<sub>2</sub> (anatase) in aprotic medium,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 11, no. 9, pp. 1163–1169, 2007, doi: 10.1007/s10008-006-0256-2.

## Chapitre III: Résultats et discussion

---

- [26] A. R. C. Bredar, A. L. Chown, A. R. Burton, and B. H. Farnum, “Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 66–98, 2020, doi: 10.1021/acsaem.9b01965.

# **Conclusion**

# Conclusion

---

## Conclusion

Dans ce travail, des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont été élaborées par électrodéposition sur des substrats FTO, et l'effet du temps de dépôt sur leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et électrochimiques a été systématiquement étudié.

La voltamétrie cyclique (VC) indique la possibilité d'un co-dépôt de cuivre métallique et d'oxyde de cuivre par un croisement des deux courbes aller et retour en confirmant la formation d'une nouvelle phase sur l'électrode

La chronocoulométrie (CC) a montré qu'une augmentation de la quantité de matière en fonction de l'augmentation du temps de déposition.

Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) ont indiqué que les films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristallisaient dans une structure cubique avec une orientation favorable sur le plan (111), démontrant une structure et des dimensions de particules améliorées avec un temps de dépôt plus long.

L'analyse par MEB a révélé une évolution significative de la morphologie en fonction du temps de dépôt, passant de structures pyramidales à des grains sphériques plus denses, traduisant une amélioration de l'homogénéité de la surface.

L'analyse par FTIR a mis en évidence une bande intense entre  $500$  et  $600\text{ cm}^{-1}$ , confirmant la liaison  $\text{Cu-O}$ , ainsi que des bandes secondaires à  $3200\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{O-H}$ ) et  $1383\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C-O}$ ), témoignant de traces organiques résiduelles.

Les spectres UV-Vis ont montré une diminution progressive de la transmittance et de la bande interdite optique ( $E_g$ ) de  $2.55$  à  $2.14\text{ eV}$ , avec l'augmentation du temps de dépôt, en lien avec une meilleure cristallinité.

Les mesures effectuées par la technique de Mott-Schottky ont montré que les films présentent une conductivité de type p. et les mesures de photo-courant montrent que les films génèrent la caractéristique de cathode d'un semi-conducteur de type p pour notre matériau.

## Conclusion

---

L'analyse des courbes de Tafel a montré une amélioration de la cinétique RDH, avec des pentes décroissantes de 269 à 161 mV/dec en fonction de l'augmentation du temps. L'impédance électrochimique (EIS) a confirmé une chute de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) de 11960  $\Omega.cm^2$  à 7900  $\Omega.cm^2$ , ainsi qu'une augmentation de la capacité double couche ( $C_{dl}$ ) de  $4.36 \cdot 10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-5}$  mF/cm<sup>2</sup>, ainsi qu'une surface active électrochimique considérablement plus élevée (ECSA).

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du temps de dépôt sur les différentes propriétés de couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  produites sur un substrat FTO à partir d'un bain de sulfate. Ces couches ont été déposées à différents temps de dépôt (20, 40 et 60 minutes), à une température de dépôt de  $65^\circ\text{C}$ , à un potentiel de dépôt de  $-0,5 \text{ V/ECS}$  et à un  $\text{pH} = 12$ . La DRX a révélé une structure cubique pure avec un pic prononcé dans la direction (111). L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé une évolution morphologique vers des grains sphériques plus gros à 60 minutes. Les mesures de Mott-Schottky et la spectroscopie UV-visible ont montré que le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est de type p avec un gap optique variant entre 2.14 et 2.55 eV. Les courbes de Tafel ont révélé une pente de 161 mV/d, indiquant une meilleure cinétique électrochimique.

**Mots-clés:** Electrodeposition,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , EIS, FTIR, SEM, Mott-Schottky et RDH

## Abstract

In this work, we studied the effect of deposition time on the various properties of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films produced on an FTO substrate from a sulfate bath. These layers were deposited at different deposition times (20, 40, and 60 minutes) with a deposition temperature of  $65^\circ\text{C}$  at a deposition potential of  $-0.5 \text{ V/ECS}$  and  $\text{pH} = 12$ . XRD showed a pure cubic structure with a strong peak in the (111) direction. Scanning electron microscopy (SEM) analysis revealed a morphological evolution toward larger spherical grains at 60 minutes. Mott-Schottky measurements and UV-vis spectroscopy showed that  $\text{Cu}_2\text{O}$  is p-type with an optical gap varying between 2.14 and 2.55 eV. Tafel curves revealed a slope of 161 mV/dec, indicating better electrochemical kinetics.

**Keywords:** Electrodeposition,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , EIS, FTIR, SEM, Mott-Schottky, and RDH

## ملخص

في هذا العمل الحالي، درسنا تأثير وقت الترسيب على الخصائص المختلفة لأغشية أكسيد النحاس الرقيقة  $\text{Cu}_2\text{O}$  المنتجة على ركيزة FTO من حمام الكبريتات. حيث تم ترسيب هذه الطبقات في أوقات ترسيب مختلفة (20-60) دقيقة مع ضبط درجة حرارة الترسيب على  $65^\circ\text{C}$  درجة مئوية عند احتمال ترسيب  $-0.5 \text{ V/ECS}$  ودرجة الحموضة = 12. أظهرت حيود الأشعة السينية (XRD) بنية مكعبة نقية مع ذروة شديدة في اتجاه (111) كشف تحليل المجهر الإلكتروني الماسح عن تطور مورفولوجي نحو حبيبات كروية أكبر عند 60 دقيقة، أظهرت قياسات Mott-Schottky والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية أن  $\text{Cu}_2\text{O}$  من النوع p مع فجوة بصريّة تختلف بين (2.14-2.55) إلكترون فولت. كشفت منحنيات تافل عن ميل قدره 161 ميلي فولت/ديسيلاتر، مما يشير إلى حركية كهروكيميائية أفضل. الكلمات الفاتحة: الطلاء الكهربائي،  $\text{Cu}_2\text{O}$ ، EIS، FTIR، SEM، Mott-Schottky والتحليل الكهربائي للماء.