

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou Arreridj
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعرييج »
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI
BORDJ BOU ARRERIDJ

Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : MASTER

Filière : Chimie
Option : Chimie Analytique

THÈME :

**Elaboration et caractérisation d'une
électrode catalytique à base d'oxyde de
cuivre (Cu₂O)**

Préparé par :

Wissam DAHILI
Samia SEMAI

Soutenu le : **12/10/2020**

Devant le jury :

Président :	Salima Tabti	MCA	Univ. Bordj Bou-Arreridj
Rapporteur 1 :	Mohamed Redha Khelladi	MCA	Univ. Bordj Bou-Arreridj
Rapporteur 2 :	Samiha Laidoudi	MRB	U.D.C.M.A Sétif
Examineur :	Yazid Messaoudi	MCB	Univ. Bordj Bou-Arreridj

Année Universitaire : 2019-2020

REMERCIEMENTS

Dieu merci de nous avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.

Nous tenons à remercier particulièrement **Dr. MOHAMED REDHA KHELLADI**, pour nous avoir proposé ce sujet de recherche, pour la qualité de son encadrement, pour nous avoir guidé et encouragé dans ce travail de recherche, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il nous a apporté, pour sa patience, son soutien constant et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ces mois. Grace à vous nous avons beaucoup appris.

A notre Co-encadreur, **Dr. SAMIHA LAIDOUDI**

Nous exprimons notre vive gratitude à notre co-encadreur d'avoir acceptée de diriger ce travail. Ses conseils, commentaires, encouragements et patience tout le long de ce projet de mémoire nous ont été d'une aide très précieuse. Qu'elle trouve l'expression de notre respectueuse considération et notre profonde admiration.

Nous voudrions exprimer toute notre reconnaissance aux membres de jury qui ont accepté de juger ce travail et qui ont passé beaucoup de temps à lire le manuscrit et évaluer ce travail.

Enfin, nos remerciements les plus chaleureux sont adressés à nos parents, à nos frères et sœurs, à l'ensemble de nos familles, et bien sûr à nos amis pour leurs soutiens illimités.

Dédicace

« Louange à ALLAH, le seul et unique »

Je dédie ce modeste Travail :

À ma chère mère,

"Tu m'as donnée la vie, la tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne Pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte. En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée."

À mon cher Père,

"L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que dieu te Préserve et te Procure santé et longue vie."

À mon cher frère **Oussama** et sa femme **Meriem**

À ma chère sœur **Anfel**

À toute ma famille **SEMAI** et **BENHIZIA**, particulièrement mes chers cousins **Obayda**, **Kenza** et **Aicha**: un grand merci

À tous mes amies **Afaf**, **Nesrine**, **Ahlem**, **Maroua**, je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

À ma binôme **Wissam**

À tous mes enseignants Je remercie Dieu de m'avoir aidé et illuminé ma voie vers le savoir et l'éducation, et qui à permis que ce modeste travail voit le jour. À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Samia SEMAI

Dédicace

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout de rêve.

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère maman,

Tu m'as donnée la vie, la tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne Pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte. En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée.

A l'homme de ma vie, Mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, qui éclaire mon chemin et m'illumine de douceur et d'amour, que dieu te garde pour nous papa.

A ma chère sœur Yousra.

A mon cher frère Mohamed Ayoub.

A tous les membres de ma famille (DAHILI et GHERZALA), spécialement mes cousines Hassina, Zoulikha et Kaouther

A ceux que j'aime beaucoup, qui m'ont toujours soutenue et étaient toujours a mes cotés, mes chères amies spécialement : Linda, Assala et Ibtihel.

Je termine avec la personne qui a partagé tous le travail, Qui a supporté mon humeur au moment de stresse, ma binôme Chaima.

Et À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Wissam DAHILI

LISTE DES ABBREVIATIONS

LISTE DES ABBREVIATIONS

AFC	Piles alcalines ou <i>Alkaline Fuel Cell</i>
CA	Chronoampérométrie
CE	Contre électrode
CH₃CH₂CH₂OH	2-propanol
CH₃CH₂OH	Ethanol
CH₃OH	Méthanol
Cu₂O	Oxyde cuivreux
CVD	Déposition chimique en phase vapeur
DAFC	Piles à combustible à alcool direct ou <i>Direct Alcohol Fuel Cell</i>
DRX	Diffraction des rayons X
ECS	Electrode au calomel saturé
ER	Electrode de référence
ET	Electrode de travail
ITO	Oxyde d'indium-étain
MCFC	Piles à carbonates fondus ou <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
MEB	Microscopie électronique à balayage
PAC	Pile à combustible
PAFC	Piles à acide phosphorique ou <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PEMFC	Piles à membrane échangeuse de protons
PT	Platine
SOFC	Piles à oxyde solide ou <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
VC	Voltamétrie cyclique

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES.....	I
LISTE DES TABLEAUX.....	III
INTRODUCTION	1

Chapitre I : Etude bibliographiques

I.1 Généralité sur les piles à combustible	5
I.1.1 Définition.....	5
I.1.2 Différents types de pile à combustibles	6
I.1.3. Les avantages et les inconvénients de la pile à combustible	7
I.1.4 Pile à combustible à alcools directe (DAFC).....	9
I.2 Généralités sur les oxydes de cuivre.....	10
I.2.1 Propriétés de Cu_2O	10
I.2.1.1 Propriétés structurales.....	10
I.2.1.2 Propriétés physiques	11
I.2.1.3 Propriétés électriques	12
I.3 Techniques déposition des couches minces de Cu_2O	12
I.4 L'électrodéposition	13
I.4.1 Electrodéposition des couches minces de Cu_2O	14
I.5 Applications du Cu_2O dans les piles à combustible.....	15
Références bibliographiques.	16

Chapitre II : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations

II.1 Méthode expérimentale	19
----------------------------------	----

II.1.1 Dispositif expérimental utilisé	19
II.1.2 Préparation des substrats	20
II.1.3 Bain d'électrodéposition	20
II.2 Techniques d'élaboration électrochimique	21
II.2.1 Voltamétrie cyclique (VC)	21
II.2.2 Chronoampérométrie (CA)	22
II.3 Techniques de caractérisations	23
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	23
II.3.1.1 Principe	24
II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	25
Références bibliographiques	26

Chapitre III : Discussions des résultats expérimentaux

III.1 Elaboration du dépôt d'oxyde cuivreux Cu ₂ O par la méthode chronoampérométrie	27
III.2 Caractérisation structurale par DRX	28
III.3 Caractérisation morphologique par MEB	29
III.4 Etude du comportement électro-catalytique de Cu ₂ O vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol.....	30
III.4.1 Effet de la concentration de l'éthanol	31
III.4.2 Stabilité de la réponse de l'électrode Cu ₂ O/ITO vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol.....	32
Références bibliographiques	34
CONCLUSION	35

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographiques

Figure I.1 : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible alcalin.	6
Figure I.2 : Diagramme général de fonctionnement d'une pile à éthanol direct	10
Figure I.3 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxyde de cuivre (Cu_2O).	11
Figure I.4 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse	13
Figure I.5 : Mécanisme de formation des couches minces de Cu_2O obtenues par voie électrochimique.	15

Chapitre II : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations

Figure II.1 : Montage expérimental utilisé.	19
Figure II.2 : cellule électrochimique.	20
Figure II.3 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et caractéristiques.	22
Figure II.4 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.	23
Figure II.5 : Principe de la diffraction des rayons X (DRX).	24
Figure II.6 : Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).	25

Chapitre III : Discussions des résultats expérimentaux

Figure III.1 : Courbe courant-temps lors de l'électrodéposition de Cu_2O sur le substrat ITO à $E = -0.5 \text{ V}$ pendant 10 min.	27
Figure III.2 : Image photographique de couche de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ synthétisée à $E = -0.5 \text{ V}$ pendant 10 min.	28

LISTE DES FIGURES

Figure III.3 : Diffractogramme DRX de couche mince de Cu_2O élaborée à -0.5 V/ECS pendant 10 min.....	28
Figure III.4 : Image MEB d'un film mince de Cu_2O déposé sur ITO.	30
Figure III.5 : (a) Voltammogrammes cycliques de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O/ITO}$ dans 0.1 M NaOH en l'absence et (b) en présence de 0.2 M d'éthanol.....	31
Figure III.6 : Voltampérogramme d'oxydation de l'éthanol à différentes concentrations sur $\text{Cu}_2\text{O/ITO}$	32
Figure III.7 : Chronoampérogramme de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O/ITO}$ dans une solution de $0.1 \text{ M NaOH} + 0.2 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $t= 30 \text{ min}$ et $E=1.1 \text{ V/ECS}$	32

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographiques

Tableau I.1 : liste les différentes piles à combustible avec leurs avantages et inconvénients .. 8

Tableau I.2 : Les principales caractéristiques cristallographiques du Cu_2O 11

Tableau I.3 : Quelques propriétés physiques de Cu_2O 12

Chapitre II : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits chimiques commerciaux utilisés..... 21

INTRODUCTION

Introduction

Au cours des dernières décennies, les experts dans le domaine de l'énergie estiment que la consommation mondiale en énergie ne cesse de s'accroître et qu'elle pourrait fortement augmenter dans les prochaines décennies. Cette forte consommation d'énergie proviendrait essentiellement de l'accroissement de la population mondiale et de l'industrialisation des pays en voie de développement. Ce besoin effréné en énergie impliquerait forcément un appauvrissement massif des ressources fossiles et non renouvelables (le pétrole, le charbon et le gaz naturel). De plus, la production de l'énergie, basée sur l'exploitation des hydrocarbures fossiles, engendre de graves problèmes climatiques liés à la pollution atmosphérique due aux émissions de gaz à effet de serre (H_2O , CO_2 , N_2O). En raison de ces inconvénients, il convient de développer des systèmes de production et/ou de stockage d'énergie reposant sur des sources d'énergie renouvelables et répondre à des critères de faisabilité et de rendement, mais également de respect de l'environnement [1,2]. Parmi les solutions envisagées, l'usage des piles à combustible à basse température basées sur des carburants potentiellement renouvelables tels que l'hydrogène et les biocarburants (méthanol et éthanol principalement) est une voie prometteuse [2,3].

Dans les piles à combustible fonctionnant à basse température, les matériaux à base de platine sont les électro-catalyseurs les plus utilisés dans les réactions d'oxydation du combustible et de réduction de l'oxygène. L'hydrogène étant un combustible très pratique, il est considéré comme un vecteur énergétique potentiel en raison de sa cinétique d'oxydation extrêmement rapide, de son pouvoir calorifique élevé. Cependant, l'hydrogène n'est pas un combustible primaire, ce qui signifie qu'il doit être produit à partir d'autres sources, comme le reformage du gaz naturel, la gazéification du pétrole ou du charbon et l'électrolyse de l'eau [3,4]. La production propre de l'hydrogène et les difficultés de stockage et de distribution à grande échelle sont les principaux inconvénients pour une application et une commercialisation des piles à combustible à alimentation directe en hydrogène (PEMFC). De ce fait, d'importants efforts ont été consacrés à l'oxydation électrochimique directe des carburants à base d'alcool et d'hydrocarbures.

Parmi les combustibles organiques liquides, l'éthanol est considéré comme une alternative à l'hydrogène en termes de réactivité à basse température, de manipulation, de distribution et/ou de stockage. L'éthanol est l'alcool simple et dont le mécanisme d'oxydation est moins complexe, ce qui rend son application pour alimenter les piles à combustible à basse

température (DEFC= direct ethanol fuel cell) plus pratique. Par conséquent, une pile à combustible à éthanol directe (DEFC) est l'un candidat potentiel pour satisfaire la demande énergétique future et est capable de remédier aux inconvénients des piles à alimentation directe en hydrogène [5].

Aujourd'hui, l'effet de l'empoisonnement, les coûts élevés et les réserves limitées du Pt sont les principaux inconvénients qui peuvent limiter l'utilisation répandue des piles DEFC. Les différentes études entreprises à ce jour, concernent essentiellement le développement d'électro-catalyseurs, pour l'oxydation anodique de l'éthanol, plus rentables, à faible coût et présentant une tolérance au CO plus élevée [5].

Récemment, les oxydes métalliques, à base de métaux de transition ont attiré une attention particulière, puisque ce type d'oxydes peut présenter des propriétés électrocatalytiques, vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol, comparables à celle du platine dans des conditions appropriées. De plus, ces oxydes présentent l'avantage d'être relativement moins chers et en même temps empêchent la formation du CO. Cependant, l'utilisation des métaux nobles (rares et onéreux) présente toujours un inconvénient majeur en raison du coût de fabrication trop élevé des piles DEFC [6]. Ce problème a motivé des chercheurs à tester de nombreux oxydes de type des métaux de transition à faible coût tels que : Cu, Ni, Co... etc.

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est une alternative potentielle en raison de sa non-toxicité, de la simplicité et du faible coût de son processus de fabrication à partir de matériaux disponibles en abondance [7]. L'élaboration de matériaux d'oxydes de cuivres sous forme de couches minces présente beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés physiques et chimiques remarquables ainsi que leurs perspectives passionnantes pour une variété d'applications [7]. Les différentes techniques d'élaboration habituellement utilisées sont : CVD, pulvérisation cathodique, sol-gel, ablation laser et l'électrodéposition. Cette dernière est connue comme une méthode simple en terme de qualité de couche mince et son faible coût de revient.

Par conséquent, Nous nous sommes fixés comme objectif d'élaborer par voie électrochimique l'oxyde cuivreux Cu_2O sur un substrat d'oxyde d'indium dopé à l'étain, couramment appelé ITO.

Le manuscrit comporte trois chapitres :

Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique relatant sur les piles à combustibles à combustion, leurs classifications, applications, et leur principe de fonctionnement. Aussi, une étude bibliographique relative à l'oxyde de cuivre et à leur

Introduction

utilisation comme matériau anodique dans les piles à combustible à éthanol directe puisque ceux-ci constituent le cœur du travail présenté dans ce manuscrit ;

Le deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques de caractérisations utilisés lors de la déposition électrochimique des couches minces de Cu₂O sur ITO ;

Le troisième chapitre est consacré les résultats expérimentaux obtenus sur l'électrodéposition de film d'oxyde cuivreux sur l'ITO et de son comportement électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol.

Enfin, ce manuscrit se terminera par une conclusion regroupant les principaux résultats obtenus.

Références Bibliographiques

- [1] J. Dailly, « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible à conduction protonique PCFC », Thèse de doctorat, Bordeaux 1, France, (2008).
- [2] P. Joghee, J.N. Malik, S. Pylypenko, R. O'Hayre, *MRS Energy & Sustainability*, 2 (2015) E3.
- [3] P. Barbaro, C. Bianchini, *Catalysis for Sustainable Energy Production, Part: One Fuel Cells*, 2009.
- [4] J.W. Gosselink, Pathways to a more sustainable production of energy sustainable hydrogen-a research objective for Shell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 1125–1129.
- [5] A. El Attar, L. Oularbi, S. Chemchoub, M. El Rhazi, Preparation and characterization of copper oxide particles/polypyrrole (Cu₂O/PPy) via electrochemical method: Application in direct ethanol fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (2020) 8887-8898.
- [6] J.R. Rodriguez, S. Fuentes-Moyado, M.T. Oropeza-Guzman, S.B. Aguirre, José Romo-Herrera, R. Huirache-Acuña, G. Berhault, G. Alonso-Núñez. Methanol dehydrogenation and oxidation on Pt_{1-x}Ni_x/CNTs at low temperature: Effect of Ni addition, *Renewable Energy*, 99 (2016) 437-442.
- [7] N. SAIT, D. AMRANE, «Elaboration et caractérisation de films d'oxyde de cuivre électrodéposés pour des applications photovoltaïques», Mémoire de Master, Université de Bejaïa, Algérie (2017).

Chapitre I:

Etude bibliographiques

Chapitre I: Etude bibliographiques

Ce chapitre comporte deux grandes parties structurées comme suit :

- ✓ La première partie présente les généralités sur les piles à combustible et plus particulièrement sur la pile à combustible à éthanol directe (DEFC) ;
- ✓ La deuxième partie sera consacrée à une étude bibliographique relative à l'oxyde de cuivre et à leur utilisation comme matériaux anodiques dans les piles à combustible à éthanol directe, puisque ceux-ci constituent le cœur du travail présenté dans ce manuscrit.

I.1 Généralité sur les piles à combustible

I.1.1 Définition

Par définition, une pile est un générateur électrochimique qui convertit directement l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique accompagnée d'un dégagement de chaleur sans former de polluants atmosphériques. Le terme pile à combustible (*fuel cell en anglais, PAC en français*) précise que la réaction s'effectue de manière continue tant que le combustible est fourni. Le combustible est fréquemment l'hydrogène, mais des composés hydrocarbonés tels que le méthanol, l'éthanol, le méthane, le gaz naturel et bien d'autres sont également utilisés. L'oxydant (le carburant) est généralement l'oxygène de l'air [1-3].

Une pile à combustible (PAC : dénommée générateur électrochimique ouvert) fonctionne de manière similaire à une pile classique ou une batterie (dénommée générateur électrochimique fermé) ; elles convertissent toutes les deux l'énergie chimique en énergie électrique. Cependant, à l'inverse de la batterie dont les électrodes participent aux réactions électrochimiques, les électrodes de la PAC ne subissent aucune altération pendant le fonctionnement, elles servent seulement de support au catalyseur. Le système ne nécessite donc aucune opération de recharge, il peut fonctionner en continu tant qu'il est alimenté en réactifs (combustible + carburant). Le combustible (réducteur : H₂, hydrocarbures ou alcools) alimente l'anode (pôle négatif) et le carburant (oxydant : généralement O₂ de l'air) alimente la cathode (pôle positif) selon le principe :



Cette pile à combustible à hydrogène/air convertit directement l'hydrogène en électricité avec des rendements largement supérieurs à ceux des moteurs thermiques. Le courant électrique dans le circuit extérieur de la pile est dû aux échanges d'électrons entre l'anode qui les libère et la cathode qui les consomme [1-3]. Le schéma d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible alcaline est présenté sur la figure I.1.

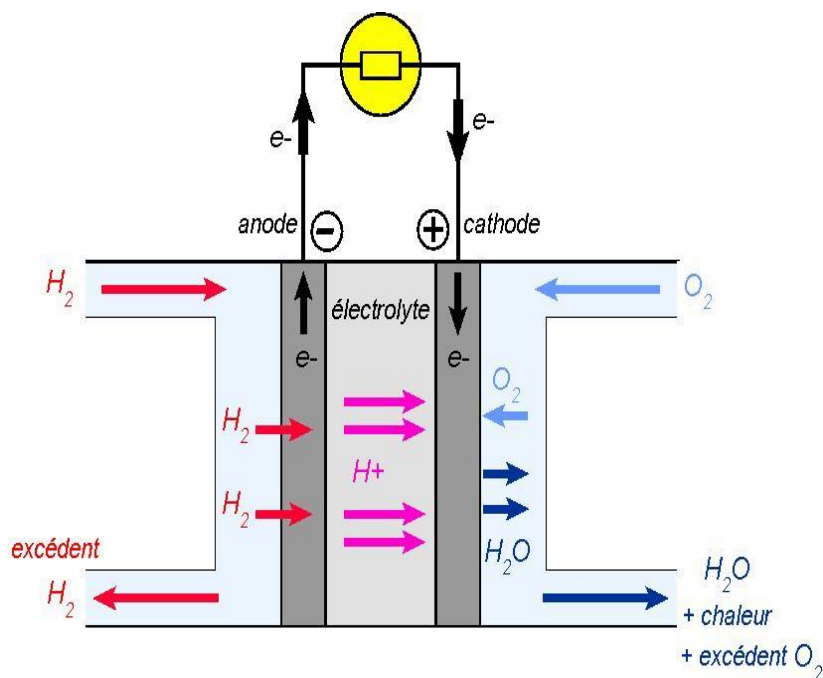


Figure I.1 : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible alcalin.

I.1.2 Différents types de pile à combustibles

Il existe différents types de piles à combustible. Ils sont habituellement classés selon la nature de l'électrolyte utilisé. Un électrolyte basique conduit les ions négatifs de la cathode à l'anode, alors qu'un électrolyte acide conduit les ions positifs en sens contraire. En outre, les piles à combustible se différencient aussi par d'autres aspects importants tels que l'efficacité, la température de fonctionnement, les modes d'alimentation en combustibles (hydrogène, méthanol, oxygène...) et par leurs domaines d'application. Ainsi, on distingue six types de piles à combustible [3-6] :

Cas des électrolytes basiques (les anions OH^- , O^{2-} , CO_3^{2-} migrant de la cathode vers l'anode) :

- ✓ Pile à combustible à électrolyte alcaline (AFC : Alkaline Fuel Cell) : ces piles utilisent l'ion OH^- libéré par réduction catalytique de cette électrolyte alcalin sur la cathode, elles fonctionnent dans un domaine de température compris entre 70 et 100°C ;
- ✓ Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell) : ces piles ont pour électrolyte des carbonates de lithium et de potassium fondus pour faire migrer des ions CO_3^{2-} ; elles fonctionnent à des températures supérieures à 600
- ✓ Pile à combustible à oxyde solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) : ce type de piles exploitent un électrolyte solide pour produire des ions O^{2-} (zircone dopé aux terres rares) ; elles fonctionnent uniquement à très hautes températures (700 et 1000 °C).

Cas des électrolytes acides (les protons H^+ migrent de l'anode vers la cathode) ;

- ✓ Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell) : ces piles utilisent l'acide phosphorique comme électrolyte et fonctionnent à des températures comprises entre 150 et 200 °C ;
- ✓ Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell) : L'électrolyte est constitué d'une membrane solide polymère, fonctionnant à basse température (80 - 200 °C) ;
- ✓ Pile à combustible à alcool directe (DAFC ; Direct Alcohol Fuel Cell) ; c'est une technologie récente et attractive mais qui est encore au stade de l'expérimentation. Elle permet l'utilisation comme combustible un alcool (par exemple le méthanol et l'éthanol) [7].

I.1.3 Les avantages et les inconvénients de la pile à combustible

Ces différentes piles ont chacune leurs avantages et inconvénients, elles semblent avoir chacune des domaines privilégiés d'applications. Les hautes températures de fonctionnement ont pour effet d'accélérer considérablement les vitesses des réactions électrochimiques et d'évite l'utilisation d'électro-catalyseurs à base de métaux nobles. Les principaux inconvénients rencontrés sont liés à la technologie des matériaux soumis à des températures élevées et à un temps de mise en fonctionnement long dû à la montée en température, ce qui pose le problème de manque d'instantanéité au démarrage. Contrairement aux piles fonctionnant à haute température, la pile à combustible à alcools directe (DAFC) présente l'avantage de fonctionner à basse température (démarrage rapide). Cependant, comme toutes les piles, elle présente un certain nombre d'inconvénients dans la mesure où elle utilise des

électrodes recouvertes de métaux précieux (platine) chers et sensibles à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone et certains composés soufrés. Ces composés agissent comme des polluants et empêchent la réaction chimique de se dérouler de manière optimale. Afin de résoudre les problèmes principalement liées à la fiabilité et à des contraintes de développement et d'industrialisation à grande échelle des piles DAFC, de nombreux laboratoires travaillent au développement des catalyseurs capable de pallier les problèmes rencontrés avec le platine [7].

Le tableau I.1 : Liste les différentes piles à combustible avec leurs avantages et inconvénients [3-7].

Types	AFC	PEMFC	DAFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	KOH	Membranes Polymère Nafion-PBI	Membranes Polymère	Acide phosphorique	Carbonate de métaux alcalins	Céramique
Ions mis en œuvre	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Combustible	H_2	H_2	Alcools	H_2	H_2	H_2
Oxydant	O_2	O_2	O_2	O_2	O_2	O_2
Température de fonctionnement (en °C)	60 à 90 °C	60 à 220 °	60 à 90°C	Environ 200 °C	Environ 650 °C	Environ 1050 °C
Puissance	10 à 100kW	0.1 à 500 kW	Jusqu'à 100 MW	Jusqu'à 10 MW	Jusqu'à 100 MW	Jusqu'à 100 MW
Domaine	Portable, transport	Portable, transport, stationnaire	Transport, stationnaire	Transport, stationnaire	Stationnaire	Stationnaire

I.1.4 Pile à combustible à alcools directe (DAFC)

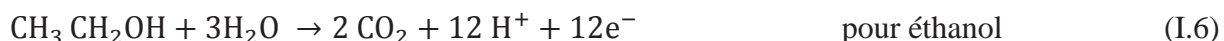
Dans les piles à combustible à alcool DIRECT, les alcools entrent en contact avec l'anode et y sont oxydés. Alors que dans les piles à alcool INDIRECT, les alcools sont transformés en hydrogène par un procédé de reformage externe. L'hydrogène formé est oxydé à l'anode comme dans le cas de la pile à hydrogène PEMFC :



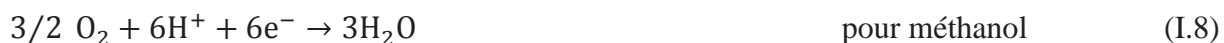
Les piles à alcools direct ont soulevé beaucoup d'intérêt puisque le stockage de ces combustibles est plus simple que celui de l'hydrogène dû à leur nature liquide et au fait que les infrastructures, déjà présentes, nécessiteraient peu de transformations. Les alcools offrent des propriétés qui les placent de manière compétitive face à l'hydrogène [8].

Les réactions anodiques et cathodiques des DAFCs utilisant les trois premiers alcools sont les suivantes :

A l'anode :



➤ A la cathode :



Le schéma général de fonctionnement d'une pile à combustible à alcool direct représenté par la figure ci-dessous montre le cas où la pile est alimentée en éthanol.

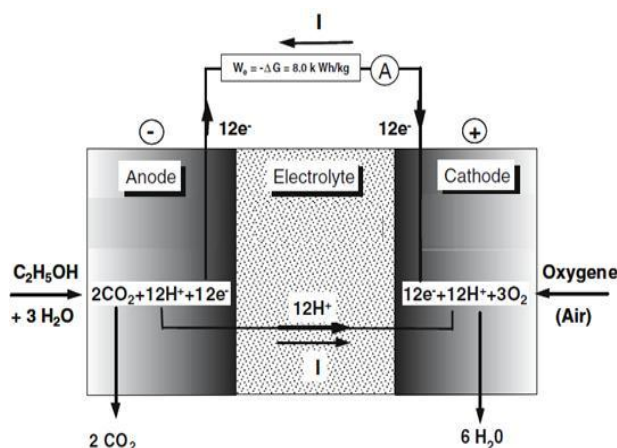


Figure I2 : Diagramme général de fonctionnement d'une pile à éthanol direct [9].

I.2 Généralités sur les oxydes de cuivre Cu_2O

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés uniques. L'oxyde cuivreux Cu_2O est un composé d'oxyde de cuivre important en raison de leur stabilité, de structure cristalline et des propriétés physiques différentes [10]. Il présente une variété intéressante de propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans plusieurs domaines ; dans les cellules solaires [11], les batteries [12], les piles à combustible [13], les bio-capteurs [14], les dispositifs électro-chromiques [15], les applications photo-catalytiques [16]...etc.

I.2.1 Propriétés de Cu_2O

I.2.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) a une structure cubique assez simple (Figure. I.3). Il peut être décrit comme une cellule cubique avec une constante de réseau $a = 0,427 \text{ nm}$, dont des atomes d'oxygène sont aux angles avec une unité tétraédrique Cu_4O au centre. Dans le réseau, chaque atome de cuivre coordonne avec deux atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre, ce qui rend la stœchiométrie de 2:1. Le tableau I.2 résume quelques paramètres cristallographiques propres à l'oxyde de cuivre [10].

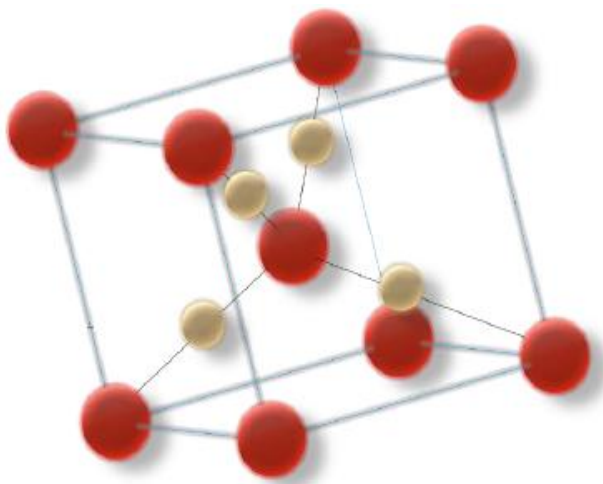


Figure I.3 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxyde de cuivre (Cu₂O).

Tableau I.2 : Les principales caractéristiques cristallographiques du Cu₂O.

Formule	Cu ₂ O
Apparence	Solide rouge-brun
Structure	Cubique
Groupe spatiale	Pn $\bar{3}$ m
Paramètre de maille	$a = b = c = 4.269 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume de maille (\AA^3)	77.83
Longueur de la liaison Cu-O (\AA)	1.849
Séparation O-O (\AA)	3.68
Séparation Cu-Cu (\AA)	3.012
Distance interatomique d_{hkl} (\AA)	2.465

I.2.1.2 Propriétés physiques de Cu₂O

L'oxyde cuivreux est un solide rougeâtre avec une densité de 6,0 g/cm³. Il a un point de fusion de 1235°C et ne se dissout pas dans l'eau [17]. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques, Cu₂O est un semi-conducteur de type p. Il a une bande d'énergie interdite directe de 1,9~2,1 eV [17] et peut être préparé par oxydation thermique [18,19], par oxydation anodique [20], dépôt par pulvérisation [21] et par déposition électrochimique [22,23]. Les

propriétés électriques des films d'oxyde cuivreux varient considérablement avec les méthodes de préparation, qui résultent de la grande variation de la résistivité des films Cu_2O [24]. En outre, il présente des propriétés intéressantes comme une riche structure excitonique, qui permet l'observation d'une série bien définie de caractéristiques excitoniques dans le spectre d'absorption et de photoluminescence de Cu_2O en vrac [18]. D'autres propriétés physiques du matériau sont données dans le tableau I.3 suivant :

Tableau 1.3 : Quelques propriétés physiques de Cu_2O [10].

Propriété	Valeur
Masse volumique	6.10 g.cm^{-3}
Masse moléculaire	$143.09 \text{ g.mol}^{-1}$
Pourcentage atomique (%)	Cu : 66.67 – O : 33.33
Pourcentage massique (%)	Cu : 88.82 – O : 11.18
Constante diélectrique relative	7.6
Largeur de la bande interdite (E_g)	1.9 - 2.2 eV
Masse d'un électron de la bande de conduction	$0.92 m_0$
Masse d'un trou de la bande de valence	$0.36 m_0$
solubilité	Dans l'eau : non. Dans l'acide : oui

I.2.1.3 Propriétés électriques de Cu_2O

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été largement étudiées. Cet oxyde, soit en état massif ou sous forme de couche mince, est un semi-conducteur de type p [25,26] avec une bande interdite (E_g) de l'ordre de 2 eV [25-27]. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre [28]. Cet oxyde peut donc s'écrire Cu_{2-y} .

I.3 Techniques déposition des couches minces de Cu_2O

Les processus amenant à la formation des couches minces de Cu_2O sont différents selon la technique de dépôt utilisée pour faire croître ces couches. Par exemple, on peut mentionner la déposition chimique en phase vapeur (CVD), dépôt par bain chimique, oxydation du cuivre

métallique, ablation laser, pulvérisation cathodique, déposition par voie électrochimique (electrodeposition), etc...

Dans les dernières années, l'électrodéposition est l'une des méthodes la plus intéressante pour la synthèse des couches minces de Cu_2O . Ces principaux avantages sont la possibilité de déposer à basse température, faible coût et de donner des couches plus homogènes.

I.4 L'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique de synthèse de films minces appartenant à la discipline de l'électrochimie. Elle permet, par l'application d'un courant électrique (utilisé comme force motrice) circulant dans un liquide conducteur (électrolyte), d'assurer une réaction chimique. Celle-ci dépend directement de la nature des sels métalliques dissous dans le bain électrolytique. Le métal à déposer est alors présent sous forme ionique et se réduit pour former un dépôt métallique solide à la cathode. Les électrons assurant la réaction de réduction proviennent de la cathode. La figure I.4 présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Au cours de la déposition, il faut veiller à ce que la source des ions métalliques à réduire soit en quantité suffisante dans l'électrolyte. Le phénomène est régi par l'équation suivante [29] :



Où M est le métal considéré

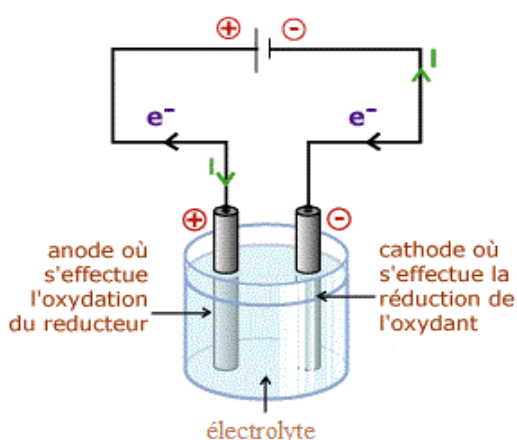


Figure I4: Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [30].

Le dépôt des métaux peut être effectué soit à un potentiel imposé correspondant au pic de réduction de l'ion, soit par balayage successif. Il dépend essentiellement du matériau, de l'électrolyte et du milieu réactionnel (solvant, pH, concentration) [30].

I.4.1 Electrodeposition des couches minces de Cu_2O

La morphologie et la structure des couches minces obtenues par voie électrochimique dépendent fortement de la compétition entre les processus de nucléation et de croissance cristalline. Les différents mécanismes qui interviennent lors du processus de déposition de Cu_2O montrent que la réduction des ions Cu^{2+} en Cu^+ est une étape essentielle pour le déclenchement de l'électrodeposition de Cu_2O :



Ensuite, il y aura une réaction chimique entre les ions Cu^+ et les ions OH^- présents dans l'électrolyte pour former le Cu_2O :



Après la formation des premiers germes sur la surface de l'électrode (substrat), ils vont suivre une nucléation soit une nucléation progressive (les germes croissent progressivement en fonction du temps) ou une nucléation instantanée (recouvrement instantané de tous les sites actifs par les germes) selon les conditions d'élaboration. La nucléation est supposée prendre place dans les sites actifs de la surface du substrat telle que les marches ou les défauts de surface. Ensuite, les germes vont croître sur la surface Et enfin, le processus de diffusion devient l'étape limitante pour la formation de la couche de Cu_2O [10].

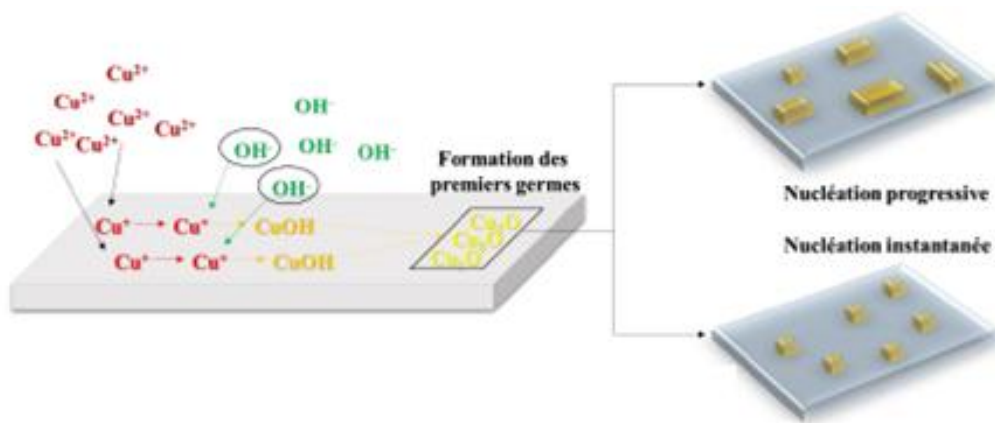


Figure I.5 : Mécanisme de formation des couches minces de Cu_2O obtenues par voie électrochimique [10].

I.5 Applications du Cu_2O dans les piles à combustible

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie ; notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, piles à combustibles, biotechnologie, photo-catalyse, nanotechnologie.

- Dans des études récentes, Pattanayak et al. [13] ont démontré que le nanocomposite $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PPy-GO}$ développé à faible coût est un catalyseur anodique alternatif efficace, stable et prometteur pour les applications DMFC.
- Une autre étude réalisée par Benzghiche-imploul et al. [31] dans lesquelles ils ont étudié l'effet du temps d'électrodéposition sur la structure, la composition et la morphologie des couches minces de Cu_2O à partir d'un bain acétate dont le pH est autour de 6. Ils ont montré que l'augmentation de concentration du méthanol provoque une augmentation du nombre de molécules sur la surface active, ce qui entraîne une augmentation du courant d'oxydation, et cela confirmant l'oxydation catalytique du méthanol sur l'électrode de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$.
- El attar et al. [32] ont étudié les caractérisations et les propriétés structurales et électrochimiques du $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PPy}/\text{CPE}$ et expliquer le mécanisme d'électrooxydation de l'éthanol à partir d'un milieu alcalin. Ils ont montré que l'électrodéposition de particules de cuivre sur un film de polypyrrole a amélioré l'activité catalytique vers l'oxydation de l'éthanol avec une densité de courant de 2.25 mA cm^{-2} à 0.8 V .

Références bibliographiques

- [1] M. Bowker, « J R H Ross (ed): Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications », Catal. Lett. 142 (2012) 1411.
- [2] T. Ishihara, « Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells », Springer, 2009.
- [3] L. Pan, G. Zhu, Perovskite Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications, (2016).
- [4] T. Pichonat, « Etude conception et réalisation d'une pile à combustible miniature pour applications portables », Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comte, France, (2005).
- [5] R.F. Cienfuegos, « Synthèse par voie sol-gel et mise en forme de couches épaisses de nickelates de lanthane: Applications comme cathodes de piles à combustible SOFC », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, France, (2008).
- [6] D. Candusso, « Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France (2010).
- [7] M. Aissat Fares, « Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite », Thèse de Doctorat, Université USTHB, Algérie, 2019.
- [8] M. Nacef, A.M. Affoune, “Comparison between direct small molecular weight alcohols fuel cells and hydrogen fuel cell's parameters at low and high temperature. Thermodynamic study. Int. J. Hydrog. Energy, 36 (6) (2011) 4208.
- [9] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, C.C. Delime, J.M Leger, Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), J. Power Sources, 105 (2002) 283.
- [10] I.Y Bouderbala, « Fabrication des homo-jonctions n-p d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, (2019).
- [11] H. Lahmar, F. Setifi, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, On the electrochemical synthesis and characterization of p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction” J. Alloys Compd, 718 (2017) 36.

- [12] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, X. Zhang, Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 2682.
- [13] P. Pattanayak, N. Pramanik, P. Kumar, P. Paban Kundu, Fabrication of cost-effective non-noble metal supported on conducting polymer composite such as copper/polypyrrole graphene oxide (Cu₂O/PPy-GO) as an anode catalyst for methanol oxidation in DMFC, *Int. J. Hydrog. Energy*, 4 (2017) 1.
- [14] L. Tang, K. Huan, D. Deng, L. Han, Z. Zeng, L. Luo, Glucose sensor based on Pd nanosheets deposited on Cu/Cu₂O nanocomposites by galvanic replacement, *Colloids Surf., B*, 188 (2020) 110797.
- [15] R. Neskovska, M. Ristova, J. Velevska, M. Ristov, Electrochromism of the electroless deposited cuprous oxide films, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 4717.
- [16] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-zadeh, Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 5247.
- [17] D.D. Arhin, « Elaboration et caractérisation des couche mince », Thèse de doctorat, Université de Trento, Italie, (2006).
- [18] V. Figueiredo, E. Elangovana, G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Francob, E. Alvesb, R. Martinsa, E. Fortunato, Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 3949.
- [19] M. Kaur, K.P. Muthe, S.K. Deshpande, S. Choudhury, J.B. Singh, N. Verma, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper, *J. Cryst. Growth*, 289 (2006) 670.
- [20] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, F. Mucklich, J.F. Pierson, Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu₂O thin films after air annealing, *J. Appl. Phys.*, 115 (2014) 073505.
- [21] S. Ghosh, D.K. Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, W. Assmann, Deposition of thin films of different oxides of copper by RF reactive sputtering and their characterization, *Vacuum*, 57 (2000) 377.
- [22] X.M. Liu, Y.C. Zhou, Electrochemical deposition and characterization of Cu₂O nanowires, *Appl. Phys. A*, 81 (2005) 685.

- [23] S. Laidoudi, A. Y. Bioud, A. Azizi, G. Schmerber, J. Bartringer, S. Barre, A. Dinia, Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films, *Semicond. Sci. Technol.*, 28 (2013) 115005.
- [24] M.F. Al-Kuhaili, Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O), *Vacuum*, Volume 82, Issue 6, 19 February (2008) 623.
- [25] A.E. Rakhshani, The role of space charge limited current conduction in evaluation of the electrical properties of thin Cu₂O films, *J. Appl. Phys.*, 69 (1990) 2365.
- [26] M.T.S. Nair, L. Guerrero, O.L. Arenas, P.K. Nair, Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics, *Appl. Surf. Sci.* 150 (1999) 143.
- [27] A.O. Musa, T. Akomolafe, M.J. Carter, Production of Cuprous Oxide, a Solar Cell Material, by Thermal Oxidation and a Study of Its Physical and Electrical Properties, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 51 (1998) 305.
- [28] F. A. LowenHeim, *Modern Electroplating*, *J. Electrochem. Soc.*, 121, (1978).
- [29] A. Zaabar, « Electrodeposition par voltampérométrie et cémentation des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie », Thèse de doctorat, université de Bejaia, Algérie, (2015).
- [30] M. Amer, « Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, (2013).
- [31] T. Benzghiche-Imloul, H. Hammache-Makhloufi, N. Ait Ahmed, Electrocatalytic oxidation of alcohols on Cu₂O/Cu thin film electrodeposited on titanium substrate Surface, *Rev. Lett.*, 23 (2016) 1650041.
- [32] A. El Attar, L. Oularbi, S. Chemchoub, M. El Rhazi, Preparation and characterization of copper oxide particles/polypyrrole (Cu₂O/PPy) via electrochemical method: Application in direct ethanol fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (2020) 8887.

Chapitre II:

***Méthode d'élaboration et techniques
de caractérisations***

Chapitre II : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés lors de la déposition électrochimique des couches minces de Cu_2O sur ITO.

II.1 Méthode expérimentale

II.1.1 Dispositif expérimental utilisé

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure II.1, il est constitué essentiellement d'un Potentiostat/Galvanostat (VoltaLab - PGZ301) piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel Volta Master 4, une cellule électrochimique à trois électrodes (cellule en verre Pyrex d'une capacité de 75 ml) reliée au VoltaLab et un bain thermostat permettant le contrôle de la température lors des expériences.

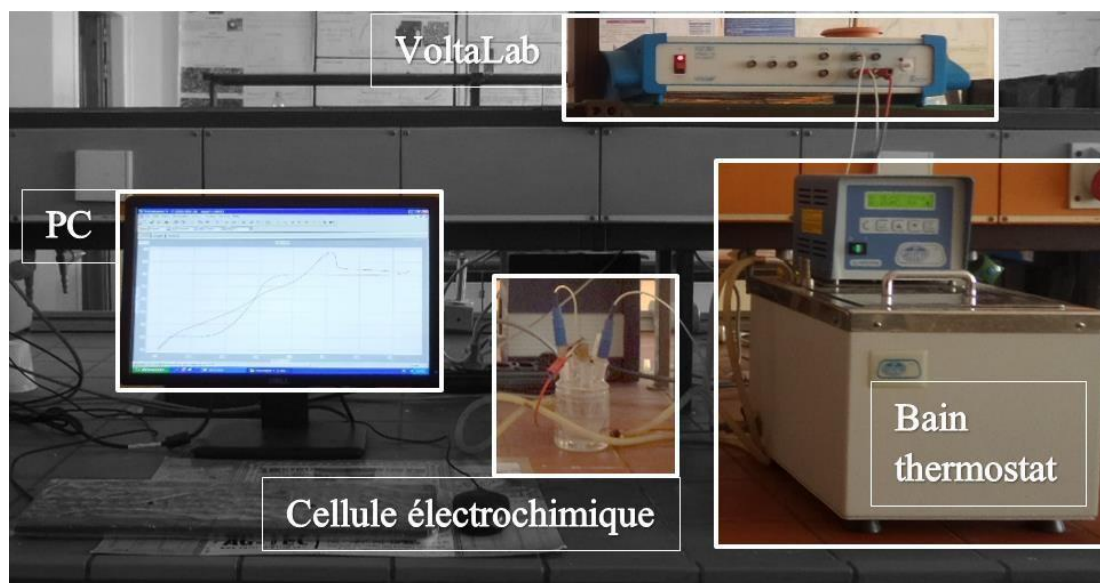


Figure II.1 : Montage expérimental utilisé.

La cellule électrochimique à trois électrodes utilisée est constituée de :

- **Electrode de référence** : C'est une électrode au calomel saturé ($\text{ECS}:\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$), qui permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail.
- **Electrode auxiliaire** (anode ou contre électrode) : C'est une plaque en platine (Pt).

- **Electrode de travail** (cathode) : Les substrats utilisés sont en verre recouvert d'une couche semi-conductrice d'étain dopé par l'indium (ITO).

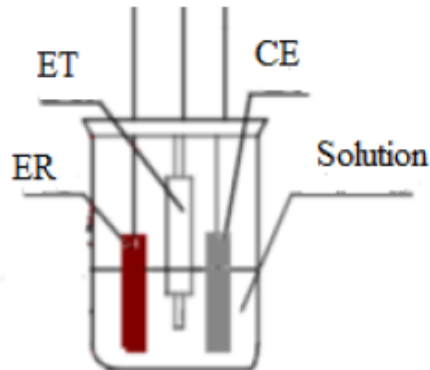


Figure II.2 : Cellule électrochimique [1].

Dans une cellule électrochimique à trois électrodes, le courant circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire et le potentiel est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Pour réaliser le processus d'électrodéposition de l'oxyde de cuivre nous avons utilisé des électrodes fixes montées verticalement.

II.1.2 Préparation des substrats

Avant de tremper les substrats dans la solution, les substrats d'ITO sont soigneusement nettoyés puis plongés dans la solution. Ils sont nettoyés selon le protocole suivant :

- Les substrats d'ITO sont découpés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Dégraissage pendant quelque minute (10 min) dans l'acétone pure puis l'éthanol dans ultrason enfin il bien rincé par l'eau distillée.
- Séchage à l'air à température ambiante pour éliminer les traces d'impuretés collées à la surface du substrat.

II.1.3 Bain d'électrodéposition

Le bain électrolytique et les conditions utilisées pour l'élaboration les couches de Cu_2O est composé comme suivant :

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits chimiques commerciaux utilisés.

Bain électrolytique	La formule chimique	Concentrations (mol/l)
Sulfate de cuivre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.05
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0.05
Hydroxyde de Sodium	NaOH	0.1
pH		11
Température		60 C°
Potentiel		-0.5 V/ECS
Temps de déposition		10 min
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.1 0.2

II.2 Techniques d'élaboration électrochimique

II.2.1 Voltamétrie cyclique (VC)

La voltamétrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogramme ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure ci-dessous (Figure II.3) [2].

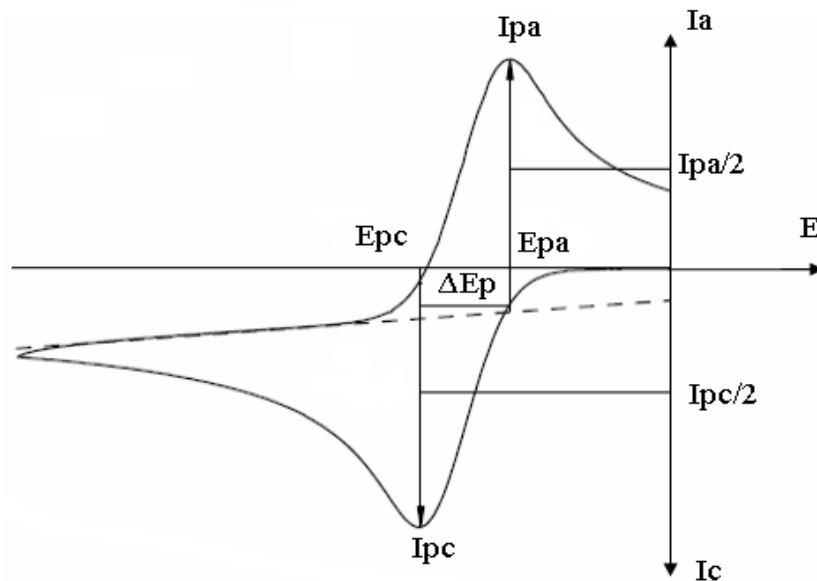


Figure II.3 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et caractéristiques [3].

Avec :

- I_{pa}, I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique ;
- E_{pa}, E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique ;
- E_{pa/2}, E_{pc/2} : potentiels à mi -hauteur pics anodiques et cathodique ;
- ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}.

II.2.2 Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline.

Le tracé de la courbe chronoampérométrique appelée aussi transitoire courant-temps est caractérisé par trois étapes essentielles (Figure II.4) :

- **Zone I** : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les premiers germes sur la surface de l'électrode de travail.
- **Zone II** : Correspond à la croissance des germes donc l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

- **Zone III** : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé [4].

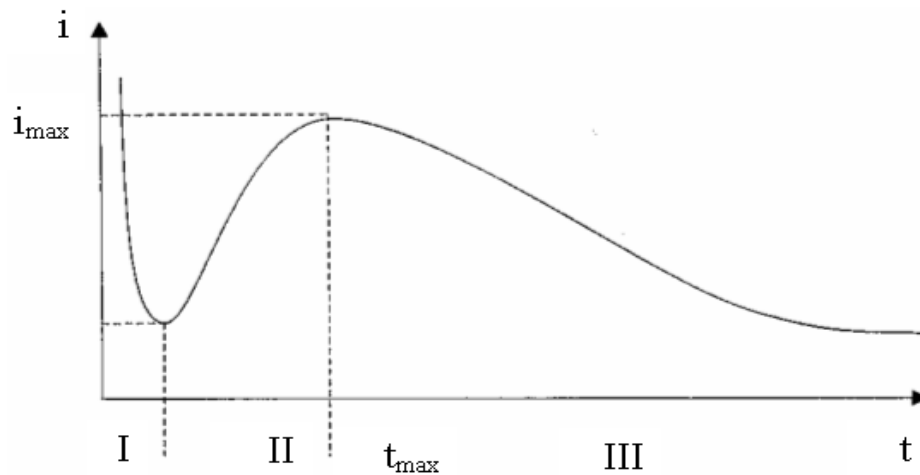


Figure II.4 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [5].

II.3 Techniques de caractérisations

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la structure cristalline, les paramètres et l'orientation cristallographiques des échantillons étudiés. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince. Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Relation de Bragg).

On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- λ : la longueur d'onde rayonnement incident.
- θ : Angle de Bragg.
- n : ordre de la diffraction.
- d_{hkl} : Distance inter réticulaire

En considérant qu'un matériau est composé d'un ensemble de N plans atomique équidistants avec une distance d de séparation entre le réseau cristallin, ce matériau est excité avec une onde incidente monochromatique de longueur [6].

II.3.1.1 Principe

Le principe de cette technique consiste à bombarder l'échantillon par les rayons X et à examiner l'intensité diffusée dans une orientation de l'échantillon dans l'espace. Les rayons X diffusés provoquent une interférence entre eux et l'intensité manifeste des maxima dans certaines directions. Un phénomène de diffraction est alors obtenu. L'intensité détectée est enregistrée en fonction de l'angle de déviation du faisceau et le spectre résultant s'appelle un diffractogramme [7,8].

La relation de b Bragg, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif [9].

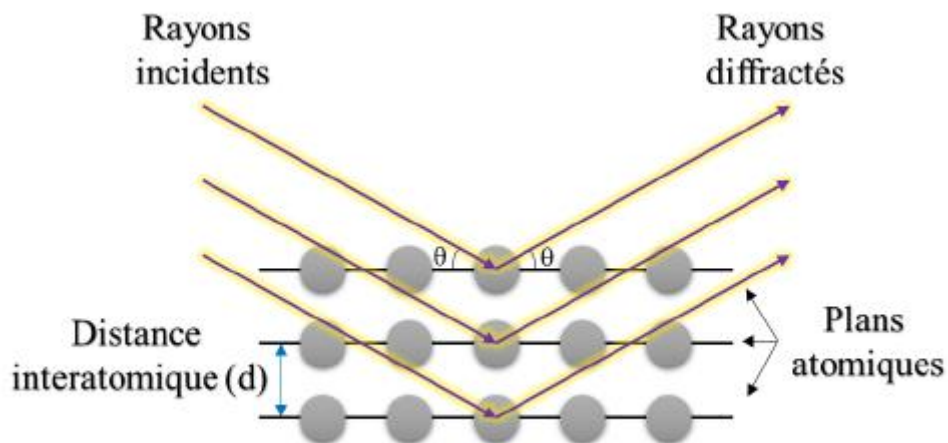


Figure II.5 : Principe de la diffraction des rayons X (DRX).

II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de l'épaisseur nécessite l'analyse d'une section de l'échantillon.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires comme le montre la figure II.6. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi, et l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaire sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique [10].

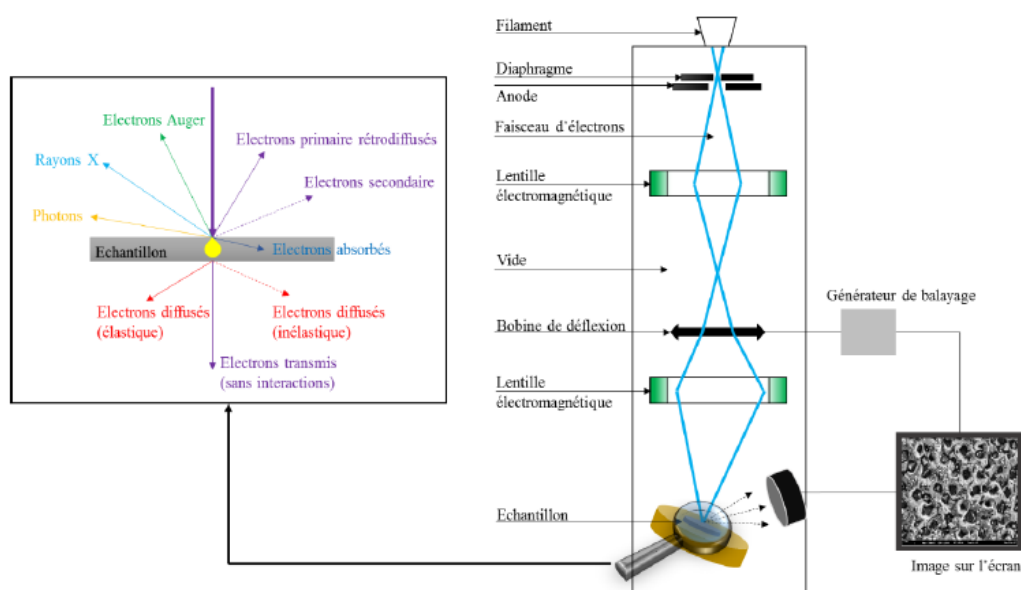


Figure II.6 : Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Références bibliographiques

- [1] O. Benhamouche, T. Djermoun, « Oxydation Electrochimique du Glucose et de l'Acide Ascorbique sur des Couches Minces d'Oxyde Cuivreux Cu_2O », Mémoire de Master, Université A. MIRA. Béjaïa, Algérie, (2015).
- [2] L. Kavan, J. Koryta, J. Dvorák, « principles of electrochemistry », 2^{ème} édition, John Wiley and Sons, New York, (1993).
- [3] F. ROUESSAC, A. ROUESSAC, « Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes », 6^{ème} édition, Dunos, Paris, France, (2004).
- [4] B. Tremillon, « Electrochimie Analytique et Réaction en Solution », 1^{er} édition, Masson, Paris, France, (1993).
- [5] D. Sabrine, « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn, Mémoire de Magistère », Université de Ferhat Abbas-Sétif 1, Algérie, (2014).
- [6] T. Adel Chez, « contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », Mémoire de Magistère, Université Les Frères Mentouri Constantine, Algérie, (2010).
- [7] N. Bohli, « Etude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et applications en micro-électronique », Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France, (2009).
- [8] A. Bouraiou, « Elaboration et caractérisation des couches minces CuInSe_2 par électrodeposition ». Thèse de Doctorat, Université Les Frères Mentouri Constantine, Algérie, (2009).
- [9] A. Bouhali, « Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Strontium », Mémoire de Magistère, Université Les Frères Mentouri Constantine, Algérie, (2005).
- [10] I.Y Bouderbala, « Fabrication des homo-jonctions n-p d'oxyde de cuivre pour des applications aux photovoltaïques et à l'optoélectronique », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, (2019).

Chapitre III :

***Discussions des résultats
expérimentaux***

Chapitre III : Discussions des résultats expérimentaux

III.1 Elaboration du dépôt d'oxyde cuivreux Cu_2O par la méthode chronoampérométrie

L'élaboration des films d'oxyde cuivreux (Cu_2O) sur le substrat d'ITO par la méthode chronoampérométrie a été réalisée à partir d'un électrolyte contenant 0.05 M de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et 0.05 M de l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Le pH de l'électrolyte a été maintenu à 11 par l'ajout de 1 M de NaOH. La figure III.1 montre le transitoire de courant expérimental pour l'électrodéposition d'un film mince de Cu_2O enregistré à un potentiel de -0.5 V/ECS pendant 10 min à la température 60°C.

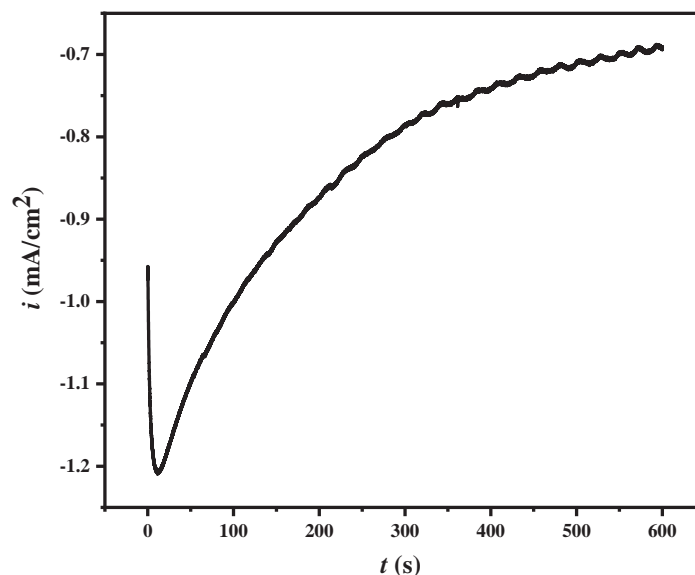


Figure III.1 : Courbe courant-temps lors de l'électrodéposition de Cu_2O sur le substrat ITO à $E = -0.5$ V pendant 10 min.

Au début de la courbe, la densité de courant a été augmentée tout au long des premières secondes pour atteindre une valeur maximale de -1.20 mA/cm^2 , ce qui correspond à la charge de la double couche et à la formation des premiers germes de Cu_2O sur le substrat d'ITO. Ensuite, la densité de courant a été diminuée, expliquant le processus de nucléation-croissance de Cu_2O limité par la diffusion d'espèces électro-actives [1].

Les films de Cu_2O obtenus sont uniformes, adhérents et ont une couleur jaune (Figure III.2).

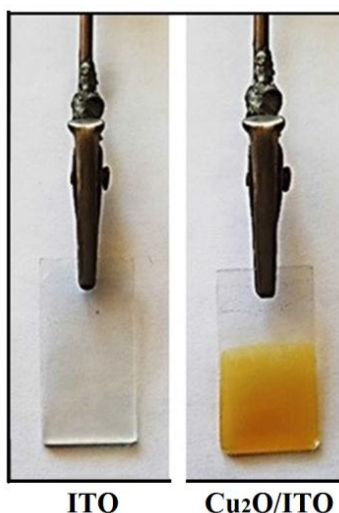


Figure III.2 : Image photographique de couche de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ synthétisée à $E = -0.5 \text{ V}$ pendant 10 min.

Ce résultat est en accord également avec les travaux effectués par Hu et al [2] et Kari et al [3].

III.2 Caractérisation structurale par DRX

La figure III.3 illustre le diffractogramme de la couche de Cu_2O cultivé sur un substrat d'ITO par chronoampérométrie à un potentiel de -0.5 V .

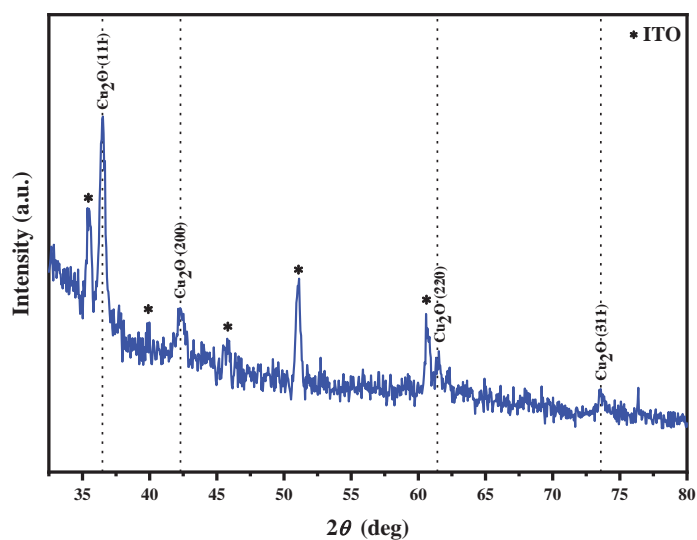


Figure III.3 : Diffractogramme DRX de couche mince de Cu_2O élaborée à -0.5 V pendant 10 min.

En dehors des pics de diffraction correspondant au substrat ITO marqués par des étoiles, les pics de valeurs 2θ de 36.39° , 42.30° , 61.41° et 73.41° correspondant respectivement aux plans cristallins (111), (200), (220) et (311), sont affectés à la structure cubique de Cu_2O (JCPDS n 05-0667). De plus, aucune impureté telle que l'oxyde cuivrique (CuO) ou le Cu métallique ne se trouve dans le spectre DRX, ce qui indique que le film Cu_2O déposé a une phase pure et peut donc être obtenu par une méthode électrochimique simple.

Dans notre cas, l'intensité du pic (111) par rapport aux autres orientations montre que les couches minces de Cu_2O vont croître perpendiculairement à la face (111) qui a une faible énergie de surface [4].

En utilisant la relation de Scherrer (Eq.III.1) [5], nous avons pu calculer la taille moyenne des cristallites de la couche Cu_2O déposée sur ITO qui est égale à 37.47 nm.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Où D est La taille moyenne des cristallites (nm). λ est La longueur d'onde des rayons X (\AA) utilisée. Où β est la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon une orientation cristallographique (FWHM : full width at half maximum) exprimée en radian. θ est l'Angle de diffraction en degrés.

III.3 Caractérisation morphologique par MEB

La morphologie de la surface du film a été étudiée par la microscopie électronique à balayage (MEB) comme le montre dans la figure III.4.

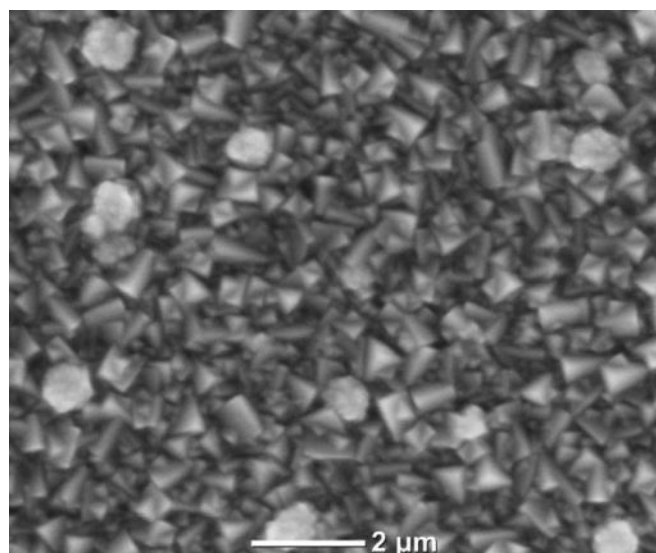


Figure III.4 : Image MEB d'un film mince de Cu_2O déposé sur ITO.

Comme nous pouvons le voir, la couche de Cu_2O cultivée présente une distribution aléatoire, hétérogène avec un mélange de prismes pyramide triangulaire et de pyramides à quatre côtés de dimension comprisés entre $0.4 \mu\text{m}$ et $1.0 \mu\text{m}$. Ce résultat est cohérent avec l'analyse DRX donc les prismes pyramides triangulaires observés correspondent au plan (111) et les pyramides à quatre côtés correspondent au plan (220) de la structure cubique de Cu_2O [6].

III.4 Etude du comportement électro-catalytique de Cu_2O vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol

Le but de cette étude est l'oxydation de l'éthanol en solution alcaline, donc la réponse de l'électrode de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ déposé par mode chronoampérométrique à l'électro-oxydation de l'éthanol a été étudiée par voltamétrie cyclique dans une solution contenant 0.2 M d'éthanol et 0.1 M NaOH . La figure III.5 montre les voltamogrammes cycliques enregistrés de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ en l'absence et en présence d'éthanol avec une vitesse de balayage de 20 mV/s .

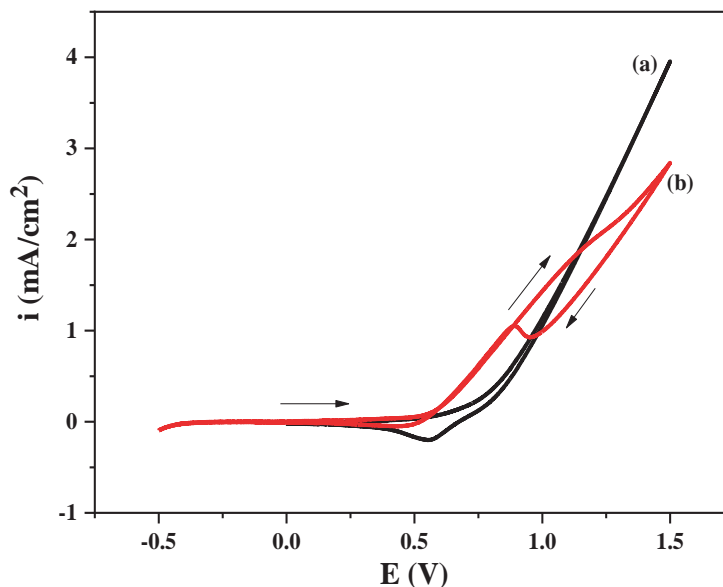


Figure III.5 : (a) Voltammogrammes cycliques de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ dans 0.1 M NaOH en l'absence et (b) en présence de 0.2 M d'éthanol.

En l'absence d'éthanol aucune réponse n'est observée sur l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ (figure III.5a), contrairement en présence de 0.2 M d'éthanol dans la solution (Figure III.5b), l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ montre un pic situé à 1.1 V avec une densité de courant d'environ 1.74 mA/cm^2 caractéristique à l'oxydation électro-catalytique de l'éthanol sur l'électrode de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$. Ces résultats sont comparables aux résultats trouvés dans la littérature [7,8].

III.4.1 Effet de la concentration de l'éthanol

L'influence de la concentration de l'éthanol sur les réponses voltampérométriques des films $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ a été étudiée dans une solution de NaOH (0.1 M) à une vitesse de balayage de 20 mV/s . Les résultats obtenus montrent que le courant des pics d'oxydation de l'éthanol augmente avec l'augmentation de sa concentration de 0.2 M à 0.5 M .

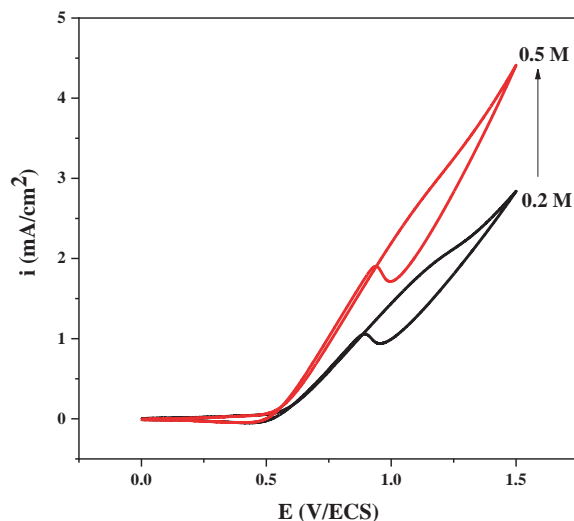


Figure III.6 : Voltampérométrie d'oxydation de l'éthanol à différentes concentrations sur Cu₂O/ITO.

III.4.2 Stabilité de la réponse de l'électrode Cu₂O/ITO vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol

Une analyse chronoampérométrique a été utilisée pour examiner la stabilité électrocatalytique de l'électrode Cu₂O/ITO. La figure III.7 montre la courbe de chronoampérométrie de l'oxydation d'éthanol sur l'électrode Cu₂O/ITO dans une solution contenant 0.1 M NaOH et 0.2 M d'éthanol à un potentiel anodique imposé de 1.1 V pendant 30 min.

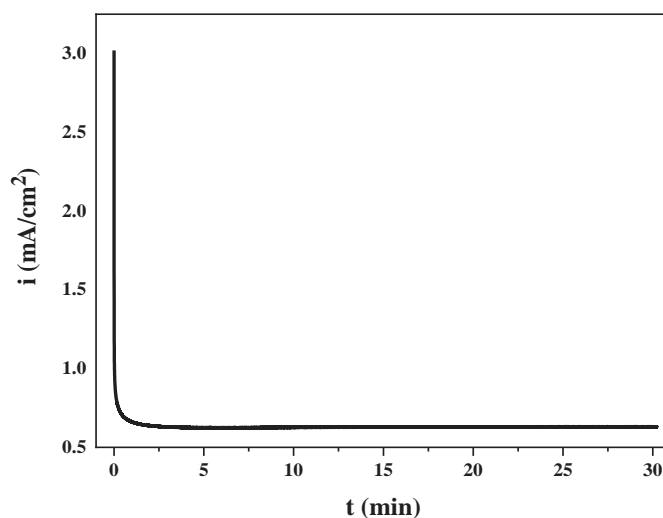


Figure III.7 : Chronoampérométrie de l'électrode Cu₂O/ITO dans une solution de 0.1 M NaOH + 0.2 M C₂H₅OH, $t= 30$ min et $E=1.1$ V/ECS.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III.7, l'électrode Cu₂O/ITO montre une diminution de la densité de courant par rapport de leur valeur maximale (3 mA/cm²) dans les premières secondes. Cependant, après cette valeur initiale, la densité de courant reste stable pendant 30 min (0.65 mA /cm²). Ces résultats prouvent que l'électrode Cu₂O/ITO obtenue peut être utilisée comme catalyseur avec une activité catalytique élevée et une bonne stabilité pour l'oxydation de l'éthanol.

Références bibliographiques

- [1] A. Herbadjia, I.Y Bouderbala, L. Mentar, A. Azizi, Effect of Copper Sulfate Concentration on the Electrochemical Nucleation Process: Growth and Properties of n-Type Cu₂O Thin Films, *Russ. J. Electrochem.* 55 (12): (2019) 1336.
- [2] F. Hu, K.C. Chan, T.M. Yue, C. Surya, Electrochemical synthesis of transparent nanocrystalline Cu₂O films using a reverse potential waveform, *Thin Solid Films*, 550 (2014) 17.
- [3] E.R.K. Brown, K.-S. Choi, *Chem. Commun.* (2006) 3311.
- [4] L.I. Bendavid, E.A. Carter, First-Principles Predictions of the Structure, Stability, and Photocatalytic Potential of Cu₂O Surfaces, *J. Phys. Chem. B* 117 (49): (2013) 15750.
- [5] R. Jenkins, R.L. Snyder, "Introduction to X-ray powder diffractometry", (Wiley, New York, 1996), p. 89.
- [6] X. Wu, J. Liu, P. Huang, Z. Huang, F. Lai, G. Chen, L. Lin, P. Lv, W. Zheng, Y. Qu, Engineering crystal orientation of p-Cu₂O on heterojunction solar cells, *Surf. Eng.* 33 (7) (2017) 542.
- [7] T. Benzghiche-Imloul, H. Hammache-Makhloufi, N. Ait Ahmed, Electrocatalytic oxidation of alcohols on Cu₂O/Cu thin film electrodeposited on titanium substrate Surface, *Rev. Lett.*, 23 (2016) 1650041.
- [8] A. El Attar, L. Oularbi, S. Chemchoub, M. El Rhazi, Preparation and characterization of copper oxide particles/polypyrrole (Cu₂O/PPy) via electrochemical method: Application in direct ethanol fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (2020) 8887.

CONCLUSION

Conclusion

Durant ce travail de mémoire, une électrode à base d'oxyde de cuivre ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$) a été synthétisée par la méthode de chronoampérométrie (CA) en utilisant un bain sulfurique et l'acide citrique comme agent complexant. Leurs propriétés électro-catalytiques ont été testées dans la réaction d'oxydation d'éthanol suivie par deux méthodes électrochimiques : voltampérométrie cyclique (VC) et chronoampérométrie (CA).

Les principaux résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

- Les analyses structurales par DRX montrent la formation de la phase cubique de Cu_2O avec une orientation préférentielle suivant la direction (111). La taille moyenne des cristallites de la couche Cu_2O déposée sur ITO qui est égale à 37.47 nm.
- Les micrographies MEB montrent une distribution aléatoirement, hétérogène avec un mélange de prismes pyramide trigonale et de pyramides à quatre côtés de dimension comprises entre 0,4 μm et 1,0 μm .
- Le comportement électrochimique d'électrode synthétisée ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$) a été étudié par voltampérométrie cyclique (VC) et chronoampérométrie (CA), à la température ambiante, dans une solution électrolytique constituée d'un mélange de NaOH (0.1 M) et d'éthanol.
- Le catalyseur élaboré basé sur Cu_2O possède une bonne propriété électro-catalytique dans la réaction d'oxydation de l'éthanol. Par ailleurs, Cu_2O offre les avantages d'une bonne stabilité pour l'oxydation de l'éthanol.

Résumé :

Ce travail a pour objet l'élaboration et la caractérisation d'une électrode catalytique à base des couches minces d'oxyde de cuivre (Cu₂O) pour l'oxydation de l'éthanol. Les couches minces de Cu₂O ont été préparées avec succès par la déposition électrochimique sur ITO dans un bain de sulfate à un potentiel de -0,5 V/ECS pendant 10 min. Les analyses structurales par DRX ont montré la formation de la phase cubique de Cu₂O avec une orientation préférentielle suivant la direction (111). Les micrographies MEB ont montré une distribution aléatoirement, hétérogène avec un mélange de prismes pyramide trigonale et de pyramides à quatre côtés.

L'électrode Cu₂O/ITO a été étudiée pour l'oxydation électrochimique de l'éthanol dans un milieu alcalin 1M NaOH en utilisant la méthode de voltammétrie cyclique (CV). Les résultats suggèrent que l'électrodéposition de la couche mince de Cu₂O sur le substrat ITO a amélioré l'activité catalytique vers l'oxydation de l'éthanol avec une densité de courant de 1.74 mA.cm⁻² à 1.1 V. Pour résumer, la bonne activité catalytique, la stabilité et la préparation facile de l'électrode Cu₂O/ITO est considéré comme un bon électro-catalyseur pour l'oxydation de l'éthanol.

Mots clés : Couches minces de Cu₂O; Electrodeposition ; Ethanol ; Oxydation électro-catalytique.

Abstract:

This work aims to develop and characterize a catalytic electrode based on thin films of cuprous oxide (Cu₂O) for electrocatalytic oxidation of ethanol. The Cu₂O thin films were successfully prepared by electrochemical deposition under a potentiostatic condition of -0.5 V/SCE from sulphate bath for 10 min onto ITO substrate. The structural analyzes by XRD of as-prepared electrode showed the formation of the cubic phase of Cu₂O with a preferential orientation in the direction (111). SEM micrographs showed a randomly heterogeneous distribution and a mixed of trigonal pyramid prisms and four-sided pyramids. The Cu₂O/ITO electrode was investigated for the electrochemical oxidation of ethanol in 1 M NaOH alkaline medium using cyclic voltammetry (CV) method. Our findings suggest that the electrodeposition of Cu₂O on ITO substrate enhanced the catalytic activity towards the ethanol oxidation with a peak current density of 1.74 mA.cm⁻² at 1.1 V. To summarize, the good catalytic activity, stability and easy preparation of the Cu₂O/ITO electrode is considered as good electrocatalyst for ethanol oxidation.

Keywords: Cu₂O thin films; Electrodeposition; Electrocatalytic oxidation; Ethanol.

ملخص

يهدف هذا العمل الى تطوير وتوصيف قطب محفز يعتمد على طبقة رقيقة من أكسيد النحاس (Cu₂O) لأكسدة الإيثانول بالتحفيز الكهربائي. تم تحضير الغشاء الرقيق Cu₂O بنجاح عن طريق الترسيب الكهروكيميائي تحت ظروف فعالة في -0.5V/ECS في حمام كبريتات لمدة 10 دقائق على ركيزة ITO. أظهرت التحليلات الهيكلية بواسطة XRD للالكترود المحضر تشكيل المرحلة التكميلية من Cu₂O بتوجيه تفضيلي في الاتجاه (111). أظهرت الصور المجهرية SEM توزيعًا عشوائيًا وغير متجانس بمزيج من منشورات الهرم المثلثية والأهرامات رباعية الجوانب. تم فحص القطب الكهربائي Cu₂O / ITO للأكسدة الكهروكيميائية للإيثانول في وسط قلوي 1 M من هيدروكسيد الصوديوم باستخدام طريقة قياس الفولتميتر الدوري (CV). تشير النتائج التي توصلنا إليها إلى أن الترسيب الكهربائي لـ Cu₂O على الركيزة ITO عزز النشاط التحفيزي تجاه أكسدة الإيثانول بكثافة تيار تبلغ 1.74 mA.cm⁻² عند 1.1V. للتلخيص، يعتبر النشاط التحفيزي الجيد والاستقرار والتحصير السهل لقطب Cu₂O / ITO محفزًا كهربائيًا جيدًا لأكسدة الإيثانول.

الكلمات المفتاحية : أغشية رقيقة من Cu₂O; الترسيب الكهربائي; أكسدة التحفيز الكهربائي; الإيثانول.