



Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : **Master**

Filière : Chimie
Option : Chimie des matériaux

THÈME :
**Elaboration des couches d'oxyde de cuivre pour une
application dans un capteur électrochimique**

Préparé par :
MAHDJOUR ASMA
BELMOUHOU SOFIA

Soutenu le : 01/07/2018

Devant le jury :

Président : A. Khaldi
Rapporteur 1 : M.R. Khelladi
Rapporteur 2 : S. Laidoudi
Examineur : D.E. Hamza

MAA Université M.E.B.E- Bordj Bou Arreridj
MCA Université M.E.B.E- Bordj Bou Arreridj
MRB Centre de Recherche en Technologies Industrielles- Alger
MCB Université Ferhat Abbas-Sétif 1

Remerciement

Je remercie tout d'abord le Bon DIEU « ALLAH » notre Créateur de m'avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de chimie, analytique, de L'Université Bourj Bou Arrerij sous la direction de Monsieur le Docteur M.R.Khelladi.

Mon grand respect et ma gratitude vont au premier lieu au M.R.Khelladi (MCA) le directeur de notre mémoire, et S.Laidoudi (MRB) la co-encadrante de notre mémoire, qui nous dirigés, soutenus, encouragés, et accompagnés durant tout le long de notre travail.

Nous remercions l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter a ce travail, et plus particulièrement, A. Khaldi (MAA), qui fais l'honneur de présider le jury de notre travail. Nous remercions également D.E. Hamza (MCB), d'avoir accepté de participer au jury et d'examiner notre travail.

Nous remercions tous nos enseignants : Pr.N.Chellali, M^{me}N.Kaderi, Dr.M.Boubatra, M^{elle}A.Saiad, S.Tabti, Pour les connaissances que nous ont fournies durant ces deux années.

Nous remercions Monsieur Ait Maamar Slimane, ingénieur au laboratoire de chimie analytique de L'Université de Borj Bou Arreridj, pour leur aide pratiquement au cours de ce travail.

Merci...

Dédicaces

« Louange à ALLAH, le seul et unique »

Je tiens à dédier ce modeste Travail à :

A Mes très chers parents 'Abd El Hakim Amer et Samia'

qui m'ont toujours encouragé

et soutenue durant les 18 années de mes études

et leurs sacrifices pour m'offrir un climat de travail agréable.

A Mes très chers frères : Khaled, Zakaria, Iyad.

À la mémoire de mes grands-parents 'Bouzid et Rabah'

et mon oncle 'Abd El Sellam' que dieu l'ait pitié

et l'ait créé dans son vaste paradis.

A Ma très chère tante : Fatema.

A Mon très cher oncle : Abd El Rahman.

A Toute la famille Mahdjoub.

A Mon cher Professeur : M.R. Khelladi.

A Mon cher Professeur : A. Khaldi.

A Toutes mes amies : Sabrina, Sarra, Ibtissem, Monira et khawla.

A tous ceux qui m'ont apporté leur aide dans la réalisation de ce mémoire.

A Moi-même.

ASMA MAHDJOUB

Listes des figures

Listes des figures :

Chapitre I :

Figure I. 1: Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère.

Figure I. 2: Représentation de la maille cristalline de Cu_2O .

Figure I. 3: Schéma de la structure d'une cellule solaire : a) Hétérojonction et b) Homojonction.

Figure I. 4 : Schéma représente le processus photo-catalytique hétérogène dans une particule de Cu_2O sous illumination.

Figure I.5: Principe d'un capteur

Figure I.6 : Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique.

Chapitre II :

Figure II.1 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de Cu_2O .

Figure II.2: Cellule électrochimique à trois électrodes.

Figure II 3 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques

Figure II.4 : Courbe chronoampérométrique typique.

Figure II.5: Principe d'un microscope à force atomique.

Figure II.6: Loi de Bragg donnant des directions où les interférences sont constructives.

Chapitre III :

Figure III. 1: Voltampérogramme du substrat d'ITO plongé dans l'électrolyte support ($0.05 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ et NaOH), $v_b = 20 \text{ mV/s}$ et $\text{pH} = 11$

Figure III.2 : a) Voltamogramme cyclique de Cu_2O électrodéposé par électrodéposition sur un substrat d'ITO dans un bain d'électrolyte alcalin

Figure III. 3: Chronoampérogramme obtenue durant l'électrodéposition de Cu_2O sur ITO à $-0,5\text{V/ECS}$.

Figure III.4: Images photographiques de nos couches de $\text{Cu}_2\text{O/ITO}$ synthétisée à différents temps de déposition.

Figure III.5 : Images AFM 2D et 3D des couches minces de Cu_2O déposées sur ITO à différents temps appliqués.

Listes des figures

Figure III.6: Evolution de la rugosité (RMS) des couches minces de Cu_2O en fonction du temps appliqué

Figure III.7: Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces de Cu_2O déposées sur ITO à différents temps.

Figure III.8: Voltamogramme cyclique de l'électrode de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ dans le tampon NaOH 0.1 M, en l'absence et en présence de 0.8 mM du glc. Vitesse de balayage $v_b=20$ mV/s.

Figure III.9: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur les électrodes : ITO nu et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ dans un 0,1 M de NaOH en présence 0.8 mM du Glc.

Figure III. 10: Courbes de voltammétrie cyclique tracées sur l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différentes vitesses de scan dans un électrolyte contenant 0.1 M de NaOH et 0.8 mM du Glc.

Figure III. 11: Variation de l'intensité du pic d'oxydation du glucose en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $v^{1/2}$.

Figure III. 12 : Variation de la réponse de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ suite à l'injection progressive de différentes concentrations du glucose dans un 0,1 M de NaOH .

Figure III. 13 : Courbe de calibration de la réponse du capteur déduite de la figure III.12.

Table des matières

Introduction	01
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. 1 Electrodeposition	03
I.1.1 Principes fondamentaux de l'électrodeposition	03
1) Le transfert de masse	04
2) Le transfert de charge	04
3) La cristallisation	04
I. 1. 2 Principe d'électrodeposition des oxydes métalliques	05
I. 2 Oxyde de cuivre (Cu₂O)	06
I. 2. 1 Propriétés du Cu₂O	06
I. 2. 1. 1 Propriétés structurales	06
I. 2. 1. 2 Propriétés physiques	06
I. 2. 1. 3 Propriétés optiques	07
I. 2. 1. 4 Propriétés électriques	08
I. 2. 2 Applications du Cu₂O	08
I. 2. 2. 1 Cellules photovoltaïques	08
I. 2. 2. 2 Applications photo-catalytiques	09
I. 2. 2. 3 Applications électrochimiques	10
I. 2. 2. 4 Capteurs	10
I. 3 Généralités sur les capteurs électrochimiques	10
I. 3. 1 Définition	10
I. 3. 2 Types des capteurs électrochimiques	11
I. 3. 2. 1 Capteurs potentiométriques	11
I. 3. 2. 2 Capteurs ampérométriques	12
I. 3. 2. 3 Capteurs impédimétriques	12
I. 3. 2. 4 Capteurs conductimétriques	12
Références bibliographique	14
Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux	
II. 1 Dispositifs électrochimiques	15
II.1.1 Cellule électrochimique	15
II.1.2 Les électrodes	15

II. 2 Préparation des substrats	16
II. 3 Bain d'électrodéposition	16
II.4 Techniques et dispositifs électrochimiques	17
II. 4. 1 Voltammétrie cyclique.....	17
II. 4. 2 Chronoampérométrie.....	18
II.5 Techniques de caractérisation	18
II.5.1. Caractérisation morphologique par la microscopie à force atomique (AFM).....	18
II.5.2 Diffraction de rayons X (DRX).....	19
Références bibliographique	21
Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions	
III. 1 Etude électrochimique	22
III. 1. 1. Comportement électrochimique du substrat en milieu alcalin.....	22
III. 1. 2 Electrodeposition de Cu ₂ O.....	23
III. 1. 3 Etude par la chronoampérométrie.....	24
III.1. 4 Effet du temps de déposition.....	25
III.2 Caractérisation des couches minces de Cu₂O	25
III. 2 .1 Caractérisation morphologique par AFM.....	25
III. 2. 2 Caractérisation structurale par DRX.....	28
III. 3 Réponse électrochimique de l'électrode Cu₂O/ITO en présence du glucose (Glc)	30
III. 4 Influence de la vitesse de balayage	32
III. 5 Réponse du capteur Cu₂O/ ITO et courbe de calibration	34
Références bibliographiques	36
Conclusion	37
Résumé	

Introduction

Introduction

De nos jours, la détection ainsi que l'évaluation de l'activité d'une espèce chimique ou biochimique, présente en faibles concentrations dans des milieux biologiques ou dans l'environnement, connaît un intérêt grandissant en raison de la demande croissante du diagnostic médical, aussi du nombre considérable de dérivés organiques et de composés actifs provenant de nombreux secteurs industriels comme l'agro-alimentaire (colorants, conservateurs...), les industries chimiques (réactifs, solvants, mélanges...) et pharmaceutiques (médicaments de synthèse).

La détermination sélective et précise de telles substances nécessite de disposer de moyens d'analyse très performants, tels que les chromatographes et les divers spectromètres. Malheureusement, ces équipements sont sujets à certaines limitations, ils sont en effet complexes, coûteux, volumineux, et parfois difficile à mettre en œuvre. Une des alternatives les plus prometteuses consiste à développer des dispositifs simples et miniaturisés possédant des caractéristiques équivalentes en termes de fiabilité, sélectivité, rapidité et à un moindre coût. C'est ainsi que différents types de capteurs ont vu le jour et sont de plus en plus demandés à l'exemple des capteurs électrochimiques mettant directement en jeu un processus d'électrochimique.

De nombreuses de recherche portent actuellement sur le développement de nouveaux capteurs électrochimiques à base des oxydes métalliques ayant de propriétés électro-analytiques mieux adaptées et mieux ciblées, à savoir une grande activité catalytique, une réactivité électrochimique en solution, une grande capacité de transfert de charge, et une stabilité chimique et électrochimique dans un large domaine de potentiel.

Ce travail est une contribution au développement de nouveaux matériaux fonctionnels appliqués à l'électrochimie analytique. Il s'agit de développer de nouvelles électrodes modifiées ayant de grandes performances analytiques par dépôt de couches minces électroactives à base d'oxyde métallique de cuivre Cu_2O déposées sur un substrat semi-conducteur d'ITO. La caractérisation des matériaux ainsi élaborés a pour objectif d'envisager leur utilisation comme capteurs électrochimiques dédiés à la détection de différentes substances d'intérêt pharmaceutique ou biomédical, telles que le glucose.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique mettant en évidence l'électrodéposition et une attention particulière réservée à l'oxyde de cuivre, ses propriétés, sa formation et ses applications et surtout leur application comme un capteur électrochimique.

Dans le second chapitre, nous présentons les protocoles opératoires et les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés durant ce travail, ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvre.

Introduction

Dans le troisième chapitre, nous décrivons la préparation et la caractérisation d'électrodes modifiées à base de films minces de Cu_2O déposés par voie électrochimique sur un substrat d'ITO en vue de la détection voltammétrique du glucose. Afin d'optimiser la réponse du capteur, nous avons envisagé d'étudier l'influence de certains paramètres, tels que la morphologie et la structure du film de Cu_2O . Par conséquent, nous avons préparé différents films en variant la durée de déposition de Cu_2O dans un bain sulfaté. Les films élaborés sont examinés en utilisant la microscopie à force atomique et la diffraction des rayons X.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus dans ce travail.

Chapitre I

Ce chapitre présente les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence l'électrodéposition et une attention particulière réservée aux-oxyde de cuivre, ses propriétés, sa formation et ses applications et surtout leur application comme un capteur électrochimique.

I. 1 Electrodeposition

L'électrodéposition de couches minces est une alternative au procédé de dépôt sous vide, comme la pulvérisation cathodique, dépôt par plasma, ou par dépôt chimique en phase vapeur. Ses principaux avantages sont, la déposition peut avoir lieu à température ambiante et à pression d'atmosphère et des propriétés de couches minces peuvent être contrôlées par un choix judicieux des paramètres d'électrodéposition.

I. 1. 1 Principes fondamentaux de l'électrodéposition

La déposition électrochimique des métaux comporte la réduction des ions métalliques à partir des électrolytes aqueux, organiques et des sels fondus. La réduction des ions métalliques dans des solutions aqueuses est représentée comme suite :



L'équilibre électrochimique de cette réaction est défini par un potentiel équilibre $E_{équilibre}$ donné par la relation de Nernst [1]:

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

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'électrons 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 parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Le métal s'oxyde lorsqu'il est porté à un potentiel supérieur à $E_{équilibre}$ et inversement une réaction de réduction se produit lorsqu'il est porté à un potentiel inférieur à $E_{équilibre}$.

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe composé d'une succession d'étapes élémentaires en série. C'est ce que montre la figure I.1.

1) Le transfert de masse : le transport de matière se fait à travers l'électrolyte vers la double couche de l'électrode, sous l'action associée de trois effets:

- ✓ 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.

2) Le transfert de charge: le transfert de charge se fait à partir de la double couche électrique vers la surface de l'électrode. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :

- ✓ Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
- ✓ Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvatation.
- ✓ Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

3) La cristallisation : Le processus de cristallisation se produit sur la surface de l'électrode en trois étapes :

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

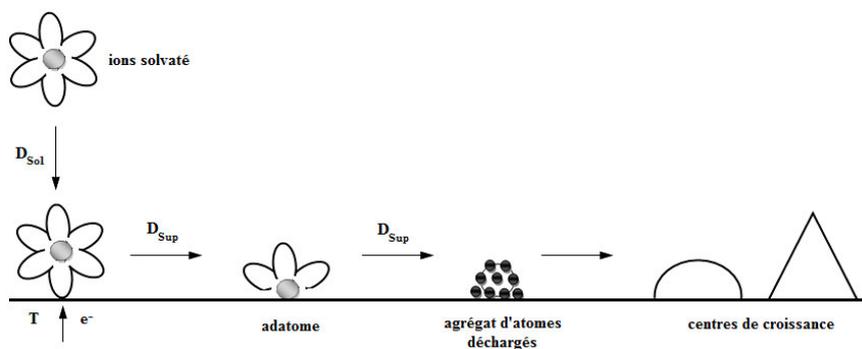
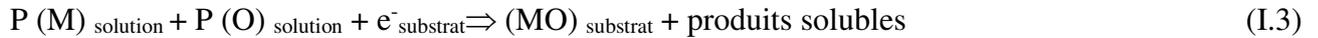


Figure I. 1: Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrodeétranger.

I. 1. 2 Principe d'électrodéposition des oxydes métalliques

Le mécanisme de l'électrodéposition d'un oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par électrodéposition cathodique peut être donnée comme suit [2] :



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

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

✓ **Premier cas** : le précurseur du couple oxydo-réducteur est l'espèce du métal, comme c'est illustré dans la réaction suivante :



La préparation cathodique de Cu_2O , un semi-conducteur de type-p, à partir de Cu^{2+} est un exemple de cette méthodologie [3].

Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe LM (L : ligand) :



Généralement L est un peroxyde et LM est le peroxyde de l'espèce. L'électrosynthèse de WO_3 , IrO_2 et MoO_3 est un exemple dans cette catégorie.

✓ **Deuxième cas**: le précurseur redox est le précurseur de l'oxygène (noté AO). Plusieurs précurseurs ont été utilisés tels que O_2 [4], NO_3^- [5] et H_2O_2 [6] :



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



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

I. 2 Oxyde de cuivre (Cu_2O)

I. 2. 1 Propriétés du Cu_2O

I. 2. 1. 1 Propriétés structurales

L'oxyde de cuivre Cu_2O se cristallise dans un réseau de Bravais cubique, son groupe d'espace est $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ avec un paramètre de maille de 4.2696 \AA . Comme on peut le voir sur la figure 1, sa maille élémentaire contient six atomes, les quatre atomes de cuivre sont disposés dans le centre du réseau cubique, les deux atomes d'oxygène sont sur des sites tétraédriques formant un sous-réseau cubique centré. En conséquence, les atomes d'oxygène sont en coordination d'ordre quatre avec les atomes de cuivre les plus proches et les atomes de cuivre sont linéairement coordonnés avec les deux atomes d'oxygène qui sont les plus proches voisins, qui rend la stœchiométrie 2:1.

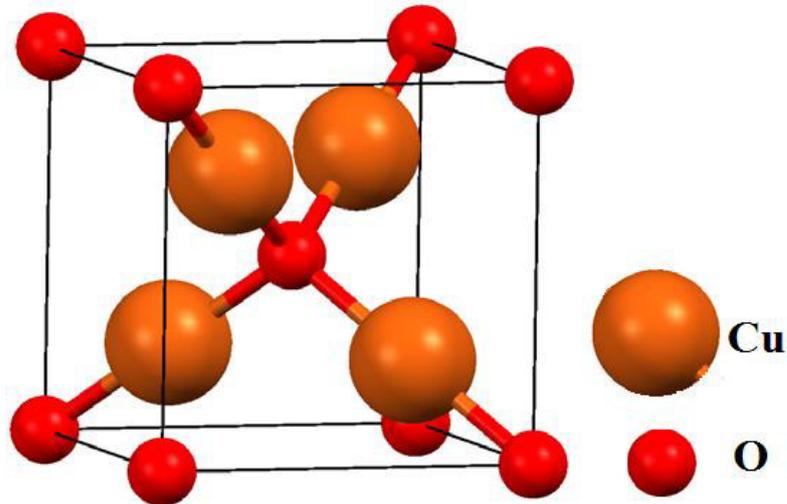


Figure I. 2: Représentation de la maille cristalline de Cu_2O .

I. 2. 1. 2 Propriétés physiques

À l'état naturel, Cu_2O constitue la cuprite avec une couleur rouge-brun. La variété jaune est peut être hydratée. Un autre avantage du Cu_2O est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. Ses propriétés physiques et cristallographiques sont résumées dans le tableau 1

Propriété	Valeur
Formule	Cu ₂ O
Groupe d'espace	Pn $\bar{3}$ m
Structure cristalline	Cubique
Paramètre de maille	a= 4,2696 Å
Z	2
Masse molaire	143,09 g.mol ⁻¹
Densité volumique	5.749 - 6.140 g.cm ⁻³
Température de fusion	1232 °C
Température d'ébullition	1800 °C
Largeur de bande interdite	2,137 eV
Apparence	Solide rouge-brun

Tableau 1: Propriétés physiques et cristallographiques de l'oxyde cuivre [7].

I. 2. 1. 3 Propriétés optiques

Le Cu₂O possède des propriétés semi-conductrices de type p connues depuis l'année 1917 grâce aux travaux de Kennard et al. [8]. Sa large bande interdite de 2.137 eV fait qu'en couche mince, il laisse passer la lumière de longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine du jaune). Mentionnons toutefois qu'en couches minces, la bande interdite peut varier par rapport à cette valeur qui concerne l'oxyde massif et pur. De plus, pour les couches minces c'est bien souvent le gap optique qui est considéré et non la bande interdite. La lumière d'une longueur d'onde inférieure à 580 nm est partiellement ou totalement absorbée, le rayonnement vert est partiellement transmis alors que le rayonnement bleu est absorbé. Il en résulte que les couches minces de Cu₂O apparaissent jaune transparent à l'œil nu. Cette transparence partielle à la lumière visible avec ses propriétés semi-conductrices, fait de l'oxyde cuivreux un bon candidat comme oxyde transparent conducteur de type p. En tant que tel, il fait l'objet d'une activité de recherche significative. Les applications visées sont principalement le photovoltaïque et l'électronique transparente, avec soit le développement de transistors soit la réalisation de jonctions p-n transparentes permettant à leur tour d'obtenir des diodes transparentes.

I. 2. 1. 4 Propriétés électriques

La conductivité électrique et la densité des trous des films de Cu_2O de type-p varient avec la densité des sites vacants de cuivre, qui acte comme des accepteurs superficiels. Young et al. [9] ont étudié l'effet de la température sur la conductivité électrique des films de Cu_2O , ils ont montré que la conductivité augmente en fonction de la température, due à l'augmentation de la concentration des trous dans le Cu_2O . À part la température, les propriétés électriques du Cu_xO sont reliées aux dimensions de grains, à l'épaisseur du film et aux dopants. Liao et al. [10] ont montré que les nanotubes de Cu_2O ont une mobilité élevé ($> 95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$), il est possible d'ajuster les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de Cu_2O en changeant la stœchiométrie et la cristallinité de ces films pendant la déposition.

I. 2. 2 Applications du Cu_2O

Les champs d'applications de Cu_2O sont extrêmement variés. Le Cu_2O est déjà utilisé dans certains domaines comme les applications photo-catalytiques, les applications électrochimiques ou les capteurs biologiques, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique que les propriétés de Cu_2O paraissent les plus prometteuses.

I. 2. 2. 1 Cellules photovoltaïques

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de Silicium. Dans une cellule photovoltaïque, une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchrice ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante Cu_2O et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant (Figure I. 3 a).

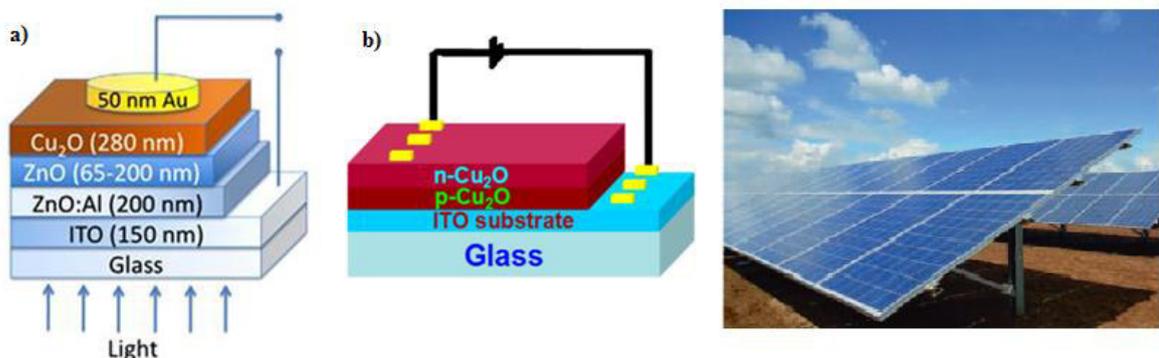


Figure I. 3: Schéma de la structure d'une cellule solaire : a) Heterojonction et b) Homojonction.

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante comme Cu_2O , qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une hétérojonction (Figure I. 3a) [11], c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une homojonction (Figure I. 3b) [11].

I. 2. 2. 2 Applications photo-catalytiques

Le Cu_2O est un bon photo-catalyseur qui est utilisé dans nombreux processus chimique, tels que la dégradation des polluants organique et l'hydrolyse de l'eau sous irradiation de la lumière visible grâce à son gap et son prix qui sont relativement petit. Sous illumination, le Cu_2O produit des paires électrons/trous qui peuvent générer des radicaux hydroxydes (OH^\cdot). Ce radical est capable de minéraliser la plus part des molécules organiques. Pour l'hydrolyse de l'eau, la majorité des porteurs de charges pour Cu_2O (trous) vont oxyder l'eau en oxygène (O_2), alors que les porteurs de charges minoritaires photo-générés (électrons) réduisent l'eau en hydrogène (H_2). Le principe simplifié de la photo-catalyse est schématisé dans la figure 3.

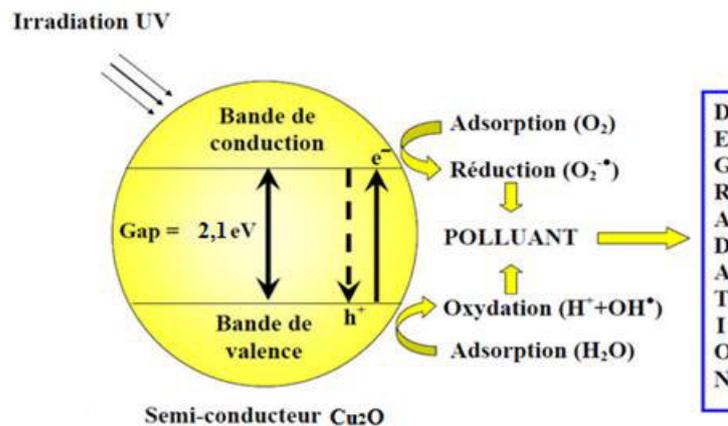


Figure I. 4 : Schéma représente le processus photo-catalytique hétérogène dans une particule de Cu_2O sous illumination.

Le facteur principal qui limite l'activité photo-catalytique est la recombinaison des paires électron-trou, laquelle se traduit par une perte d'énergie photoélectrique sous forme d'une chaleur (recombinaisons radiatives). Pour résoudre ce problème, le Cu_2O est généralement couplé avec d'autres semi-conducteurs pour former des hétérojonctions, dont l'un des bons candidats est le TiO_2 . Barreca et al ont démontré une excellente performance de Cu_2O photo-catalyseur pour la production de H_2 en présence du méthanol [12], ils ont supposé que le méthanol empêche la recombinaison d'électron-trou et se comporte comme une source d'hydrogène.

I. 2. 2. 3 Applications électrochimiques

L'utilisation de Cu_2O comme une électrode dans les batteries à base d'ion lithium (LIB) a aussi attiré un grand intérêt scientifique. Ce matériau possède plusieurs avantages en particulier sa grande capacité théorique ($> 350 \text{ mA h g}^{-1}$ pour le Cu_2O) et son coût bas [13]. Récemment, plusieurs travaux ont démontré que les LIBs ont une grande capacité réversible et une stabilité de cyclage en synthétisant des nano-composites de Cu_2O /graphène [13, 14]. Xu et al. ont reporté une excellente capacité réversible de 1100 mA.h.g^{-1} avec une grande stabilité de cyclage en incorporant des nanoparticules de Cu_2O ($\sim 200 \text{ nm}$) dans des feuilles du graphène. Ces dernières servent autant d'un réseau de conduction pour un transfert rapide des électrons durant le processus d'insertion/extraction de Li^+ [14].

I. 2. 2. 4 Capteurs

Le Cu_2O possède également d'autres propriétés intéressantes pour des applications technologiques telles que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique, bio et de gaz. Le Cu_2O offre la possibilité de développer les capteurs de gaz à base d'un semi-conducteur à haute sensibilité. Les propriétés de capture de Cu_2O peuvent être optimisées en diminuant sa taille jusqu'à l'échelle nanométrique et en ajoutant des dopants appropriés. Les particules catalytiques comme le Pd, Au, Pt et l'Ag [15] attachés à la surface du Cu_2O augmentent sa sensibilité à cause des effets induits. Les couches minces de Cu_2O ont été démontrées avoir une grande sensibilité aux divers gaz, notamment le $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO.

Egalement, le Cu_2O a été utilisé comme électrodes dans les biocapteurs électrochimiques, en l'occurrence les capteurs de Glucose [16].

I. 3 Généralités sur les capteurs électrochimiques

I.3.1. Définition

Par définition, un capteur est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique, biologique... (mesurande) en une grandeur électrique, généralement un tension ou un courant (la figure I.5) [17].

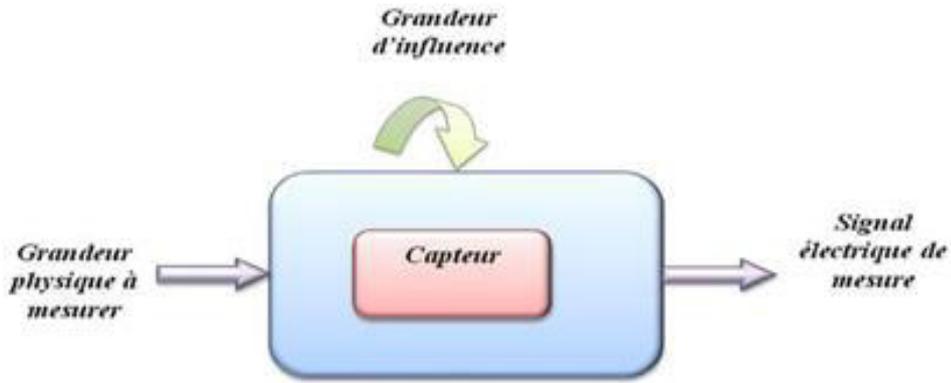


Figure 1.5: Principe d'un capteur.

Le principe de base d'une mesure d'un capteur électrochimique repose sur le fait que certaines substances électroactives en solution (molécules ou ions) peuvent échanger des électrons avec une électrode, ceci dans des conditions analytiques bien définies en particulier par le potentiel auquel cet échange a lieu. Les différents principes exigent toujours une conception spécifique de la cellule électrochimique.

La figure 1.6 représente le principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique permettant d'obtenir, à partir de l'espèce à détecter dans l'échantillon, toute information utile à son évaluation.

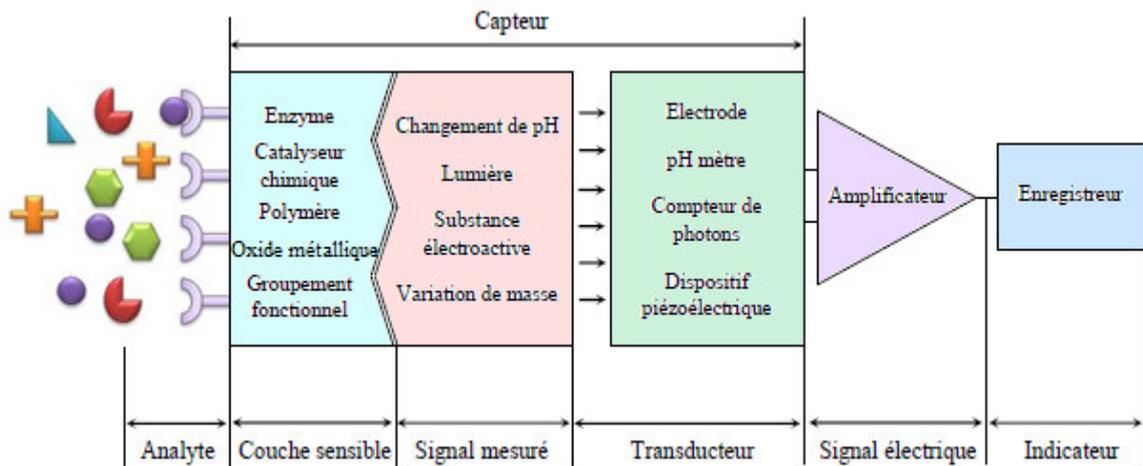


Figure 1.6 : Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique.

I. 3. 2 Types des capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont classés selon leur mode de transduction : potentiométrique, ampérométrique, conductimétrique ou impédimétrique [18].

I.3.2.1. Capteurs potentiométriques

Ce type de capteurs est basé sur la mesure des variations de potentiel entre une électrode de référence, dont le potentiel est constant et reproductible, et l'électrode indicatrice sur laquelle est

déposé l'élément sensible. Dans ce type de système, un équilibre local s'établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) des espèces générées ou consommées au cours du processus de reconnaissance. Dans le cas d'un capteur redox, cette relation est représentée par l'équation de Nernst (Eq I.8) :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (\text{I.8})$$

Où E est le potentiel du couple redox, E° est le potentiel standard du couple redox, R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T est la température absolue en Kelvin (K), n est le nombre de moles d'électrons échangés, F est la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}), a_{ox} et a_{Red} sont les activités respectivement de l'oxydant et du réducteur. Un exemple des capteurs potentiométriques les plus couramment rapportés dans la littérature sont les électrodes sélectives à ions (ISE : Ion Selective Electrode) et les transistors à effet de champ (ISFET : Ion Sensitive Field Effect Transistor) [19]. Le principe de ces capteurs est basé sur le piégeage des ions cibles dans la couche sensible. Les charges piégées induisent une variation du potentiel chimique et donc de la tension de seuil du transistor.

I.3.2.2. Capteurs ampérométriques

Ces capteurs sont basés sur la mesure de l'intensité du courant issu d'une réaction d'oxydation ou de réduction des espèces électroactives sur la surface de l'électrode à un potentiel constant appliqué entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire. Le potentiel appliqué sert de force motrice au transfert d'électrons. Le courant résultant est une mesure directe du taux de transfert d'électrons et est fonction de la concentration de l'espèce électroactive oxydée ou réduite à la surface de l'électrode. Les électrodes à base de carbone, telles que le carbone vitreux, l'électrode à pâte de carbone, le diamant dopé au bore, et plus récemment les nanotubes de carbone et le graphène, sont les matériaux les plus couramment utilisés pour développer ce type de capteurs [20].

I. 3. 2. 3 Capteurs impédimétriques

Le principe de ce type de capteurs repose sur la mesure de l'impédance électrochimique de l'électrode de travail qui est soumise à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude à un potentiel (ou à un courant) donné. La réponse sinusoïdale mesurée, de faible amplitude également, est alors un courant (ou un potentiel) dans une zone où le système répond linéairement. Le rapport potentiel/courant définit alors l'impédance du système. Cette impédance peut être représentée par un circuit électrique équivalent (CEI) permettant d'exprimer les paramètres électriques qui définissent le phénomène de transfert de charge qui se produit à l'interface électrode/électrolyte. Les capteurs impédimétriques s'appliquent avantageusement aux réactions électrochimiques qui permettent un transfert de charges électriques entre l'électrode et l'électrolyte. Lorsque l'analyte est piégé dans la

couche sensible du capteur, de faibles variations de conductance et de capacitance peuvent être décelées et l'impédance de l'électrode s'en trouve modifiée.

I. 3. 2. 4 Capteurs conductimétriques

Le principe de ces capteurs est basé sur la mesure des changements de la conductance électrique d'une solution électrolytique résultant des variations (consommation ou production) d'espèces chargées générées au cours des processus électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte.

Pratiquement, la mesure de la conductance G d'un électrolyte homogène de conductivité γ s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes dont la surface A et la longueur λ sont données. La conductance est donnée par l'équation I.9 :

$$G = \gamma \frac{A}{\lambda} \quad (\text{I.9})$$

La mesure de la conductivité du liquide est compliquée du fait du processus de transfert de charge à la surface de l'électrode et de la polarisation des électrodes à la tension de fonctionnement. Par conséquent, la mesure doit être effectuée à basse tension afin que le transfert de charge ne se produise pas [21].

Les capteurs conductimétriques trouvent une application répandue dans les domaines médical et environnemental.

Références bibliographiques

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *"Electrochimie. Principes, Méthodes et Applications"*, Masson, Paris, France (1983).
- [2] T. Pauporté, A. Goux, A. Kahn-Harari, N. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, D. Lincot, *J. Phys. Chem. Sol.*, 64 (2003) 1737.
- [3] D. Tench, L.F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 869.
- [4] T. Pauporté, R. Cortes, M. Froment, B. Beaumont, D. Lincot, *Chem. Mater.*, 14(2002) 4702.
- [5] C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1547.
- [6] T. Pauporté, D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.*, 517 (2001) 54.
- [7] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullaned, K. Kalantar-zadeh, *J. Mater.Chem. C*, 2 (2014) 5247.
- [8] E.H. Kennard, E.O. Dieterich., *Phys. Rev.* 9 (1917) 58.
- [9] A.P. Young, C.M. Schwartz, *J. Phys. Chem. Solids*, 30 (1969) 249.
- [10] L. Liao, B. Yan, Y.F. Hao, G.Z. Xing, J.P. Liu, B.C. Zhao, Z.X. Shen, T. Wu, L. Wang, J.T.L. Thong, C.M. Li, W. Huang, T. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 113106.
- [11] S. Jeong , S.H. Song, K. Nagaich, S.A. Campbell, E.S. Aydil, *Thin Solid Films*, 519(2011) 6613.
- [12] D. Barreca, P. Fornasiero, A. Gasparotto, V. Gombac, C. Maccato, T. Montini, E. Tondello, *ChemSusChem*, 2 (2009) 230.
- [13] B. Wang, X.L. Wu, C.-Y. Shu, Y.G. Guo, C.-R. Wang, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 10661.
- [14] C. Xu, X. Wang, L. Yang, Y. Wu, *J. Solid State Chem.*, 182 (2009) 2486.
- [15] H. Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim and C. Lee, *Sens. Actuators, B*, 161 (2012) 594.
- [16] V.K. Vardhaman, M.B.Bhalachandra, *J. Electrochem Soc*, 163 (6) (2016) B248-B251.
- [17] Georges Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Edition: 4, Publié par Dunod,1993, 816 pages.
- [18] M. MEHRVAR, M. ABDI, Recent developments, characteristics, and potential applications of electrochemical biosensors, *Analytical Sciences*, 20(2004)1113 - 1126.
- [19] F. Sekli-Belaidi, Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Université Paul Sabatier-Toulouse III, (2011).
- [20] M. Bourourou, Thèse de doctorat en Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie, Université Grenoble Alpes, (2015).
- [21] G. Korotcenkov. *Chemical sensors: Fundamentals of sensing materials*, volume 1, Momentum Press, (2010).

Chapitre II

Dans ce chapitre on décrit les conditions expérimentales et les techniques d'élaboration utilisées pour l'électrodéposition des couches minces de Cu_2O .

II. 1 Dispositifs électrochimiques

Le montage expérimental que nous avons utilisés (Figure II.1) est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (PGZ301, Radiometer Analytical) piloté par un ordinateur qui enregistre les données. La température de l'électrolyte est contrôlée pendant l'électrodéposition à l'aide d'un bain thermostat.

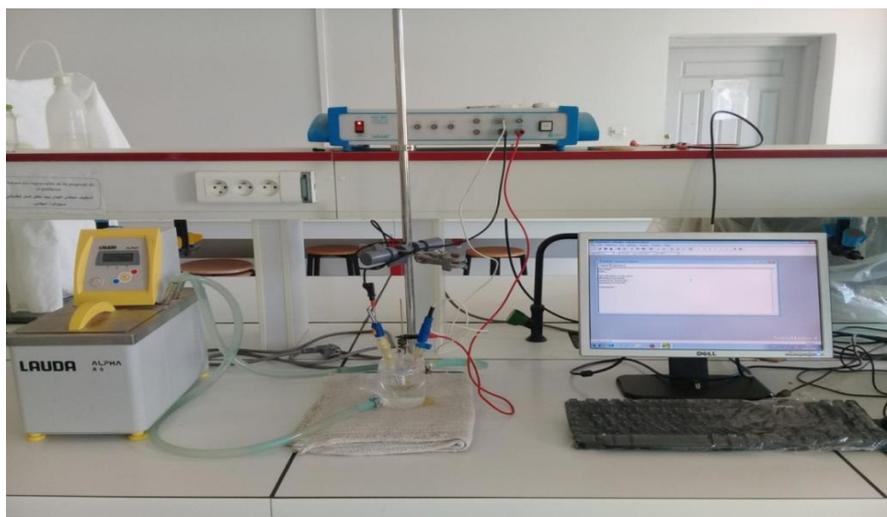


Figure II.1 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de Cu_2O .

II.1.1 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes (Figure II.2).

II.1.2 Les électrodes

Les trois électrodes sont:

- *L'électrode de référence* : c'est l'électrode qui nous permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$) dont le potentiel standard par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène à 25°C est égal à $+ 0.244 \text{ V/ENH}$.
- *La contre électrode (Electrode auxiliaire)*: est une lame de platine (Pt).
- *L'électrode de travail*: Les dépôts de Cu_2O sont effectués sur des substrats en verre recouvert d'une couche conductrice d'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), nommé ITO. La surface active de ITO est de $1 \times 2 \text{ cm}^2$ avec une résistance qui varie entre 10 et $20 \Omega/\text{cm}^2$.



Figure II.2: Cellule électrochimique à trois électrodes.

II. 2 Préparation des substrats

Avant de faire les dépôts sur le ITO, le substrat a été soumis à un nettoyage spécifique pour éliminer les saletés superficielles (graisse, poussière...) collectées après leur fabrication et pendant leur stockage. Ces étapes de nettoyage sont des traitements de surface qui facilitent la nucléation du Cu_2O sur la surface de l'ITO et rendent le dépôt plus adhérent et uniforme.

Le procédé de nettoyage consiste, tout d'abord, à tremper les substrats pendant 15 minutes sous ultrasons dans des solvants différents : acétone (CH_3COCH_3) puis le méthanol (CH_3OH) [1]. Après chaque passage dans un solvant, les substrats sont rincés avec de l'eau distillée et finalement ils sont séchés à l'air.

II. 3 Bain d'électrodéposition

L'électrodéposition de Cu_2O a été réalisée dans une cellule électrochimique d'une capacité de 50 ml en bain sulfate. Le bain et les conditions expérimentales utilisés pour les dépôts de Cu_2O sont décrits dans le tableau ci-dessous.

Composition du Bain	<ul style="list-style-type: none">• CuSO_4• $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$• NaOH	0,05 M 0,05 M
Conductions expérimentales	<ul style="list-style-type: none">• Température• pH• Cathode• Anode	60 ° 11 ITO Pt
Teste par glucose	<ul style="list-style-type: none">• $\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_{12}$• NaOH	0,1 M 0,1 M

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

II.4 Techniques et dispositifs électrochimiques

Les techniques électrochimiques retenues pour mener à bien ce travail sont la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

II. 4. 1 Voltammérie cyclique

La voltammétrie cyclique est basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents aux interfaces sous l'effet d'une variation linéaire de potentiel entre deux valeurs extrêmes (E_i et E_f). Cette technique est très intéressante en électroanalyse car elle permet d'examiner la réactivité de l'électrode pour l'oxydation ou la réduction des espèces électroactives et d'optimiser la réponse du capteur en agissant sur certains paramètres tels que la vitesse de scan et la concentration des espèces électroactives en solution. Le tracé des courbes $i = f(E)$ permet également d'étudier la cinétique des réactions étudiées et d'en extraire les paramètres caractéristiques. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques sont données par la *figure II. 2*.

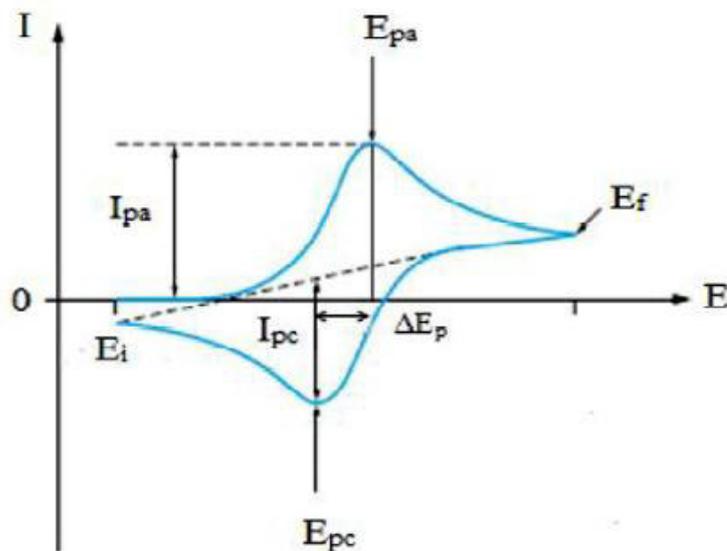


Figure II 3 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

Dans notre travail, cette technique a été utilisée pour estimer l'activité électrocatalytique des électrodes élaborées vis-à-vis les espèces ciblées. L'activité des électrodes est mesurée par la densité de courant $i = I/S$ à un potentiel donné.

II. 4. 2 Chronoampérométrie

Cette technique consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode ; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt.

Le graphe ainsi obtenue est appelée transitoire courant-temps (*Figure II.3*). Ce graphe comprend trois zones distinctes [2,3]:

Zone 1: Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes (nucléés).

Zone 2: Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3: Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

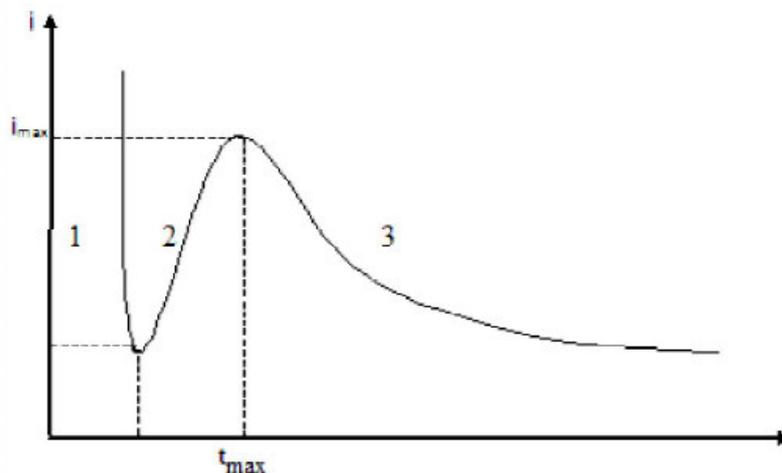


Figure II.4 : Courbe chronoampérométrique typique.

II.5. Techniques de caractérisation

Il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base. Nous présentons ci-après les techniques de caractérisation que nous avons utilisées au cours de notre travail.

II.5.1. Caractérisation morphologique par la microscopie à force atomique (AFM)

Afin d'examiner la microstructure des films synthétisés, nous avons eu recours à la technique de microscopies à force atomique (AFM).

Les images AFM ont été réalisées à l'université de Sétif en utilisant un microscope de type MFP 3D Asylum Research Instrument en mode contact avec une fréquence de résonance moyenne de la pointe de 0.5 Hz/s. Cette technique nous a permis de visualiser la topographie surfacique des films déposés jusqu'à des détails micrométriques, ainsi d'avoir une estimation sur l'évolution de leurs rugosités au cours des différentes étapes de préparation et de fonctionnalisation des électrodes.

Le mode de fonctionnement de l'AFM repose essentiellement sur le balayage de la surface de l'échantillon par une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de types Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique ...etc, le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau Laser émergeant de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photo-détecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [19].

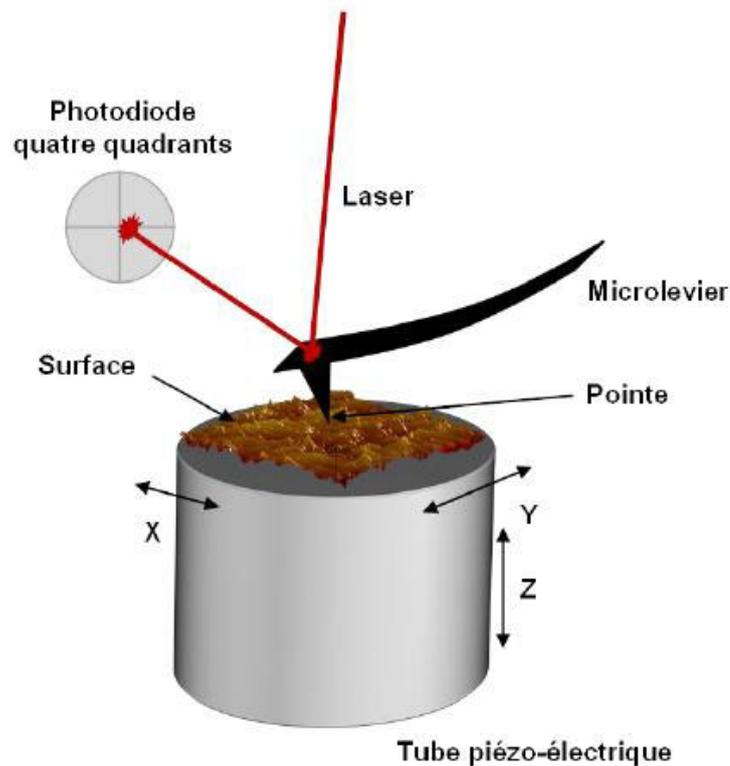


Figure II.5: Principe d'un microscope à force atomique.

II.3.2 Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est la principale méthode de caractérisation structurale que nous avons utilisée pour l'étude de nos dépôts. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la

Chapitre II :Dispositifs et techniques expérimentaux

caractérisation structurale des couches minces [5]. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de ces grains.

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de surface. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (§ Figure II.7). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance et les plans de réflexion, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [6]:

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

Avec:

$d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

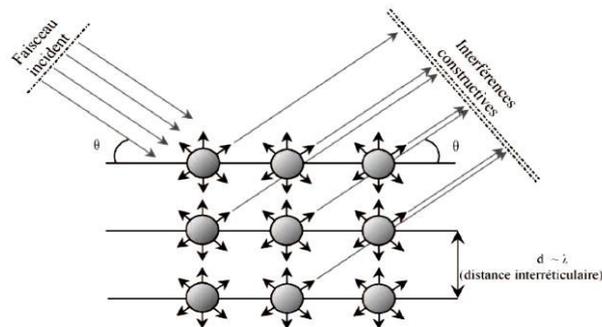


Figure II.6: Loi de Bragg donnant des directions ou les interférences sont constructives.

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains).

Les connaissances des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie), ou par la variation du courant en fonction du temps (chronoampérométrie) aux bornes d'électrolyse. Dans ce paragraphe, nous allons présenter les principes de ces deux techniques utilisées pour l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur un substrat de verre conducteur ITO.

Références bibliographiques

- [1] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 3232.
- [2] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2047.
- [3] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, *Electrochim. Acta.* 51 (2005)1941.
- [4] S. Decossas, Thèse de Doctorat. Université Grenoble 1 (Joseph Fourier), France (2001).
- [5] A. Michel, *Thèse de Doctorat, ULP de Strasbourg*, France (1995).
- [6] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec (1985).

Chapitre III

Chapitre III : Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de Cu_2O sur un substrat d'ITO; ceci afin d'étudier la détection électrochimique non-enzymatique de glucose. Donc, ce chapitre est structuré en deux parties:

Dans une première partie, nous allons étudier l'effet du temps appliqué sur la morphologie, la structure cristalline des couches minces de (Cu_2O) synthétisée.

Dans une deuxième partie, l'activité electrocatalytique de l'électrode ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$) obtenue envers le glucose sera déterminée et ses performances analytiques relatives à la sensibilité, à la limite de détection, au temps de réponse et à la stabilité seront discutées.

III. 1 Etude électrochimique

III. 1. 1. Comportement électrochimique du substrat en milieu alcalin

La voltamétrie consiste à étudier la variation de la densité de courant en fonction de potentiel, les voltampérogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible.

Nos premières expériences ont été faites dans le but d'étudier le comportement électrochimique de notre substrat d'ITO et de déterminer son domaine de stabilité. La figure III.1 présente le voltampérogramme de substrat plongé dans une solution contenant seulement l'électrolyte support (0.05 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ et NaOH).

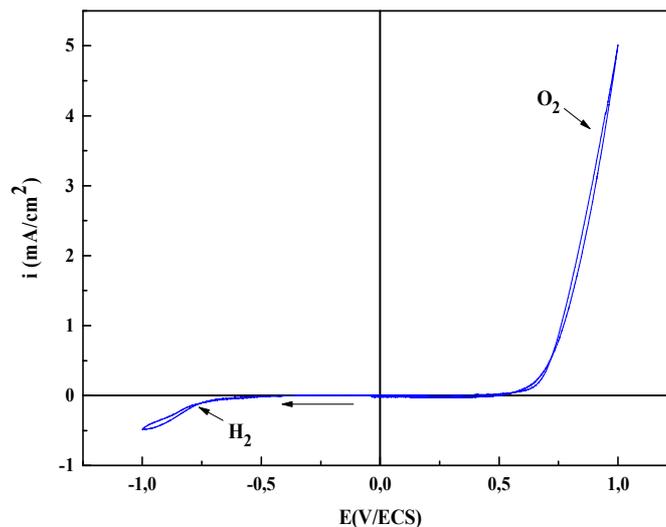


Figure III. 1: Voltampérogramme du substrat d'ITO plongé dans l'électrolyte support (0.05 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ et NaOH), $v_b = 20 \text{ mV/s}$ et $\text{pH} = 11$.

On voit bien sur ce voltamogramme, que le substrat est stable dans la gamme de potentiel entre + 0.7 V et - 0.7 V/ECS. En l'absence des ions métalliques (Cu^{2+}) dans la solution, aucune réaction ne se produit à la surface de l'électrode à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène et d'oxygène qui est inévitable dans les solutions aqueuses et elle commence à partir de - 0.7 et + 0.75 V/ECS, respectivement [1].

III. 1. 2 Electrodeposition of Cu_2O

Après l'ajout des ions Cu^{2+} (0.05 M de CuSO_4) dans l'électrolyte support à un $\text{pH}=11$, avec une vitesse de balayage $V_b=20$ mV/s et $T= 60$ °C. Le voltamogramme correspondant est présenté sur la figure III.2.

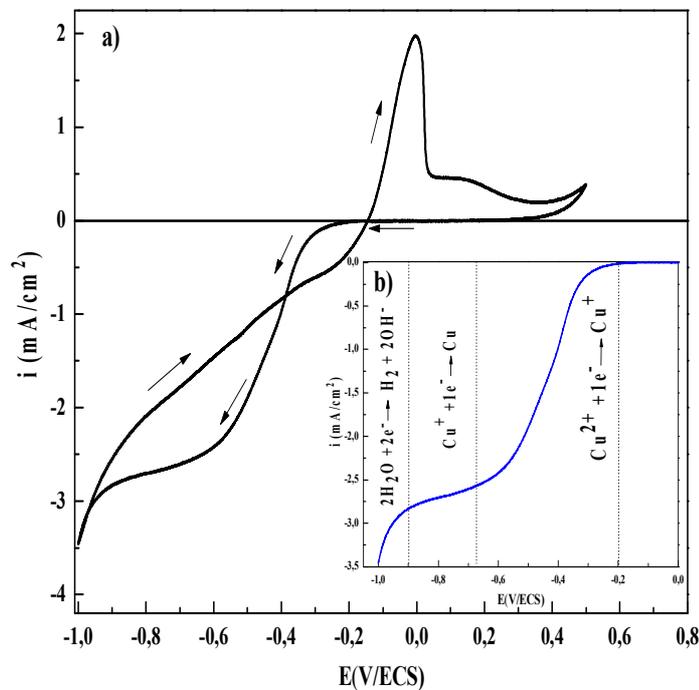


Figure III.2 : a) Voltamogramme cyclique de Cu_2O électrodéposé par électrodéposition sur un substrat d'ITO dans un bain d'électrolyte alcalin ($\text{pH} = 11$) contenant 0.05 M CuSO_4 et de l'acide citrique 0.05 M, b) la partie du balayage d'aller détaillé.

Lors le balayage vers les valeurs du potentiel négatif, deux régions différentes ont été observées (fig.1.b). La première est situé entre 0 et - 0.6 V/ECS dû à la réduction des ions cuivrique Cu^{2+} en Cu^{1+} , qui implique ensuite la formation chimique de Cu_2O sur l'électrode [2, 3] selon les réactions suivantes:



Ensuite, un pic de réduction est observé à - 0.6 V/ECS et une augmentation remarquable du courant cathodique à - 0.90 V/ECS correspond à la déposition de cuivre métallique (réaction III.3) et à l'évolution de l'hydrogène (réaction III.4), respectivement.



Au balayage retour, un pic anodique intense et un épaulement ont été observés respectivement à 0 et + 0.2 V/ECS, ce qui attribué à l'oxydation de Cu à Cu^{2+} [4] et la formation d'une couche mixte d'oxyde de Cu (II), d'hydroxyde et de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ [5, 6].

III. 1. 2 Etude par la chronoampérométrie

Pour élaborer des couches minces de Cu_2O sur ITO, nous avons choisi la chronoampérométrie. Le potentiel de déposition et la température du bain sont fixé respectivement à - 0.5 V/ECS et à 60 °C. La figure III.3 présente la courbe chronoampérométrique obtenus durant l'électrodéposition de Cu_2O a un potentiel de 0,5V/ECS.

La figure III.3 montre la courbe de la variation de courant-temps pour l'électrodéposition de Cu_2O sur ITO, à - 0.5 V/ECS et $t= 2$ min.

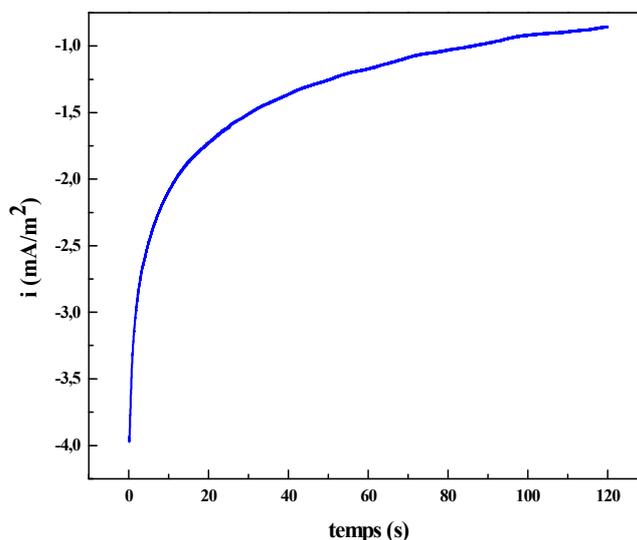


Figure III. 3: Chronoampérogramme obtenue durant l'électrodéposition de Cu_2O sur ITO à -0,5V/ECS.

La courbe débute par une diminution du courant, provenant de la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de nucléation. Ces germes se forment sur les sites actifs

de la surface. Puis le courant croît jusqu'à un maximum i_{max} pendant un temps égale à t_{max} , du fait de l'augmentation du nombre des germes et la croissance de chaque germe (formation d'une nouvelle phase) [7, 8]. L'allure de ces courbes est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation-croissance sous contrôle diffusionnel.

III.1.3 Effet du temps de déposition

Afin d'étudier l'influence du temps de déposition sur les propriétés des couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$, nous avons élaboré une série des dépôts de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différents temps appliqués: 1, 2, 5, 10 et 15 min à un potentiel égal -0.5 V/ECS.

La figure III. 4 présente les images photographiques obtenues de nos couches de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ synthétisée à différents temps appliqués.

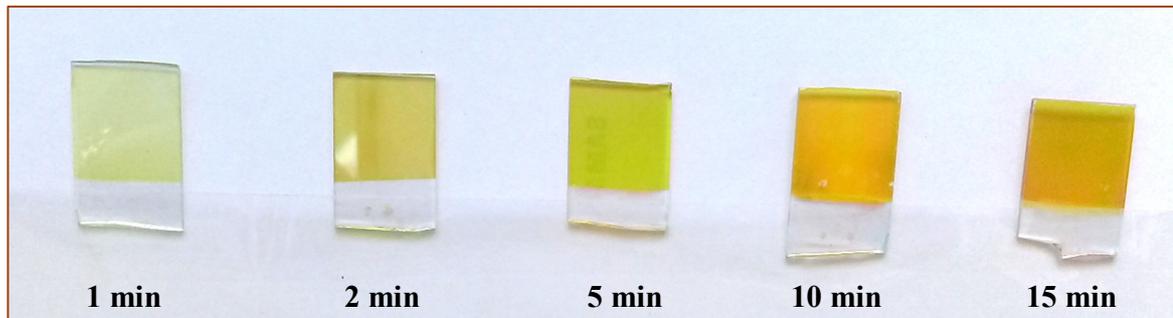


Figure III.4: Images photographiques de nos couches de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ synthétisée à différents temps de déposition.

Nous avons remarqué sur les images photographiques, une couleur jaune et la transparence des couches de Cu_2O sur le substrat. Nous avons observé aussi qu'il y a un changement notable de la couleur jaune lorsque le temps de déposition passe de 1 à 15 min, ceci est attribué à l'augmentation d'épaisseur des couches de Cu_2O synthétisés. Ce résultat est en accord également avec les travaux effectués par Hu et al [9] et Kari et al [10].

III.2 Caractérisation des couches minces de Cu_2O

III.2.1 Caractérisation morphologique par AFM

Il est important d'observer la morphologie des dépôts élaborer, pour cela la technique de microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée. La figure III. 5 montre les images AFM 2D et 3D des films de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ déposé à un potentiel de - 0.5 V/ECS à différents temps de déposition : 1, 2, 5, 10 et 15 minute.

Chapitre III : Résultats et discussion

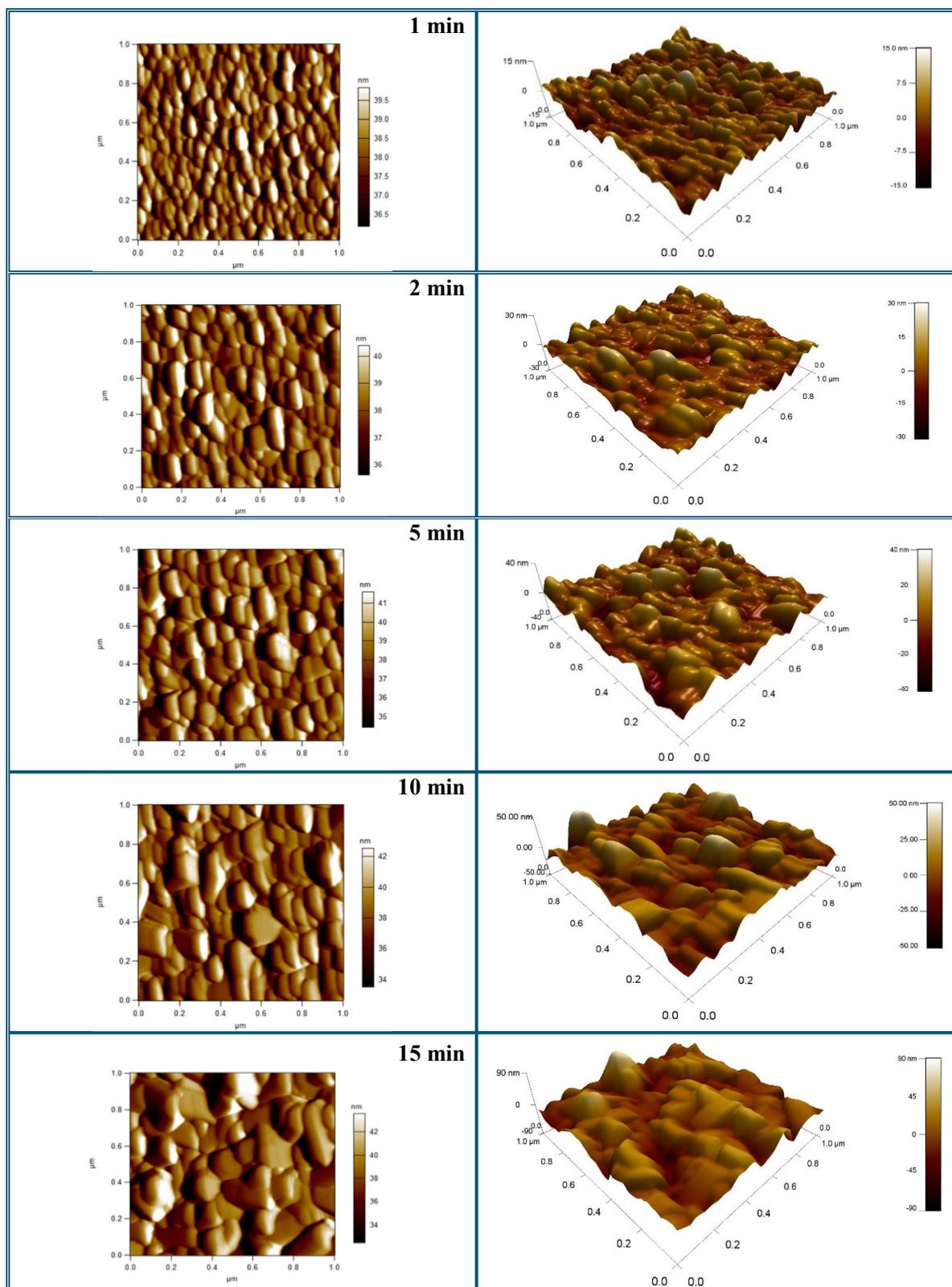


Figure III.5 : Images AFM 2D et 3D des couches minces de Cu_2O déposées sur ITO à différents temps appliqués.

Chapitre III : Résultats et discussion

On observe clairement une distribution totale du dépôt sur la surface du substrat avec une augmentation de la taille des grains de plus en plus que le temps de déposition augmente. On note aussi que la forme générale des grains est granulaire quel que soit le temps appliqué. La rugosité de surface (RMS) est l'une des paramètres topographiques le plus important qui peut être tirée à partir de l'analyse des images AFM. Egalement, cette surface caractéristique fondamentale dans la plupart des solides et joue un rôle très important dans la physique des couches minces, particulièrement dans le domaine optique. Les valeurs de RMS obtenus à différents temps ont été rassemblées dans le tableau III.1 et la figure III.6.

Le temps (minute)	RMS (nm)
1	02.57
2	04.62
5	07.17
10	10.11
15	15.70

Tableau III.1 : Valeurs expérimentales de la rugosité des dépôts de Cu_2O mesurée par AFM.

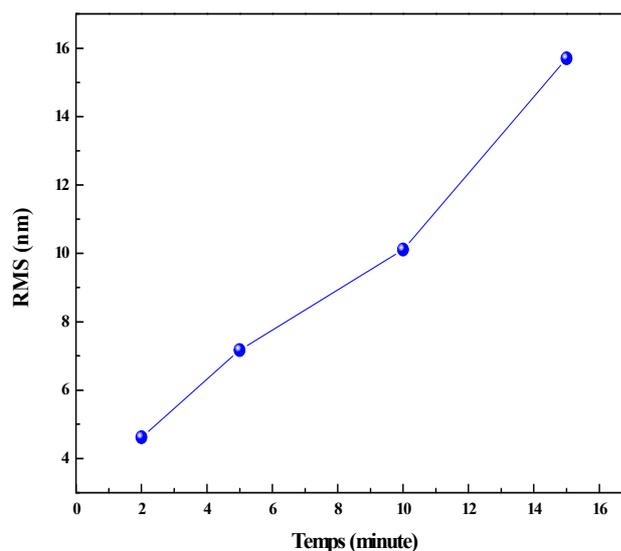


Figure III.6: Evolution de la rugosité (RMS) des couches minces de Cu_2O en fonction du temps appliqué.

Ces valeurs indiquent clairement que la rugosité augmente progressivement en fonction du temps. Le dépôt obtenu à 15 minute possède la surface la plus rugueuse avec une RMS = 15.70 nm. Cette différence de la rugosité est due à l'état de surface et probablement due à l'existence d'une quantité important d'oxyde de cuivre à la surface du dépôt.

III.2.2 Caractérisation structurale par DRX

La diffraction des rayons X (DRX) aux grands angles a été utilisée pour déterminer quelques informations sur la structure cristalline des dépôts. La figure III. 7 rassemble les spectres DRX réalisées sur des dépôts de Cu_2O /ITO obtenues à - 0.5 V/ECS en milieu sulfate à différents temps.

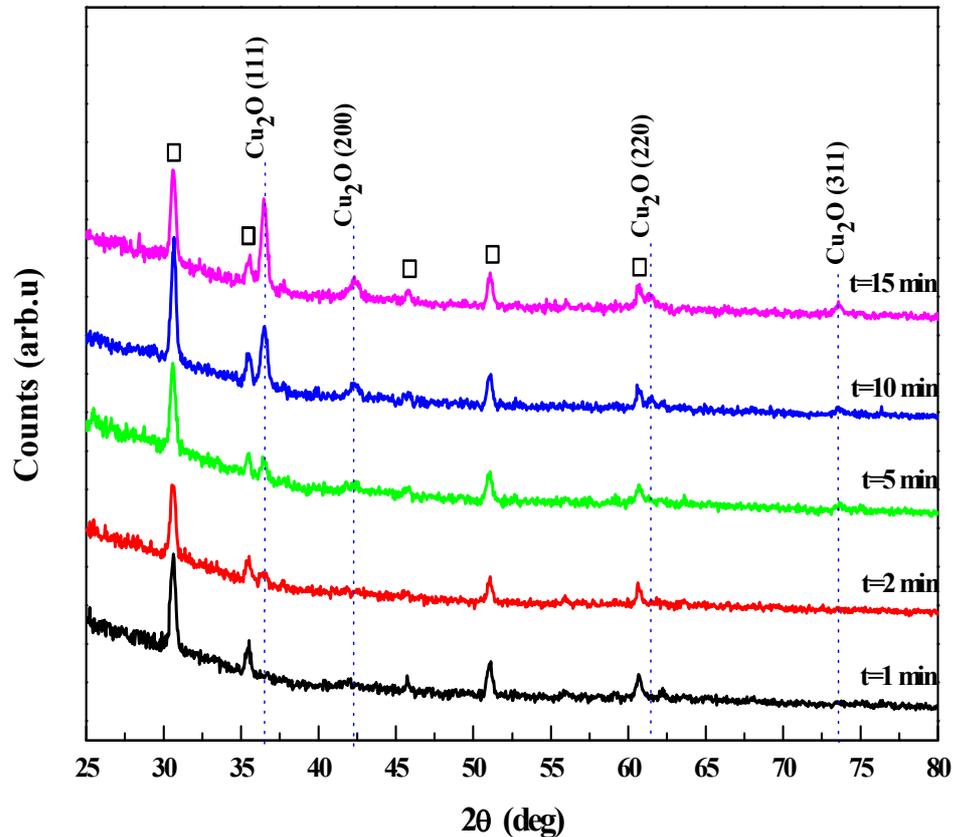


Figure III.7: Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces de Cu_2O déposées sur ITO à différents temps.

Chapitre III : Résultats et discussion

Les différents pics de diffractogrammes marqués par des rectangles correspondent à la phase tétragonale de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO). Sur tous les diagrammes, nous avons constaté l'apparition des pics dans les positions suivantes : $2\theta = 36.48, 42,35, 60.68^\circ$ et ... L'indexation de ces pics a été faite à l'aide du fichier JCPDS N° 00-005-0667.

Selon ce fichier, ces pics correspondant respectivement aux plans (111), (220) (200) et (311) de la structure cubique de Cu_2O . De plus, Aucune autre phase n'a été détectée (pas de phases impuretés Cu métallique et CuO). Les couches de Cu_2O présentent un pic plus intense suivant l'orientation (111) par rapport aux autres plans attribués au Cu_2O . La vitesse de la croissance suivant la direction perpendiculaire à la face (111) est donc plus élevée que celle correspondant aux autres directions de croissance [11]. On remarque également sur la figure III.7 que l'intensité du pic (111) augmente avec l'augmentation du temps de déposition. Cela est probablement dû à une augmentation de la quantité de dépôt de Cu_2O .

Les valeurs de l'angle de diffraction de Bragg, la largeur à mi-hauteur (β), le paramètre de maille (a), la taille moyenne des cristallites (D) selon la raie de diffraction (200) et (111) ainsi que les plans inter-réticulaires ($d_{(hkl)}$) des différents dépôts élaborés ont été reportées dans le tableau III.2.

Temps (minute)	Orientation	2θ (deg)	β (nm)	D (nm)	d_{hkl} (Å)	a (Å)
1	Cu_2O (200)	60.60	0.38	50.14	1.53	3.06
2	Cu_2O (200)	60.68	0.36	50.44	1.52	3.05
5	Cu_2O (200)	60.71	0.49	37.88	1.52	3.05
	Cu_2O (111)	36.44	0.53	31.74	2.46	4.27
10	Cu_2O (200)	60.68	0.49	37.88	1.52	3.05
	Cu_2O (111)	36.48	0.45	37.51	2.46	4.26
15	Cu_2O (200)	60.70	0.39	46.38	1.52	3.05
	Cu_2O (111)	36.48	0.44	38.46	2.46	4.26

Tableau III.2: Valeurs des paramètres structuraux des couches minces de Cu_2O déposées à différents temps.

D'après le tableau ci-dessus, on peut remarquer une variation dans la taille moyenne des cristallites en fonction de l'augmentation du temps de déposition. Les tailles moyennes des cristallites selon la direction (200) sont très grandes par rapport à l'orientation préférentielle (111) des cristallites. En outre, ces tailles des cristallites selon la direction (111) sont généralement faibles. Cela indique que la taille des cristallites dépend des conditions d'élaboration des dépôts tels que le temps de déposition.

Par comparaison des paramètres de maille de Cu_2O obtenus à partir des spectres DRX avec la valeur théorique ($a = 4.2696 \text{ \AA}$ selon la fiche JCPDS N° 00-005-0667 [7]). Les valeurs du paramètre de maille des échantillons déterminés à partir des diagrammes précédents sont identiques mais ils sont très proches pour l'orientation préférentielle (111). Par contre, pour la direction (200) sont très légèrement inférieurs que la valeur du paramètre de maille à l'état massif de Cu_2O . L'origine de cet écart n'est pas encore bien comprise, elle peut résulter de la présence de défauts supplémentaires (tels que les défauts ponctuels et/ou de dislocations, joints de grains) dans le réseau de Cu_2O .

III. 3 Réponse électrochimique de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ en présence du glucose (Glc)

Le comportement électrochimique de l'électrode modifiée de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ vis-à-vis de l'oxydation du Glc a été étudié par la technique de voltampérométrie cyclique dans un tampon 0.1 M NaOH à un $\text{pH} \approx 13$.

La figure III. 8 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ dans 0.1M NaOH en l'absence et en présence de 0.8 mM du glucose. Le balayage de potentiel a été effectué de 0.0 V à + 1.0 V/ECS avec une vitesse de balayage $v = 20 \text{ mV/s}$.

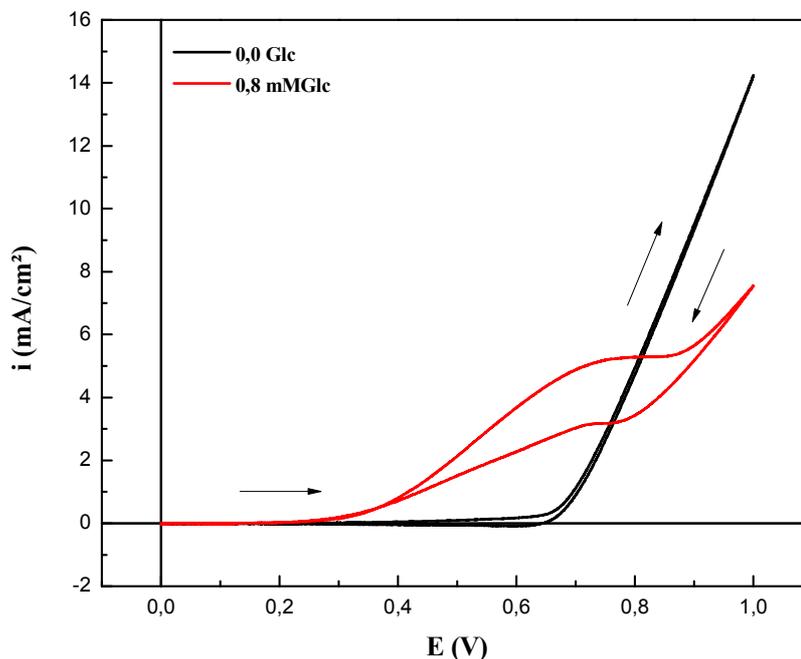
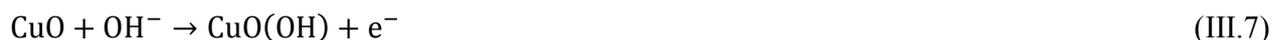
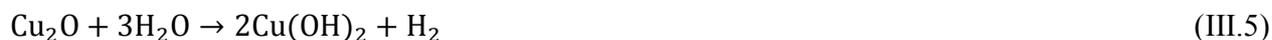


Figure III.8: Voltammogramme cyclique de l'électrode de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ dans le tampon NaOH 0.1 M , en l'absence et en présence de 0.8 mM du glc. Vitesse de balayage $v_b=20\text{ mV/s}$.

En absence du glucose, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est observé dans tout la gamme de potentiel balayée, ce qui signifie que l'électrolyte support NaOH est stable dans le domaine de potentiel choisi et est donc approprié à notre étude électrochimique. Par contre, en présence de 0.8 mM du glucose dans l'électrolyte, un pic intense d'oxydation est enregistré à environ $+0.7\text{ V/ECS}$. Ce pic est attribué à l'oxydation du glucose sur la surface de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$.

Il montre la formation d'un couple $\text{Cu (III)}/\text{Cu (II)}$ [12,13]. Les réactions suivantes expliquent l'oxydation du glucose en acide gluconique [14].



Pour confirmer l'activité de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ vis-à-vis de l'oxydation de glucose, nous avons étudié le comportement électrochimique d'électrode ITO nu dans le tampon NaOH 0.1 M en présence de 0.8 mM du glucose (la figure III.9).

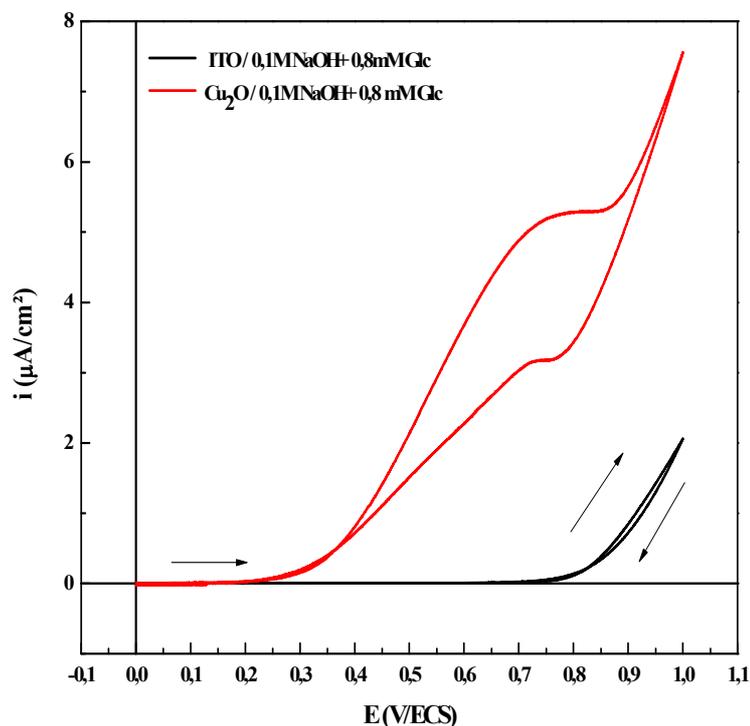


Figure III.9: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur les électrodes : ITO nu et Cu₂O/ITO dans un 0,1 M de NaOH en présence 0.8 mM du Glc.

La courbe enregistrée sur l'électrode d'ITO montre l'absence des pics d'oxydation de glucose dans tout le domaine de potentiel étudié, indiquant que notre électrode ITO ne possède aucune réactivité électrochimique vis-à-vis de l'oxydation du glucose.

III. 4 Influence de la vitesse de balayage

L'ensemble des voltammogrammes cycliques avec des vitesses de balayage allant de 5 jusqu'à 200 mV/s ont été effectués pour déterminer si l'oxydation du glucose était régie par la diffusion, ainsi pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation du Glc. Par ailleurs, nous avons choisi le domaine de potentiel entre 0V et + 0.7 V/ECS pour éviter le dégagement d'oxygène.

La figure III. 10 montre que plus la vitesse de balayage est importante, plus l'intensité du pic d'oxydation du Glc augmente avec un petit déplacement du potentiel d'oxydation vers des valeurs plus positives.

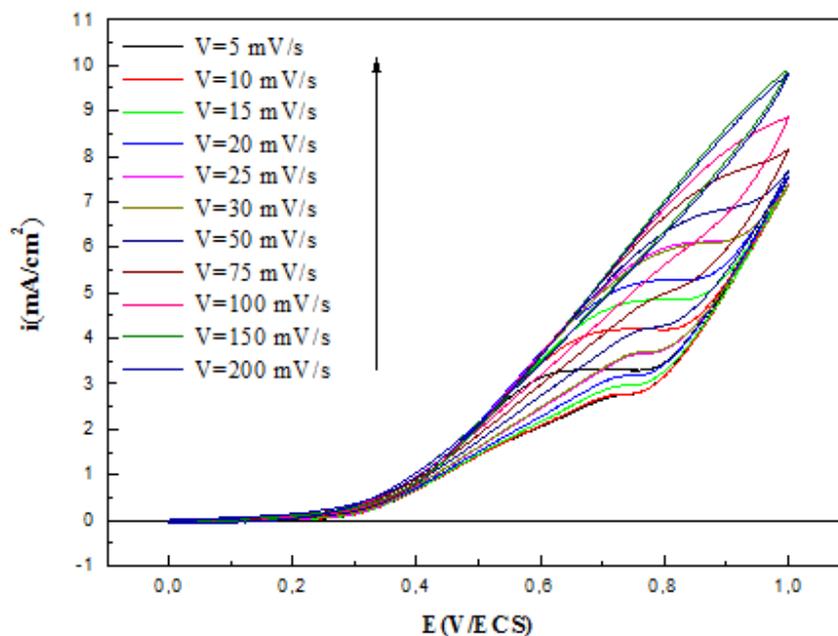


Figure III. 10: Courbes de voltammétrie cyclique tracées sur l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à différentes vitesses de scan dans un électrolyte contenant 0.1 M de NaOH et 0.8 mM du Glc.

La figure III.11 présente la variation de l'intensité du pic d'oxydation du Glc en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$).

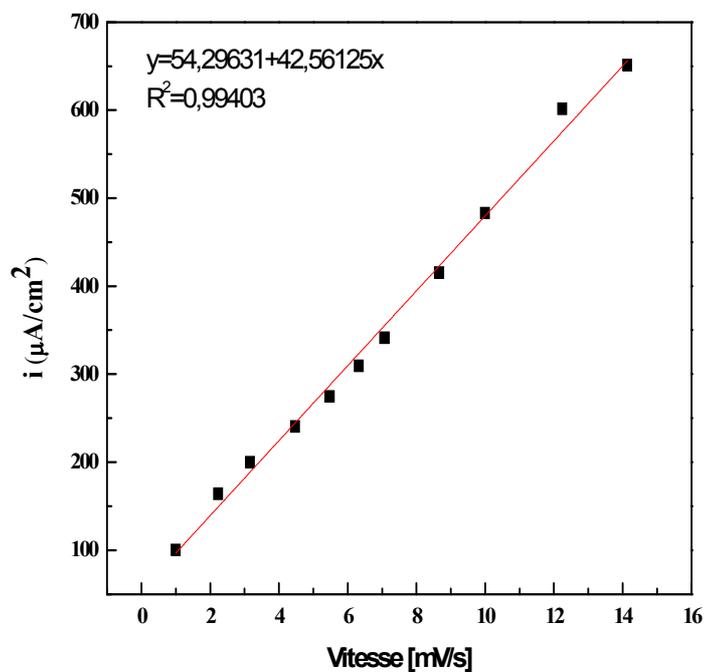


Figure III. 11: Variation de l'intensité du pic d'oxydation du glucose en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $v^{1/2}$.

Cette figure illustre bien que l'intensité du courant du pic varie linéairement avec $v^{1/2}$, ceci indique clairement que la cinétique de la réaction d'oxydation du glucose sur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ est contrôlée par la diffusion [13,15].

III. 5 Réponse du capteur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ et courbe de calibration

La figure III.12 présente la réponse voltammétrique caractéristique de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ dans le 0.1 M de NaOH à différentes concentrations d'acide du glucose. Chaque courbe correspond à des ajouts successifs du Glc jusqu'à obtenir des concentrations cumulées de l'analyse de 0.04 mM à 0.4 mM. La vitesse de balayage de potentiel est 20 mV/s.

On constate que l'intensité du pic d'oxydation augmente graduellement avec l'augmentation progressive de la concentration du glucose. Ceci indique une activité électrocatalytique de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ vis-à-vis de l'oxydation du glucose.

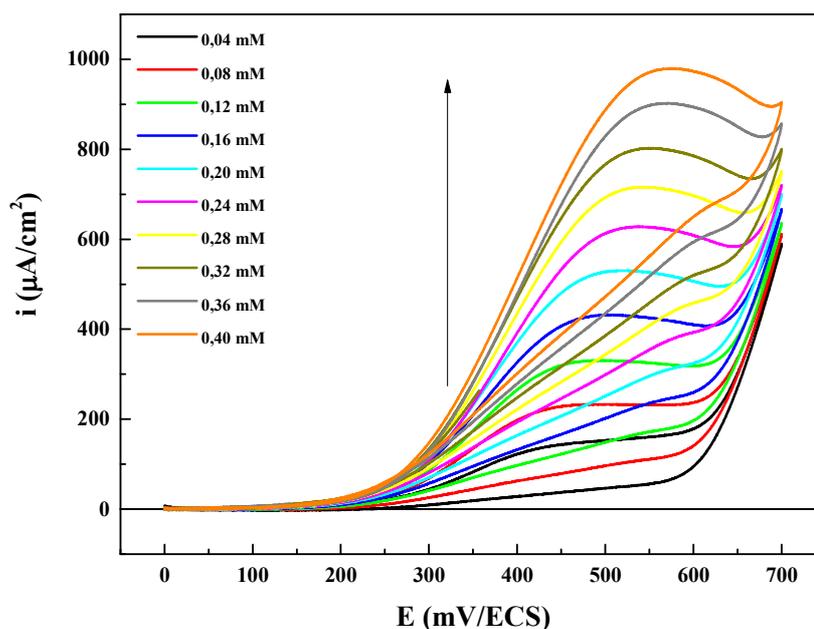


Figure III. 12 : Variation de la réponse de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ suite à l'injection progressive de différentes concentrations du glucose dans un 0,1 M de NaOH.

Le traitement de ces courbes permet de corréliser le courant du pic d'oxydation (i_p) avec la concentration du glucose injectée en solution. La figure III.13 présente la courbe de calibration correspondante.

Chapitre III : Résultats et discussion

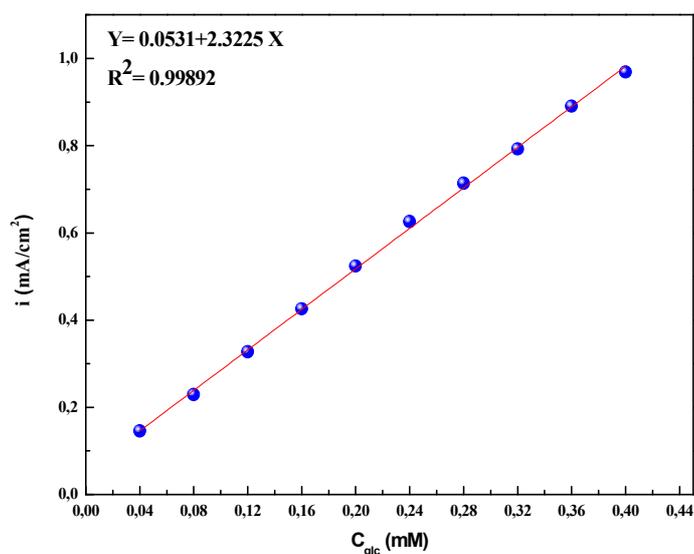


Figure III. 13 : Courbe de calibration de la réponse du capteur déduite de la figure III.12.

Après l'analyse, une réponse linéaire entre l'intensité de courant et la concentration du glucose est obtenue dans le domaine variant entre 0.04 mM à 0.4 mM. L'équation de réponse correspondante est :

$$Y = 0.0531 + 2.3225.C \quad (III.9)$$

La limite de détection est de 0.0531 mM avec une sensibilité de ce capteur est approximativement de 2.32 mA / (cm².mM).

Le tableau III. 3 montre les performances analytiques de notre capteur Cu₂O/ITO qui sont comparables avec celles obtenues dans d'autres travaux récents reportés pour la détection du glucose.

Matériau d'électrode	Limite de detection (mM)	Sensibilité (mA/cm ² mM)	Domaine de linéarité (mM)	Réf
Cu ₂ O/Pt	0.026	0.507	0.10 à 2.5	[13]
Cu ₂ O/Ag/Si	0.035	0.933	0.01 à 11.0	[14]
Cu ₂ O/FTO	0.05	6.25	1 à 7	[15]
Cu ₂ O/GC	0.038	21.7	0.1 à 1	[16]
Cu ₂ O/ITO	0.02	2.32	0.04 à 0.36	Ce travail

Tableau III. 3: Comparaison des performances analytiques du capteur Cu₂O/ITO avec celles d'autres matériaux utilisés pour la détermination du glucose.

Références bibliographiques

Chapitre III : Résultats et discussion

- [1] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", New York: Pergamon, USA (1966) p 386.
- [2] T. Shinagawa, Y. Ida, K. Mizuno, S. Watase, M. Watanabe, M. Inaba, A. Tasaka, M. Izaki. *Crystal Growth and Design*, vol. 13, issue 1 (2013) pp. 52-58.
- [3] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, *Applied Surface Science*, vol. 258, issue 7 (2012) pp. 3232-3236.
- [4] J. Eskhult, C. Ulrich, F. Björefors, L. Nyholm, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 2188.
- [5] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, *Applied Surface Science*, vol. 258, issue 7 (2012) pp. 3232-3236.
- [6] Z. Zhang, P. Wang, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, issue 6 (2012) p. 2456-2464.
- [7] A.L. Daltin, F. Bohr, J.P. Chopart, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 5813.
- [8] S. Bijani, L. Martínez, M. Gabás, E. A. Dalchiele, J. R. Ramos-Barrado, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 19482.
- [9] F. Hu, K.C. Chan, T.M. Yue, C. Surya, *Thin Solid Films*, 550 (2014) 17.
- [10] E.R. Kari. Brown, K.-S. Choi, *Chem. Commun.*, (2006) 3311.
- [11] Y. Zhou, Y.A. Switzer, *Scr. Mater.*, 38 (1998) 1731.
- [12] N. Lu, C. Shao, X. Li, T. Shen, M. Zhang, F. Miao, P. Zhang, X. Zhang, K. Wang, Y. Zhang, Y. Liu (2014). *RSC Adv* 4:31056.
- [13] V. Vardhaman. Khedekar , M. Bhalachandra. Bhanage, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (6) B248-B251 (2016).
- [14] R. Khan, R. Ahmad, P. Rai, L-W. Jang, J-H. Yun, Y-T Y, Hahn Y-B, Lee I-H (2014). *Sensors Actuators B* 203:471.
- [15] K. Pavan A. Pagare, P. Torane, 2016 *Microchim Acta*, Band gap varied cuprous oxide (Cu₂O) thin films as a tool for glucose sensing.
- [16] S. Felix et A. Nirmala Grace et Pratap Kollu "Electrocatalytic activity of Cu₂O nanocubes based electrode for glucose oxidation".

Conclusion

Conclusion

L'objet de ce travail de mémoire a été consacré à l'électrodéposition, caractérisation et l'application des nanostructures de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) sur un substrat semi-conducteur d'ITO. L'influence du temps de déposition a été étudiée en détail dans l'objectif d'une application dans un capteur électrochimique. Cette étude a bien montré que l'élaboration des nanostructures de Cu_2O sur une surface d'ITO est réalisable par la voie électrochimique.

La caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique (CV) nous a permis de déterminer la gamme électrochimique du potentiel correspondante à la formation du Cu_2O .

Les caractérisations morphologiques menées par microscopie à force atomique (AFM) ont montré que les couches du Cu_2O sont homogènes avec une forme granulaire. Un changement remarquable dans la taille des grains est observé lorsque le temps de dépôt croît. La rugosité de surface est plus faible lorsque le temps de déposition est plus faible.

L'étude par diffraction de rayons X (DRX) a montré que les dépôts du Cu_2O présentent une structure cubique polycristalline avec une orientation préférentielle suivant la direction (111). Ainsi, il s'avère que la meilleure cristallinité des dépôts est obtenue à un temps de 15 min. La taille moyenne des cristallites du Cu_2O obtenue selon l'orientation (111) montre des valeurs comprise entre 31 et 38 nm.

L'activité électro-catalytique de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ obtenue envers le glucose sur la surface de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$. La voltamétrie cyclique (CV) montre un pic anodique attribué à l'oxydation glucose. La cinétique de la réaction d'oxydation du glucose sur l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ est contrôlée par la diffusion. Les performances analytiques de notre électrode relatives à la sensibilité, à la limite de détection sont approximativement de $2.32 \text{ mA} / (\text{cm}^2 \cdot \text{mM})$ et 0.0531 mM , respectivement.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la caractérisation et l'application de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ obtenus par voie électrochimique. Tout d'abord, nous avons étudié les mécanismes de l'électrodéposition du Cu_2O en utilisant les techniques de la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie. L'étude de la cinétique de l'électrodéposition du Cu_2O par la voltammétrie cyclique a montré que la réaction de formation des nanostructures de Cu_2O est régie par la diffusion associée à une réaction chimique. L'étude morphologique par la microscopie à force atomique (AFM) a montré une distribution totale de dépôt sur la surface du substrat avec une augmentation de la taille des grains lorsque le temps de déposition augmente. La caractérisation structurale par DRX a montré une structure cubique avec une orientation préférentielle suivant la direction (111). En outre, la taille moyenne des cristallites diminue en augmentant le temps de déposition. L'activité électro-catalytique de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ obtenue envers le glucose sur la surface de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ par la voltamétrie cyclique (CV) a montré un pic anodique attribué à l'oxydation du glucose. La cinétique de la réaction d'oxydation du glucose sur l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ est contrôlée par la diffusion. Les performances analytiques de notre électrode relatives à la sensibilité et à la limite de détection sont $2.32 \text{ mA}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mM})$ et 0.0531 mM , respectivement.

Mots clés : Electrodéposition, Oxyde, Cu_2O , ITO, DRX, AFM, Glucose.

Abstract

The objective of this work is to study the characterization and application of the $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ITO}$ electrode obtained electrochemically. First, we studied the mechanisms of Cu_2O electrodeposition using cyclic voltammetric techniques and chronoamperometry. The study of the kinetics of Cu_2O electrodeposition by cyclic voltammetry has shown that the formation reaction of Cu_2O nanostructures is governed by the diffusion associated with a chemical reaction. Morphological study by atomic force microscopy (AFM) showed a total deposition distribution on the substrate surface with an increase in grain size as the deposition time increases. Structural characterization by XRD showed a cubic structure with a preferred orientation along the (111) direction. In addition, the average size of the crystallites decreases by increasing the deposition time. The electro-catalytic activity of the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ electrode obtained towards glucose on the surface of the $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ITO}$ electrode by cyclic voltammetry (CV) showed an anodic peak attributed to glucose oxidation. The kinetics of the glucose oxidation reaction on the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ electrode is controlled by diffusion. The analytical performance of our electrode for sensitivity and detection limit is $2.32 \text{ mA}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mM})$ and 0.0531 mM , respectively.

Key words: Electrodeposition, Oxide, Cu_2O , ITO, XRD, AFM, Glucose.