



Université A. MIRA - Bejaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

Mr. KIRDOUS Arezki

Mr. BOUCHEKHCHOUKH Athmane

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Option : Analyse

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE CUIVRE : APPLICATION ELECTROCATALYTIQUE SUR L'ACIDE ASCORBIQUE

Soutenu le : 02/07/2012

Devant le jury composé de :

M ^{me} H.ISSAADI	Présidente	Maitre assistant
M ^{me} N.AIT AHMED	Examinatrice	Maitre assistant
M ^{me} T. IMLOUL	Encadreur	Maitre assistant
M ^{me} H. MAKHLOUFI	Co-Encadreur	Maitre de conférence

2011-2012

Remerciements

Nous souhaitons manifester nos sincères remerciements à :

Allah le tout puissant, qui nous a guider pour accomplir ce travail.

Nos deux familles pour leurs compréhensions et pour leurs conseils qu'ils n'ont cessé de nous prodiguer ;

*Nos vifs remerciements accompagnés de toute notre gratitude vont notamment à nos promotrices **M^{me} Tayakout. Imloul** et **Mme Houa Mekhloufi**, de nous avoir proposées ce sujet et de nous avoir offert l'opportunité de toucher à ce domaine d'actualité et de nous avoir encadrées, nous le reconnaissons pour leurs entière disponibilités et surtout pour la confiance qu'elles nous ont accordées pour réaliser ce travail .Nous espérons être dignes de la confiance qu'elles ont placées en nous.*

*Nous remercions aussi **Mr Moulai fatsah** qui nous a aidé et ces judicieusement suivi durant toute la période de notre stage au niveau du laboratoire (L.T.M.G.P) équipe électrochimie-corrosion .*

Nous tenons à remercier chacun des membres de jury pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous tenons aussi à remercier les techniciens et les techniciennes du laboratoire de chimie. Leurs gentillesse, leurs disponibilités et leurs bonnes humeurs ont été des facteurs qui ont largement contribué à l'élaboration de ce mémoire.

A tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué par leurs conseils, leurs encouragements et leurs amitiés, à l'édification de ce projet.

Dédicaces

« Louange à *ALLAH*, le seul et unique »

Je dédie ce travail :

A la mémoire de mon oncle chahid ; Kirdous Tahar

A ma chère et regrettée grand-mère « maninou »

ET

A tous les martyrs...

A mes chers parents,

A toute ma famille,

A tous mes ami(e)s,

A tous ceux qui m'ont porté une aide dans la réalisation de ce mémoire

A.Kirdous

« Louange à *ALLAH*, le seul et unique »

Je dédie ce travail :

A TOUS CEUX QUI N'ONT JAMAIS REÇUS DE DEDICACES....

A. BOUCHEKHCHOUKH

Glossaire

Glossaire

AA	Acide Ascorbique
Å	Angstrom
ALE	Atomic Layer Epitaxy
ASTM	American Society For Testing And Materials
CG	Carbone graphite
Cp	Capacité thermique spécifique
CVD	Chemical Vapor Deposition
CE	contre électrode
CuO	oxyde cuivrique
Cu ₂ O	oxyde cuivreux
CuSO ₄ .5H ₂ O	Sulfate de cuivre
C ₆ H ₈ O ₆	l'acide L-ascorbique
cm ² /s	Centimètre carré / Seconds
DRX	Diffraction Des Rayons X
E°	Potentiel Libre
Epa, Epc	Potentiels De Pic Anodique Et Cathodique
ENH	Electrode Normale A Hydrogène
ECS	Electrode Au Calomel A Kcl Saturée
ER	Electrode De Référence
ET	Electrode De Travail
eV	Electron Volt
EDX	L'analyse dispersive des rayons X
F	Le Faraday
J/ (K mol)	joule / Kelvin mole

HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
H ₂ A	Acide ascorbique
HNO ₃	Acide nitrique
HNO ₃	Acide nitrique
i	Densité Du Courant
i _{pa} , i _{pc}	Courant de pic anodique et cathodique
g/cm ³	Gramme / centimètre cube
g/mol	Gramme / mole
k	La conductivité thermique
KCl	Chlorure de potassium
KH ₂ PO ₄	Dihydrogène-phosphate de potassium
K ₂ HPO ₄	Hydrogène-phosphate de dipotassium
L	Ligand
M	Masses Molaires
MEB	Microscopie à balayage électronique
NaOOCCH ₃ ,3H ₂ O	Acétate de sodium
PVD	Physical Vapor Deposition
PLD	Pulse Laser Déposition
S	Surfaces
α	Diffusivité thermique
ρ	Masse volumique
ε	Epaisseur
(H K L)	Indices De Miller

Sommaire

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>I.1</i>	Structure cristalline de Cu ₂ O	1
<i>I.2</i>	Structure cristalline de CuO	3
<i>I.1.c</i>	Les trois modes de croissance des couches minces	6
<i>I.3</i>	Classification des procédés de dépôt de couches minces	8
<i>I.4.</i>	Structure chimique de l'acide L-ascorbique	15
<i>I.5</i>	Mécanisme de l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu neutre et acide sur une électrode de platine	16
<i>II.1</i>	Cellule électrochimique	17
<i>II.2</i>	Électrode de travail en carbone graphite (CG)	18
<i>II.3</i>	Montage global de l'installation	20
<i>II.4</i>	Voltamogramme cyclique d'un couple Redox	21
<i>II.6.a.</i>	Schéma de diffraction de Bragg	22
<i>II.6.b</i>	Principe d'une diffraction à deux cercles	23
<i>II.6</i>	Photo de l'appareillage pour analyse DRX(expert prof panalytical model vertical de longueur d'onde $\lambda=1,5405\text{\AA}$)	24
<i>II.7</i>	Photo d'un microscope électronique à balayage.	25
<i>II. 8</i>	Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage	26
<i>III.1</i>	Chronopotentiogramme de dépôt des oxydes de cuivre sur l'électrode de CG à [CuSO ₄ , 5H ₂ O]=0.1M, [CH ₃ COONa, 3H ₂ O]=0.1M, t _{dépôt} =30min et V=10mV/s à différentes densités de courant	28

<i>III.2</i>	Étude voltampérométrique du mécanisme d'électrodéposition des oxydes de cuivre	30
<i>III.3</i>	Diffractogrammes DRX du film oxydes de cuivre/CG	31
<i>III.4</i>	Images MEB des échantillons d'oxydes de cuivre/CG ; a et b : T= 45 °C et temps de dépôt t= 30 min, c et d : T= 60 °C et temps de dépôt t = 30 min et e et f : T= 60 °C et temps de dépôt t= 60 min	33
<i>III.5</i>	Analyse EDX de la surface des électrodes d'oxydes de cuivre/CG obtenus dans les mêmes conditions que la figure III.4	34
<i>III.6</i>	Test d'oxydation de l'acide ascorbique ([AAs]=7.5 mM, solution tampon-phosphate 0.1M, pH= 6.5, V=500mV/min, i=-1mA/cm ²)	35
<i>III.7</i>	Voltampérogramme d'oxydation de l'acide ascorbique ([AAs]=5 mM, pH= [6 -6.5] à une vitesse de 500 mV/min , sur une électrode en carbone graphite CG ,à i= -1 mA/cm ² , S=0.126 cm ² ,à différents temps de dépôt).	36
<i>III.8</i>	Voltampérogramme d'oxydation de l'acide ascorbique à différentes concentration pH=6 à 6,5 et à t _{dépôt} =30min ,V=500mV /min et i= -1mA /cm ²	37
<i>III.9</i>	Courbe des courants des pics d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction des concentrations	38
<i>III.10</i>	Chronoampérogramme d'oxydation de l'acide ascorbique à différentes concentrations, pH=[6-6.5] sur l'électrode de travail en carbone graphite , t _{dépôt} =30min , et i=-1(mA/cm ²)	39
<i>III.11</i>	Courbe de Cottrell tracée à partir des chronoampérogrammes d'oxydation de l'acide ascorbique à différentes concentrations.	40

Table des Tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>1</i>	Propriétés physiques de Cu ₂ O	<i>2</i>
<i>2</i>	Propriétés physiques de CuO	<i>4</i>

Table des matieres

Table des matières

Introduction Générale

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes de cuivre

I.1. Introduction

I.2. Propriétés des oxydes de cuivre.....	1
I.2.1. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu ₂ O).....	1
I.2.1.1 Propriétés structurales.....	1
I.2.2. Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO).....	2
I.2.2.1. Propriétés structurales.....	2
I.2.2.2. Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO).....	2
I.3. Propriété des couches minces.....	4
I.3.1. Définition d'une couche mince.....	4
I.3.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince.....	4
I.3.3. Classification des modes de croissance.....	5
I.4. Le substrat.....	6
I.4.1. Choix du substrat.....	6
I.4.2. Nettoyage du substrat.....	7
I.5. Techniques de dépôt des couches minces.....	7
I.5.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	8
I.5.1.1. Evaporation thermique.....	8
I.5.1.2. Pulvérisation cathodique.....	9
I.5.1.3. Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD).....	9
I.5.2. Dépôts chimique en phase liquide.....	9
I.5.2.1. Dépôts par Spray pyrolyse.....	9
I.5.2.2. La méthode Sol-gel.....	10
I.5.2.3. La méthode de déposition électrochimique (électrodéposition).....	10
I.6. Généralités sur les semi-conducteurs.....	12

I.6.1. Définition d'un semi-conducteur.....	12
I.6.2 La conductivité électrique d'un semi-conducteur.....	12
I.6.3. L'électrochimie des semi-conducteurs	12
I.7. Généralités sur l'acide ascorbique.....	12
I.7.1. Définition.....	13
1.7.2. Le rôle antioxydant de l'acide ascorbique.....	14
1.7.3. Production d'acide ascorbique.....	15
1.7.4. Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique.....	15

CHAPITRE II : Conditions et méthodes expérimentales

II.1. Conditions expérimentales.....	17
II.1.1. Cellule électrochimique.....	17
II.1.2. Les électrodes.....	18
II.1.2.1. Électrode de travail.....	18
II.1.2.2. Électrode de référence.....	18
II.1.2.3. Electrode auxiliaire.....	18
II.1.3. Milieu électrolytique.....	19
II.1.3.1. Réactifs utilisés.....	19
II.1.3.2. Préparation des solutions.....	19
II.1.3.2.1. Solutions électrolytiques	19
II.1.3.2.2. Solution des tests d'oxydation acide ascorbique (AAs).....	19
II.2. Le montage.....	19
II.3. Méthodes d'études.....	20
II.3.1. Voltampérométrie cyclique.....	20
II.3.1.1. Principe.....	20

II.3.2. Chronopotentiométrie	21
II.4. Méthodes de caractérisations.....	22
II.4.1. Diffraction des rayons X.....	22
II.4.1.1.principe.....	22
II.4.2.Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse dispersive des rayons X (EDX).....	24
II.4.2.1 Le principe.....	24

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1.Élaboration du dépôt d'oxyde de cuivre sur l'électrode de carbone graphite par la méthode d'électrodéposition galvanostatique.....	27
III.2.Electrodéposition des couches minces d'oxydes de cuivre par voltampérométrie cyclique	28
III.3.Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre obtenues sur le carbone graphite(CG).....	30
III.3.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX).....	30
III.3.2. Caractérisation des dépôts d'oxydes de cuivre par la microscopie à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive des rayons X (EDX).....	31
III.4.Étude du comportement électrocatalytique de l'électrode de graphite recouverte des oxydes de cuivre vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique	35
III.4.2 Influence du temps de dépôt sur l'activité électrocatalytique des couches d'oxydes de cuivre vis-à-vis de l'acide ascorbique.....	36
III.4.3. Effet de la concentration de l'acide ascorbique.....	36
III.4.4. Détection chronoampérométrique de l'acide ascorbique.....	38

Conclusion Générale

Références bibliographiques

Introduction

Introduction Générale

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration.

Les nanomatériaux sont ceux qui possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ils se présentent sous la forme de nanoparticules (0D), de nanofiles / nanorubans / nanotubes (1D), ou encore de couches minces nanométriques (2D). Les propriétés physiques des nanomatériaux diffèrent de celles des matériaux massifs ce qui fait d'eux des objets très intéressants à étudier d'un point de vue fondamental et très attractifs dans le domaine des applications technologiques.

Plusieurs méthodes d'élaboration des nanomatériaux se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques tel que la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et coûteux de par le vide très poussé et/ou la température élevée qu'elles nécessitent. Le dépôt électrochimique est une méthode alternative simple et moins onéreuse à mettre en œuvre ; c'est de plus une technique couramment employée dans l'industrie [1].

L'oxyde de cuivre est chimiquement stable, dur, non toxique, abondant dans la nature et donc bon marché. Outre l'effet photovoltaïque, il est utilisé dans d'autres applications telles la photocatalyse, comme capteur de gaz, électrocatalyse ...etc.

L'oxyde de cuivre est préparé généralement sous forme de couches minces par différentes voies parmi lesquelles la voie électrochimique qui offre plusieurs avantages et pour laquelle nous avons opté pour la fabrication de nos oxydes.

Le présent travail, dans ses trois chapitres traite essentiellement l'élaboration de couches minces par voie électrochimique à savoir la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie de l'oxyde de cuivre sur un substrat en graphite ainsi que leurs caractérisations par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec l'EDX et la diffraction des rayons X (DRX).

Le manuscrit se subdivise en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la recherche bibliographique qui consiste en la présentation des généralités théoriques sur l'oxyde de cuivre et les différentes techniques de la synthèse des couches minces de l'oxyde de cuivre. Enfin un aperçu sur les propriétés et l'étude électrocatalytique de l'acide ascorbique (AAs) est donné dans ce chapitre.

Le second chapitre est consacré en premier lieu aux conditions et méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail. On y définit les milieux d'étude et on y décrit les diverses techniques utilisées.

Le troisième chapitre est relatif en premier lieu à l'élaboration et à la caractérisation du dépôt de l'oxyde de cuivre. En second lieu les propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique seront étudiées.

Nous terminerons notre étude par une conclusion générale et des perspectives d'étude.

Chapitre I

Ce chapitre sera consacré à la description des propriétés des oxydes de cuivre, leurs différentes méthodes d'élaboration ainsi que les principaux domaines de leurs applications.

I.1. Introduction

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés uniques [2]. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont deux composés d'oxyde de cuivre importants en raison de leur stabilité. Ces deux oxydes ont des couleurs, des structures cristallines et des propriétés physiques différentes [3]. Ils présentent une variété intéressante de propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans plusieurs domaines; dans les cellules solaires [4], les batteries [5], les supraconducteurs [6], les systèmes de stockage magnétiques [7], les capteurs de gaz [8], catalyse [9], revêtements électrochromes [10] et les matériaux diélectriques pour micro-ondes [11].

I.2. Propriétés des oxydes de cuivre

I.2.1. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu_2O)

I.2.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) a une structure cubique assez simple (*Figure. I.1*). 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[3].

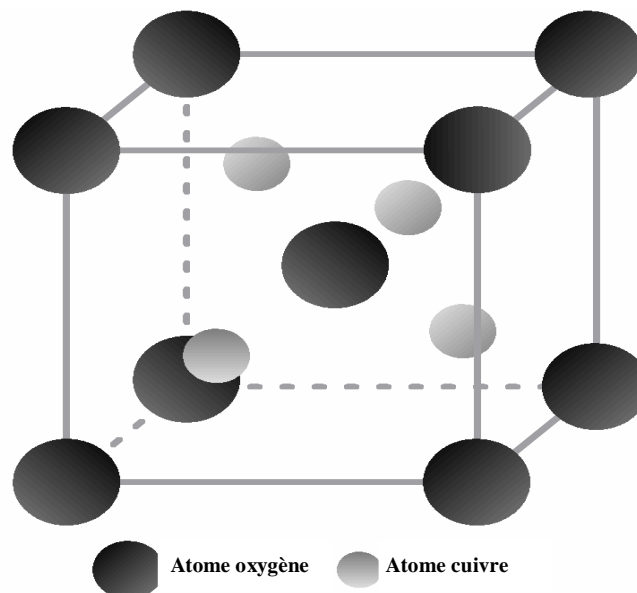


Figure I.1 : Structure cristalline de Cu_2O .

I.2.1.2. Propriétés physiques de l'oxyde cuivreux (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 [12]. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques, Cu₂O est un semi-conducteur de type p [4]. Il a une bande d'énergie interdite directe de 1,9~ 2,1 eV [12] et peut être préparé par oxydation thermique [13,14], par oxydation anodique [15], dépôt par pulvérisation [16] et par déposition électrochimique [17]. 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 Cu₂O [4]. 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 Cu₂O en vrac [12]. D'autres propriétés physiques du matériau sont données dans le tableau suivant :

Tableau 1: Propriétés physiques de Cu₂O [12].

Densité	6.0
Masse moléculaire	143.092 g/mol
Constantes de réseau à température ambiante	4.27 Å
point de fusion	1235 °C
permittivité relative	7.5
Masse de la bande de conduction	0.98
Masse de la bande de Valence	0.58
longueur de la liaison Cu-O	1.85 Å
longueur de la liaison O-O	3.68 Å
longueur de la liaison Cu-Cu	3.02 Å
Énergie de bande interdite à température ambiante (E _g)	2.09 eV
Capacité thermique spécifique (C _p)	70 J/(K mol)
La conductivité thermique (k)	4.5 W/(K m)
Diffusivité thermique (α)	0.015 cm ² /s

I.2.2. Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO)

I.2.2.1. Propriétés structurales

L'oxyde cuivrique forme un cristal ténorite beaucoup plus compliqué. La maille monoclinique contient quatre molécules CuO. Ces constantes de réseau sont : a = 0.47 nm,

$b = 0,34\text{nm}$, $c = 0,51\text{nm}$ et $\beta = 99,54^\circ$ (Figure. I.2). Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan(110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé [12].

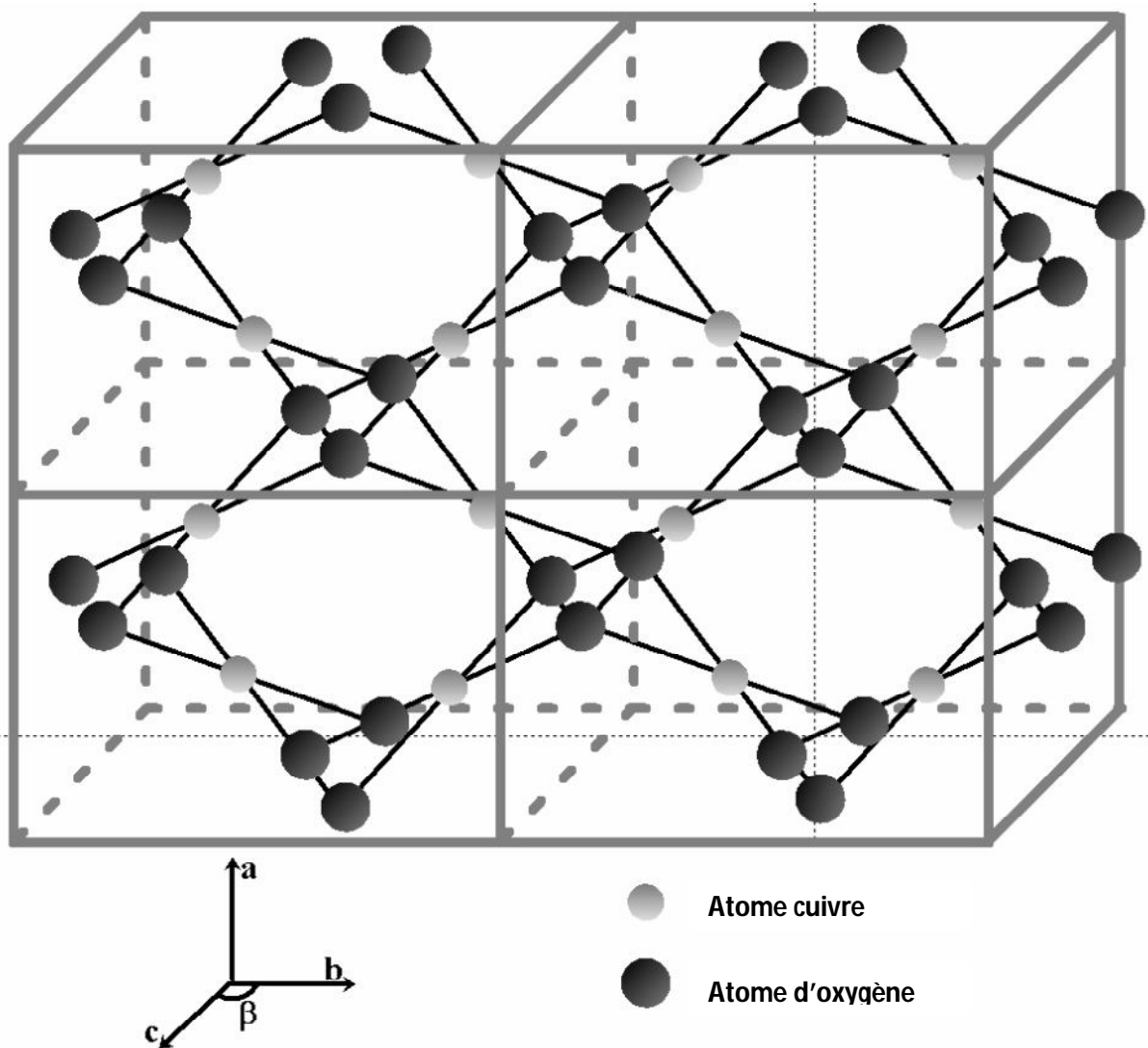


Figure I.2: Structure cristalline de CuO.

I.2.2.2. Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO)

L'oxyde cuivrique est un solide noir avec une densité de $6,4 \text{ g/cm}^3$. Il dispose également d'un point de fusion élevé (1330°C) et est insoluble dans l'eau de même que l'oxyde cuivreux, il constitue un semi-conducteur de type p. Contrairement à l'oxyde cuivreux, il dispose d'une large bande d'énergie (1,4 eV à 1,9 eV) [3,18].

Nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitations, pulvérisation et déposition électrochimique [3,19].

D'autres propriétés physiques du matériau sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau 2: Propriétés physiques de CuO [12].

Densité	6.4
Masse moléculaire	79.55 g/mol
Constantes de réseau à température ambiante	$a = 4.69$, $b = 3.42$, $c = 5.13$, $\beta = 99.54^\circ$
point de fusion	1134°C
permittivité relative	12.0
Masse de la bande de conduction	0.16-0.46 me
Masse de la bande de Valence	0.54-3.7 me
longueur de la liaison Cu-O	1.95Å
longueur de la liaison O-O	2.62 Å
longueur de la liaison Cu-Cu	2.90 Å
Énergie de bande interdite à température ambiante (E_g)	1.2eV

I.3. Propriétés des couches minces

I.3.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un empilement d'atomes dont l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que la distance entre deux surfaces limites reste de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ce qui confère à la couche la quasibidimensionnalité, entraînant une perturbation de la majorité des propriétés physiques [20]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans le premier, on néglige généralement le rôle des surfaces limites dans les propriétés, tandis que dans la deuxième, ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur est faible plus cet effet bidimensionnel est important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [21].

I.3.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

La formation d'une couche mince passe toujours par trois étapes qui peuvent être séparées les unes des autres ou complètement superposées selon le processus suivi [22]:

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer : elles peuvent provenir de sources différentes ; solide, liquide ou vapeur.
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat : c'est la partie cruciale d'un dépôt, parce que la manière de transport détermine la qualité de la couche (film).
- Dépôt et croissance de la couche sur le substrat : l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans le processus du dépôt et essentiellement dans l'orientation de la structure de la couche.

L'obtention de propriétés optimales des couches minces impose de conférer une structure texturée et orientée aux couches. Pour réussir une telle croissance, nous devons prendre en compte certains paramètres dont [23]:

- Technique de dépôt
- Accord de maille entre film et substrat
- Qualité du substrat
- Température de dépôt
- Composition chimique
- Vitesse de dépôt

I.3.3. Classification des modes de croissance

La croissance de couches minces sur un substrat est classée en trois catégories [24] schématiquement illustrées sur la *Figure I.1 (a, b, c)* :

a) La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :

Dans ce mode de croissance, de petits amas se forment par nucléation directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (*Figure I.1.a*). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

b) La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (*Figure I.1.b*) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

c) La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (*Figure I.1.c*).

La figure suivante illustre ces différents modes de croissance :

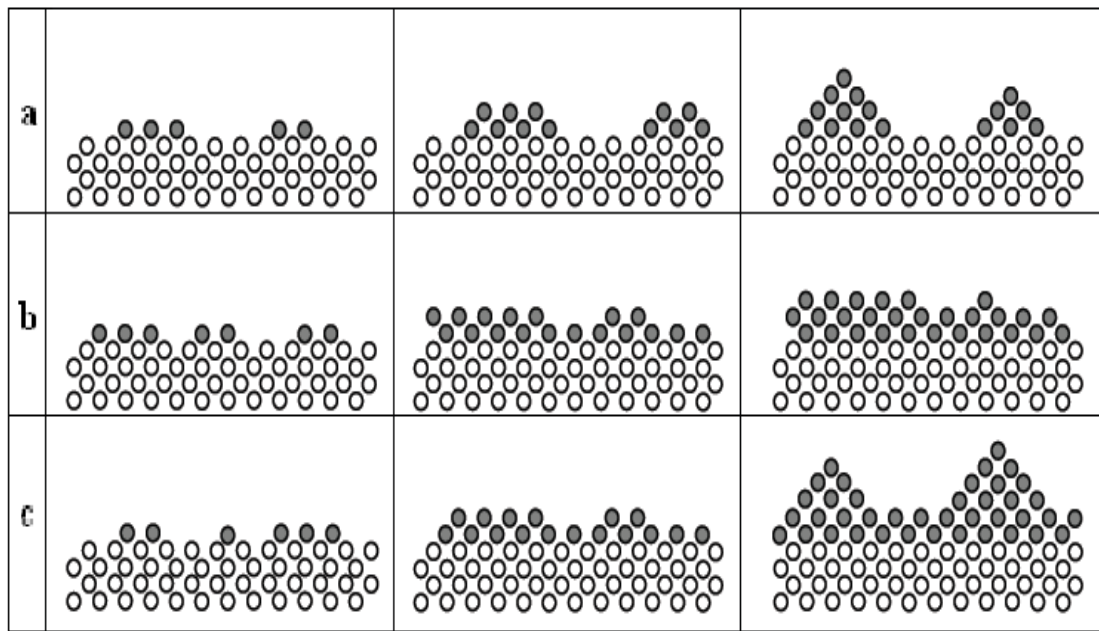


Figure I.1.c Les trois modes de croissance des couches minces .

I.4. Le substrat

I.4.1. Choix du substrat

La nature et la qualité du substrat influent de façon évidente très fortement sur la croissance épitaxiale des films. Pendant le dépôt, le substrat agit comme une matrice qui impose les dimensions du paramètre de maille et les directions de croissance du film. Il faut donc qu'il y est un bon accord entre les paramètres de maille, les sites de coïncidence et les orientations cristallographiques de la couche et du substrat. D'autre part, il faut éviter les interdiffusions entre couche et substrat qui peuvent entraîner la présence d'espèces indésirables dans la couche et entraîner une forte dégradation de leurs propriétés. La qualité de la surface du substrat est également un facteur primordial, notamment, les irrégularités de la surface au niveau atomique et au niveau micrométrique peuvent induire la nucléation et la croissance de germes texturés différemment selon des directions non prévisibles. Ces irrégularités à la surface peuvent provenir d'un mauvais polissage ou d'une coupe des substrats hors d'une direction cristallographique prévue [23].

Le choix du substrat est lié à la nature de l'application recherchée. Certaines applications imposent l'utilisation de substrats conducteurs comme l'ITO alors que d'autres demandent des substrats isolants comme le verre [25]. Dans notre travail, nous avons utilisé du carbone graphite pour raison de disponibilité, néanmoins, il présente des particularités intéressantes concernant la croissance orientée et épitaxiale des couches minces.

Le carbone graphitique est constitué exclusivement d'atomes de carbone hybridés sp^2 . Chaque atome est lié à trois autres atomes de carbone par trois liaisons covalentes σ et une liaison non covalente π . Trois des 4 électrons de valence sont assignés à des orbitales

hybridées sp^2 réparties vers les sommets d'un triangle d'angle de 120° , et chacun de ces électrons forme une liaison σ avec un atome voisin. Le dernier électron occupe une orbitale p perpendiculaire au plan des liaisons σ (sp^2), qui permet l'établissement de liaisons π plus faibles avec une autre orbitale p voisine. Cet atome est alors trivalent. Ces différentes liaisons (liaisons σ et liaisons π) sont contenues dans un plan, ce qui confère à ce matériau une structure en feuillets. Cette structure particulière en feuillets ou lamelles se traduit par une importante anisotropie des propriétés du carbone graphitique et permet notamment les cisaillements dans les directions parallèles aux plans [26].

En résumé, le substrat idéal pour la croissance d'un film épitaxié devrait réunir les critères suivants :

- ✓ Le meilleur accord de maille possible dans le plan de l'interface,
- ✓ Une bonne compatibilité chimique à la température de dépôt (faible interdiffusion),
- ✓ Une bonne qualité de surface,
- ✓ Une faible différence entre les coefficients de dilatation des deux matériaux [23].

1.4.2. Nettoyage du substrat

L'état de la surface du substrat joue un rôle important dans le processus de dépôt. Si la surface du substrat est contaminée avec une fraction de monocouche d'atomes d'impureté, la mobilité de surface des atomes arrivant peut être effectuée dans une mesure où l'orientation du film a peu de rapport à celui du substrat. Inversement, si la surface du substrat est essentiellement propre, les atomes qui arrivent sont susceptibles d'être adsorbés sur les sites liés à l'orientation du substrat et le film peut être préférentiellement orienté voire épitaxié [27].

1.5. Techniques de dépôt des couches minces

Le dépôt de couches mince est un processus qui consiste en l'ajout d'une mince couche d'un matériau sur un autre sous-jacent qui est le substrat. La technologie des couches minces est basée sur trois fondements; fabrication, caractérisation et applications [27].

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (*Figure 1.3*).

Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [21]. Cependant, un nombre considérable de techniques de dépôt combine à la fois les procédés physiques et chimiques [28].

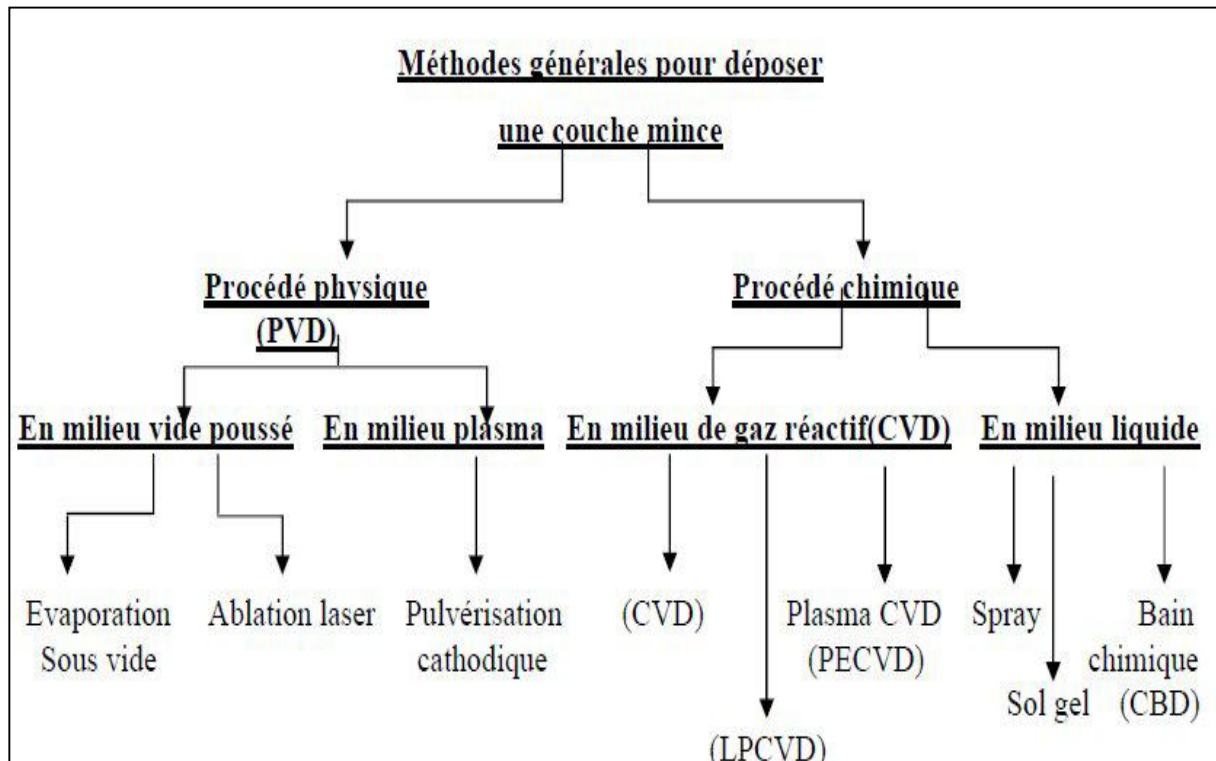


Figure I.3. Classification des procédés de dépôt de couches minces .

I.5.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur reposent sur le transfert d'atomes et des molécules d'un substrat par un procédé qui repose sur des méthodes physiques pour produire des espèces en vapeur. Le dépôt est effectué dans un vide poussé pour éviter toute contamination du film par l'atmosphère ambiante [22].

I.5.1.1. Evaporation thermique

L'évaporation thermique est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance, par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [29,30].

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet

l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométrique, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé [31].

I.5.1.2. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince.

Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont souvent ceux de l'argon que l'on mélange avec un autre gaz réactif, qui sont introduit dans la chambre à vide. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur l'électrode cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir.

I.5.1.3. Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)

Cette technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion.

Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être dans l'enceinte qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film de croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [32].

I.5.2. Dépôts chimique en phase liquide

Une technique de dépôt, dans laquelle les composants chimiques réagissent sur la surface du substrat pour former un film solide est appelé technique de dépôt chimique [33]. Contrairement à la technique de dépôt physique, la déposition chimique en fait souvent appel à un gaz inerte et peut être réalisée à pression atmosphérique [22].

I.5.2.1. Dépôts par Spray pyrolyse

Dans cette technique de dépôt, des précurseurs liquides sont pulvérisés par processus d'atomisation et condensés par décomposition thermique sur des substrats maintenus à des températures élevées. Les micro gouttelettes pulvérisées atteignant la

surface du substrat à chaud subissent une décomposition pyrolytique et forment une seule cristallite ou un groupe de cristallites des matériaux projetés [27].

I.5.2.2. La méthode Sol-gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état (gel).

Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le spin-coating ou centrifugation : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer [21].

I.5.2.3. La méthode de déposition électrochimique (électrodéposition)

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baignent les ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n, la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M. I. t / n. F$$

Où I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal ; F est le faraday.

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle ε l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t , la vitesse aura la forme $v = \varepsilon / t$. La masse m peut être en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \quad (1) \text{ or } m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F = M \cdot i \cdot S \cdot t / n \cdot F \quad (2)$$

De (1) et (2), on déduit $v = \varepsilon / t = M \cdot i / n \cdot F \cdot \rho$ où i est la densité du courant [34].

➤ L'électrodéposition des oxydes

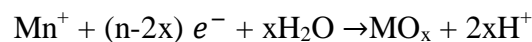
Le mécanisme de l'électrodéposition de l'oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par l'électrodéposition cathodique peut être donnée comme suit :



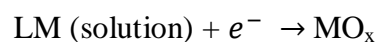
Avec $P(M)$: précurseur de métal et $P(O)$: précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution.

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

- Dans le premier cas ; le précurseur du couple oxydoréducteur est l'espèce du métal, comme c'est illustré dans la réaction suivante :



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.

- Dans le deuxième cas ; le précurseur d'oxydoréduction est l'oxygène précurseur (AO distingué) tels que, O_2 , NO_3 , H_2O_2 :



En présence de l'espèce du métal 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 un film qui couvre l'électrode. Dans ce cas, on peut citer l'exemple de l'électrodéposition de l'hydroxyde de titane, en présence de NO_3 et H_2O_2 Selon :



Rappelons que dans notre cas, nous nous sommes toujours placés en solution saturée, ce qui nous permet de supposer que dans le volume de l'électrolyte nous pouvons minimiser

la migration des espèces et que nous n'avons ni agité la solution, ni mis en mouvement les électrodes, et donc que le transfert de charge est essentiellement dû à la diffusion [35].

Le précurseur utilisé peut être des ions nitrites, l'oxygène (O₂) ou le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), acétate de sodium ou acétate de cuivre [36].

I.6. Généralités sur les semi-conducteurs

I.6.1. Définition d'un semi-conducteur

Le semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide qui conduit l'électricité à température ambiante mais moins aisément qu'un métal conducteur. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants ; à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux [34].

I.6.2 La conductivité électrique d'un semi-conducteur

Dans un semi-conducteur pur les électrons périphériques d'un atome sont mis en commun avec les atomes voisins pour établir des liaisons covalentes qui assurent la cohésion du cristal. Ces électrons périphériques dits électrons de valence ne sont pas libre pour transporter le courant électrique. Pour produire des électrons de conduction on expose les électrons périphériques à la température ou à la lumière afin de rompre les liaisons covalentes, les électrons sont alors mobiles. Les défauts ainsi créés appelés "trous" ou "lacunes" participent au flux électrique. On dit que ces trous sont des porteurs d'électricité positive. Ces lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs avec la température ou sous la lumière.

I.6.3. L'électrochimie des semi-conducteurs

La naissance de l'électrochimie des semi-conducteurs en tant que nouvelle branche de l'électrochimie est due à deux principaux facteurs. Premièrement, le nombre de réactions électrochimiques intervenant à la surface de contact électrolyte-électrode s'effectuent, de fait, sur une surface présentant des propriétés semi-conductrices avec toutes les particularités inhérentes aux matériaux de ce genre. La mise en évidence du mécanisme de ces réactions et la conduite de ces processus ne deviennent possible qu'à condition d'une étude électrochimique des semi-conducteurs. Deuxièmement, dans la technique même de fabrication de matériaux semi-conducteurs utilisés dans les appareils radiotechniques et les piles solaires... etc., un rôle important qui revient à des phénomènes qui sont électrochimiques de par leur nature. On notera notamment l'attaque chimique et l'attaque anodique des semi-conducteurs, la déposition de minces couches de métal sur la surface des semi-conducteurs.

I.7. Généralités sur l'acide ascorbique

L'acide ascorbique la vitamine C ou est le plus important antioxydant soluble au niveau des fluides extracellulaires. La vitamine C serait la première ligne de défense contre le

dommage oxydatif dans le plasma humain. Elle semble jouer un rôle dans des mécanismes aussi diversifiés qu'importants au niveau de la santé humaine : réactions immunitaires, oxydation cellulaire, cancer, hypertension, risques cardiovasculaires, cataracte, etc. Son rôle le plus important est l'hydroxylation de la Proline en Lysine durant la biosynthèse du collagène, la protéine structurale la plus importante du corps [37]. La plupart des animaux peuvent synthétiser l'acide ascorbique à partir du glucose, mais les humains et les primates ont perdu l'oxydase gulonolactone requise pour l'étape finale de sa biosynthèse. Donc, les humains dépendent de l'apport alimentaire en vitamine C. Un apport quotidien recommandé en AA est d'environ 70-90 mg ; l'insuffisance se traduit par les symptômes du scorbut, saignements gingivaux, tandis que l'excès en consommation conduit à des calculs urinaires, diarrhée et des convulsions d'estomac [38]. Les sources alimentaires de vitamine C sont les agrumes, les pommes de terre et les tomates.

L'acide ascorbique est un cofacteur pour plusieurs enzymes impliquées dans les réactions d'hydroxylation. L'acide ascorbique est aussi requis pour la biosynthèse du collagène par l'hydroxylation de la proline et de la lysine dans la paroi vasculaire. Malgré ces activités pro-oxydantes *in vitro*, l'acide ascorbique *in vivo* protège les molécules biologiques de l'oxydation.

L'acide ascorbique protège l'organisme des radicaux libres en donnant un électron libre, suivi d'un proton. Cette réaction résulte en un produit chimiquement réduit et non radicalaire. Le radical ascorbique ainsi formé est rapidement dismuté en acide ascorbique et en acide déhydroascorbique. Son effet de prévention des dommages oxydants provient aussi du fait qu'il peut agir comme Co-antioxydant avec l'alpha-tocophérol (vitamine E).

Outre ses effets antioxydants, l'acide ascorbique a d'autres effets protecteurs au niveau de l'athérosclérose et des maladies cardiovasculaires. Les patients présentant des syndromes coronariens instables ou de l'hypertension ont des concentrations plasmatiques d'acide ascorbique basses et un supplément de vitamine C peut atténuer le défaut de vasodilatation dépendante de l'endothélium [39].

I.7.1. Définition

L'acide ascorbique (vitamine C) a été découvert en 1912 [40]. C'est une molécule réactive très instable (*Figure. 1.4*). Elle s'oxyde rapidement et se dénature en solution aqueuse [1b]. Elle joue un rôle important dans le métabolisme de l'être humain et de nombreux autres mammifères. Ses activités biologiques viennent de son puissant potentiel réducteur ($E^\circ = -0,29 \text{ V}$) [41]. Ce nom signifie littéralement anti-scorbut qui est une maladie due à une déficience en vitamine C.

Chimiquement parlant, il s'agit de l'acide L-ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), un des stéréoisomères de l'acide ascorbique. Il est synthétisé par les plantes, plusieurs oiseaux, quelques poissons et la plupart des mammifères mais pas par les humains [42].

En raison de l'importance de l'AA dans le cycle de vie, sa détermination en solution aqueuse a acquis une importance accrue dans plusieurs secteurs de la chimie analytique, comme dans l'industrie pharmaceutique [43]. Les procédures traditionnelles pour la détermination d'AA sont généralement basées sur des méthodes enzymatiques [38], sur le

titrage avec des agents oxydants ; comme l'iode, l'analyse HPLC [44] ou la détection UV-vis [43].

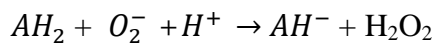
Il peut être facilement oxydé électrochimiquement sur des électrodes conventionnelles [45]. Cependant, l'oxydation directe de l'acide ascorbique à l'électrode nue exige une surtension élevée qui se traduit par l'encrassement de l'électrode par ses produits d'oxydation avec une mauvaise reproductibilité, faible sélectivité et la sensibilité [44].

Par conséquent, les progrès récents dans les industries alimentaires et pharmaceutiques et la nécessité d'une évaluation nutritionnelle ont nécessité l'élaboration d'une méthode sélective, simple et précise pour sa détermination [46]. Vu sa sélectivité et sa sensibilité, une méthode électrochimique pour déterminer l'AA a été un sujet d'intérêt considérable. Une variété d'exemples a été proposée. Il s'agit notamment d'une électrode de carbone vitreux et une électrode de pâte de carbone avec des complexes et des composés organiques.

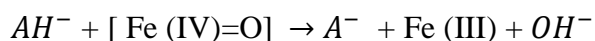
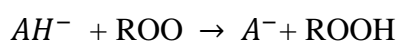
Il est à signaler que la voltampérométrie avec électrodes modifiées chimiquement assure la rapidité, la sensibilité, et la sélectivité pour la détermination d'un certain nombre de substances biologiquement actives.

1.7.2. Le rôle antioxydant de l'acide ascorbique

Le rôle antioxydant de l'acide ascorbique découle de ses propriétés réductrices [46]. C'est le plus puissant des antioxydants hydrosolubles. Il est capable de réagir directement avec les espèces réactives oxygénées et azotées. Il réduit l'anion superoxyde sous forme acide ou basique :



Il limite la peroxydation lipidique en réagissant avec les radicaux peroxyde et les complexes oxoferryle:



Il intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques fer dépendantes en tant que transmetteur d'électrons. Il permet aussi de régénérer la vitamine E. Son pouvoir antioxydant l'implique dans les mécanismes de défense contre plusieurs pathologies [47].

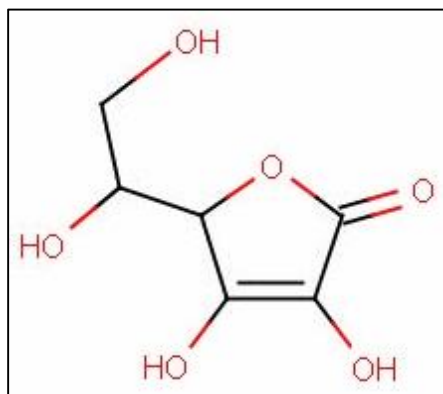


Figure I.4. Structure chimique de l'acide L-ascorbique .

1.7.3. Production d'acide ascorbique

a. La biosynthèse de l'acide ascorbique

Chez les plantes et les animaux, le L-ascorbate (vitamine C) est produit par des voies de biosynthèse distinctes. Chez la levure, le D-érythroascorbate, un analogue en C5 de l'ascorbate est synthétisé. En revanche, les procaryotes ne synthétisent généralement pas l'ascorbate car ils utilisent majoritairement le glutathion comme antioxydant.

b. Synthèse chimique

La production mondiale annuelle de vitamine C de synthèse est évaluée à environ 80000 tonnes avec une augmentation annuelle constante de 3-4%. La moitié de la production est employée dans les suppléments de vitamines et les préparations pharmaceutiques, 25% sont employés dans la transformation des produits alimentaires pour la protection des arômes et pigments. Environ 10% sont employés comme supplément dans l'alimentation animale pour améliorer la croissance et la santé des élevages. Enfin, 15% rentrent dans la composition de divers produits tels que les produits cosmétiques [49].

1.7.4. Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique

L'acide ascorbique est un diacide dont les pKa respectifs sont égaux à 4,25 et 11,7 à 25 °C. Son oxydation a été étudiée sur différentes électrodes ; à goutte de mercure, vitreux et platine. L'oxydation de l'acide ascorbique conduit à la formation de l'acide déhydroascorbique qui s'hydrate rapidement en donnant un composé bicyclique. La figure (Fig1.5) illustre le mécanisme de cette réaction [47,48].

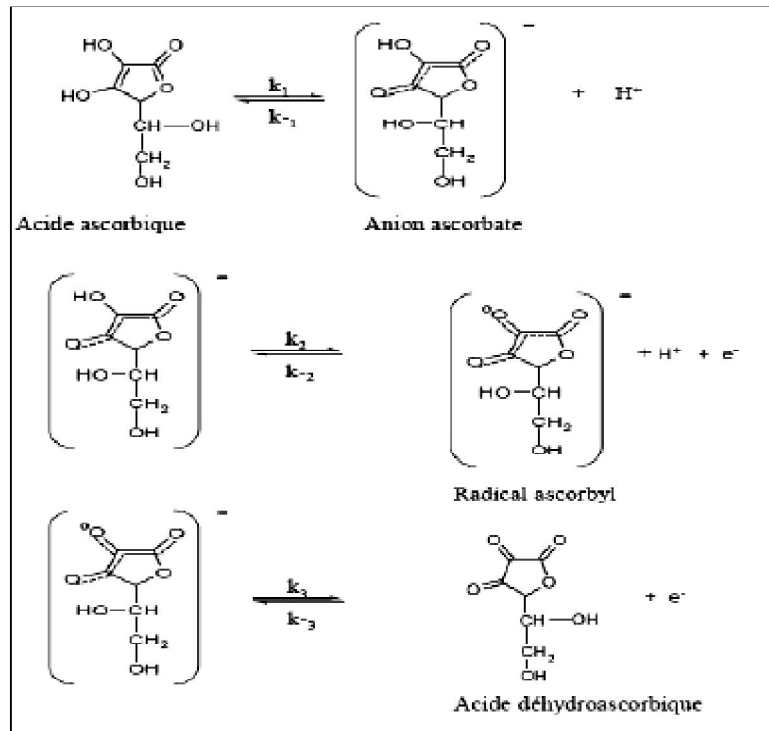


Figure I.5 : Mécanisme de l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu neutre et acide sur une électrode de platine.

Chapitre II

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés dans la conduite de nos expériences, à savoir l'électrodéposition des oxydes de cuivre sur un substrat en graphite et étude de leur rôle dans la détection de l'acide ascorbique.

II.1. Conditions expérimentales

On commencera par présenter le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos couches : la cellule électrochimique, les électrodes, Les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse et le montage électrochimique

On donnera ensuite un aperçu sur les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons à savoir : les techniques électrochimiques, structurales, optiques et micrographiques.

II.1.1. Cellule électrochimique

L'électrodéposition de l'oxyde de cuivre est réalisée dans une cellule en verre à double parois entre lesquelles, est maintenu une circulation d'eau thermo statée La cellule contient une solution dit électrolyte et trois électrodes ; l'électrode de travail (ET), l'électrode de référence (ER) et l'électrode auxiliaire ou la contre électrode (CE). (*Figure II.1*).

Ces systèmes sont définis le plus souvent comme deux électrodes séparées par au moins un électrolyte, En général il existe une différence de potentiel (ddp) mesurable entre les deux électrodes qu'un courant circule dans la cellule ou non [50]

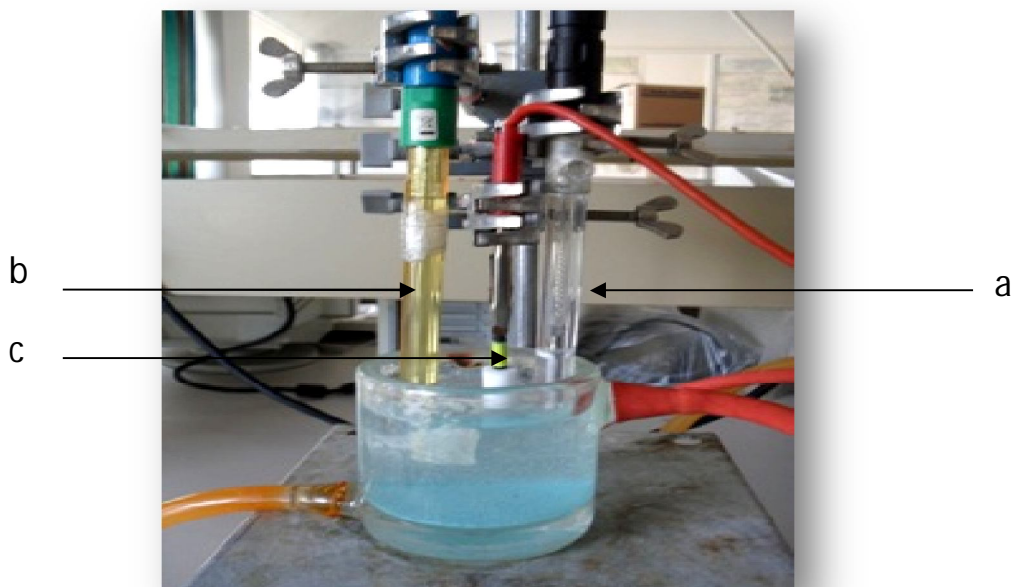


Figure II.1 : Cellule électrochimique

(a: électrode référence, b: contre électrode, c: électrode de travail, e: cellule a double parois).

II.1.2. Les électrodes

II.1.2.1. Électrode de travail

On l'appelle alors souvent électrode redox. Elle ne sert que la réaction de transfert d'électrons. Pour réaliser le processus d'électrodéposition nous avons utilisé des électrodes fixes montées verticalement.

Les électrodes ont été préparés à partir des tiges en graphite qui sont enrobées avec du téflon et mettant une surface de contacte de 0,126 cm (*Figure II.2*).

Avant chaque utilisation, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier SAITAC de référence P1200, nettoyée avec de l'eau distillée, et activée par Voltampérométrie cyclique entre 200 mV et 2000 mV, dans une solution d'acide nitrique (HNO_3), cette activation a pour but d'homogénéiser la surface d'électrode.

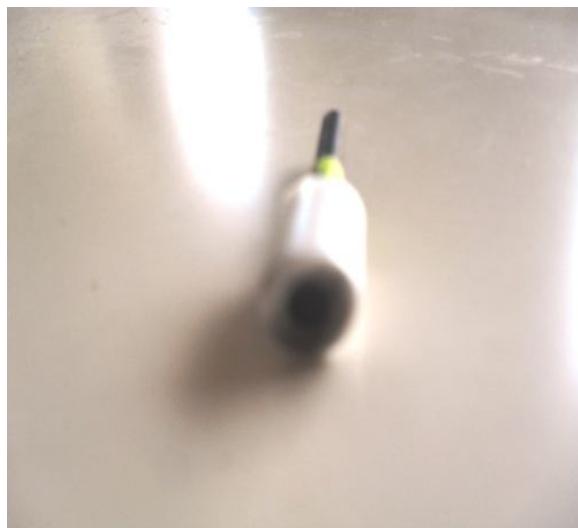


Figure II.2 : Électrode de travail en carbone graphite (CG)

II.1.2.2.Électrode de référence

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposée entre deux électrodes. L'électrode de référence employée est une électrode au calomel à KCl saturée (ECS) et son potentiel est constant et vaut 245 mV par rapport l'électrode normale à hydrogène (ENH) à 25°C.

L'électrode de référence est placée très près de l'électrode de travail afin de diminuer les erreurs de mesure, surtout dues aux chutes ohmiques.

II.1.2.3. Electrode auxiliaire

La contre électrode assure le passage du courant dans le montage à trois électrodes, pour assurer un dépôt sur l'électrode de travail, nous avons utilisé une contre électrode à tige

en or. Cette dernière est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

II.1.3. Milieu électrolytique

II.1.3.1. Réactifs utilisés

Dans notre travail nous avons utilisé différentes solutions préparée à partir de produits pur tels que :

- ✓ Acide nitrique HNO_3 (0,1M) à 60 %
- ✓ Chlorure de potassium KCl (0,1M) à 99,5-100 %
- ✓ Sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,1M) à
- ✓ Acétate de sodium $\text{NaOOCCH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,1M) à
- ✓ Dihydrogène-phosphate de potassium KH_2PO_4 (0,1M) à 99%
- ✓ Hydrogène-phosphate de dipotassium K_2HPO_4 (0,1M) à 99%
- ✓ acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (à différentes concentrations)

II.1.3.2. Préparation des solutions

Nous avons utilisés deux type de solution, la première est employée pour l'électrodéposition de l'oxyde de cuivre et la seconde pour le teste d'oxydation réalisé dans une solution d'acide ascorbique.

II.1.3.2.1. Solutions électrolytiques

Les couches minces d'oxydes de cuivres, est déposés sur le carbone graphite par voie électro-réduction, à partir d'une solution obtenu par la dissolution d'une quantité de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,1M), ajoutant une quantité d'acétate de sodium $\text{NaOOCCH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,1M), comme électrolyte support, dans l'eau bi-distillée.

II.1.3.2.2. Solution des tests d'oxydation acide ascorbique (AAs)

La solution d'acide ascorbique est réparée à partir d'une solution tampon qui est constitue d'un sel de dihydrogène-phosphate de potassium (0,1M) et d'hydrogène-phosphate de dipotassium (0,1) dont le $\text{pH}=6.5$ pour ajuster le pH de l'acide ascorbique.

II.2. Le montage

Nous avons utilisé dans notre travail, un dispositif est qui comporte un potentiostat (P)/Galvanostat (G), de type P/G 201 Rdiometer, permettant d'imposer selon la fonction du temps.

Les électrodes de travail (ET), référence (ER), et l'électrode auxiliaire (ou contre électrode (CE)), sont reliées au potentiostat/Galvanostat. le tout est piloté par un micro-ordinateur, grâce à un logiciel d'application (Voltmaster) développé sous Windows. Ce logiciel est divisé en deux sous programmes :

- “Volta master mesure “ qui donne accès à la programmation et à l’exécution d’une expérience avec sauvegarde des paramètres et des résultats expérimentaux.
- “Volta master traitement différé“ qui donne accès au traitement des résultats et à des courbes stockées. (Figure II.3)

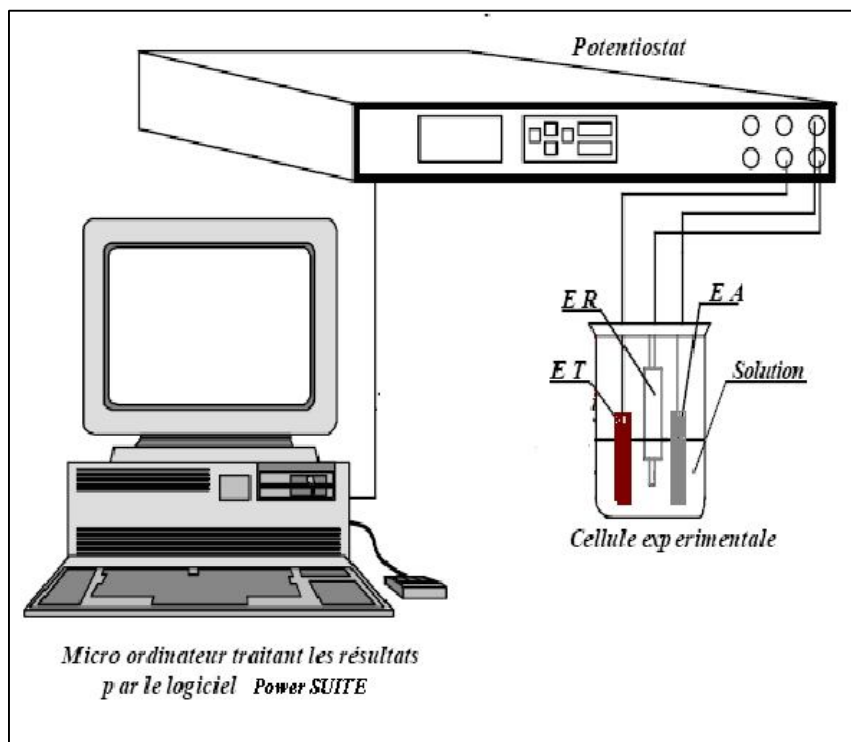


Figure II.3: Montage global de l'installation

II.3. Méthodes d'études

Les méthodes électrochimiques utilisées pour le dépôt des couches minces d'oxydes de cuivre sur le graphite sont la Voltamètre cyclique, la Chronopotentionmétrie et la Chronoampérométrie.

La Voltamétrie cyclique est aussi utilisée dans les tests d'électro-oxydation de l'acide ascorbique sur les couches d'oxyde de cuivre.

II.3.1. Voltampérométrie cyclique

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée.

On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte.

Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif.

II.3.1.1.Principe

En Voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) en fonction du potentiel (E). Le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage.

Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué, il atteindra le potentiel qui ré-oxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant.

Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique. Les principales grandeurs caractéristiques d'un Voltampérogramme sont données sur la (Figure II.4).

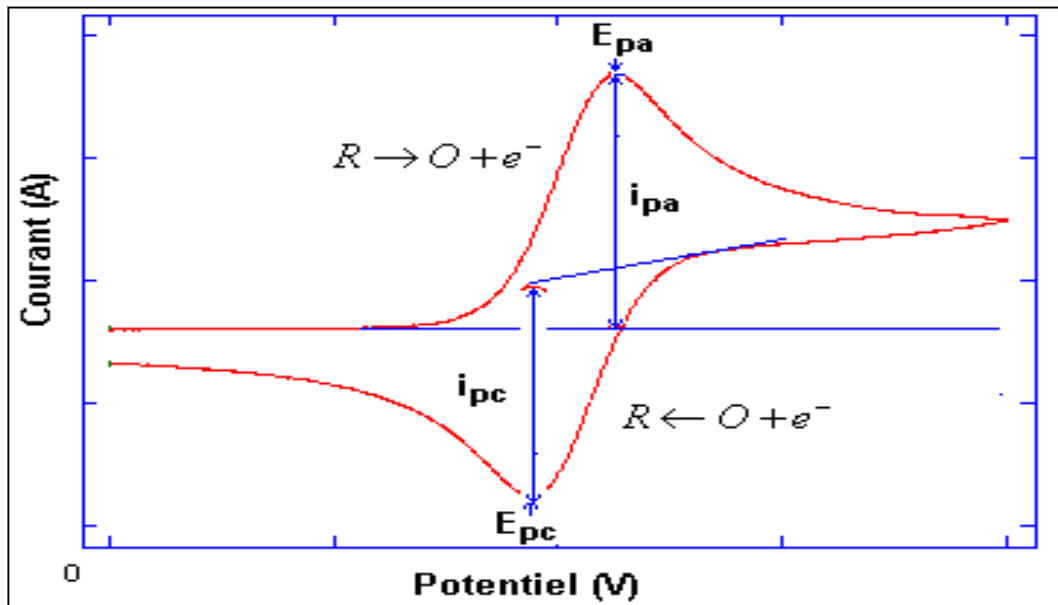


Figure II.4 : Voltamogramme cyclique d'un couple Redox

Avec :

- ✓ i_{pa} , i_{pc} : Courant de pic anodique et cathodique
- ✓ E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique

Les Voltampérogrammes ont été réalisés sur des plages de tension comprises entre le potentiel d'équilibre et -3V, avec des vitesses de balayage de 1 et 5 mV/s.

II.3.2. Chronopotentiométrie

Cette méthode consiste à étudier l'évolution au cours du temps de la tension de l'électrode à laquelle on impose le passage d'un courant d'intensité au cours du temps de l'électrolyse, nous renseigne sur les phénomènes ayant lieu à la surface de l'électrode.

Pour l'étude de la Chronopotentiométrie on a imposé une densité de courant égale à -1 mA/cm^2

II.4. Méthodes de caractérisations

Pour caractériser les dépôts réalisés on a opté pour deux méthodes : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie à balayage électronique (MEB).

II.4.1. Diffraction des rayons X

Dans notre travail nous avons utilisés, un appareillage de référence : “expert prof Panalytical model vertical de longueur d’onde $\lambda=1,5405\text{\AA}$ ”.

La diffraction des rayons X, est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature, est la structure des matériaux solides (aussi cristallins qu’amorphes).

L’état cristallin, est caractérisé par la répartition tri périodique dans l’espace d’un motif atomique.

Cette répartition ordonnée constitue, des plans parallèles, et équidistants que l’on nomme plans réticulaires, et sont identifiés par les indices de Miller (h k l).

Ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

II.4.1.1.principe

Lorsqu’un faisceau de rayons X monochromatique, est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l’incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour, ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré sur la (Figure II.6.a).

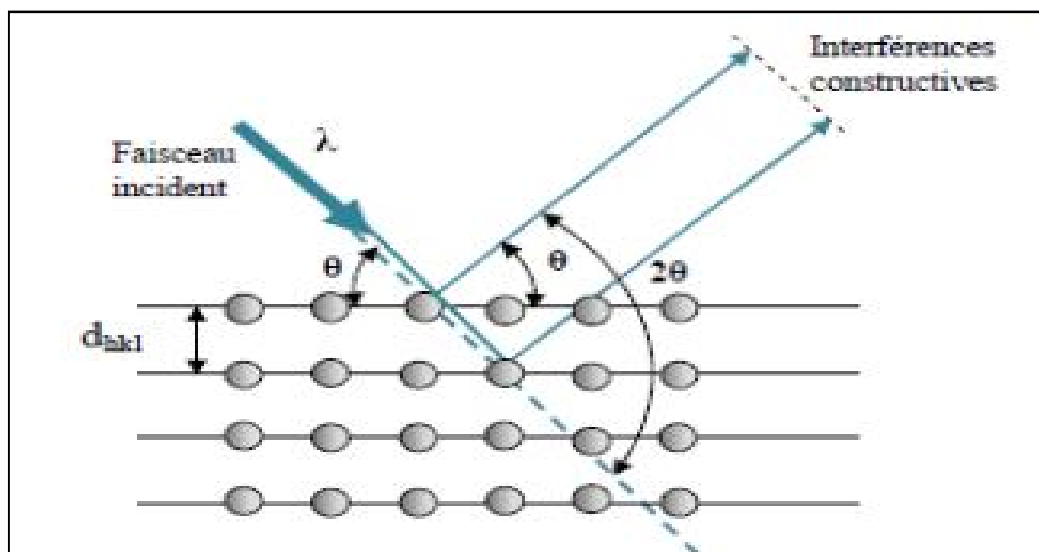


Figure II.6.a. Schéma de diffraction de Bragg

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$ (II.4.1.1)

Ou :

- λ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté
- n : indice de diffraction
- d_{hkl} : la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant
- θ : l'angle qui est mesuré à partir du plan.

Le diffractogramme est un enregistreur d'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct (Figure II.6.a). Le système est constitué d'un goniomètre θ - 2θ totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autre terme un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse, angulaire θ tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de 2θ [51].

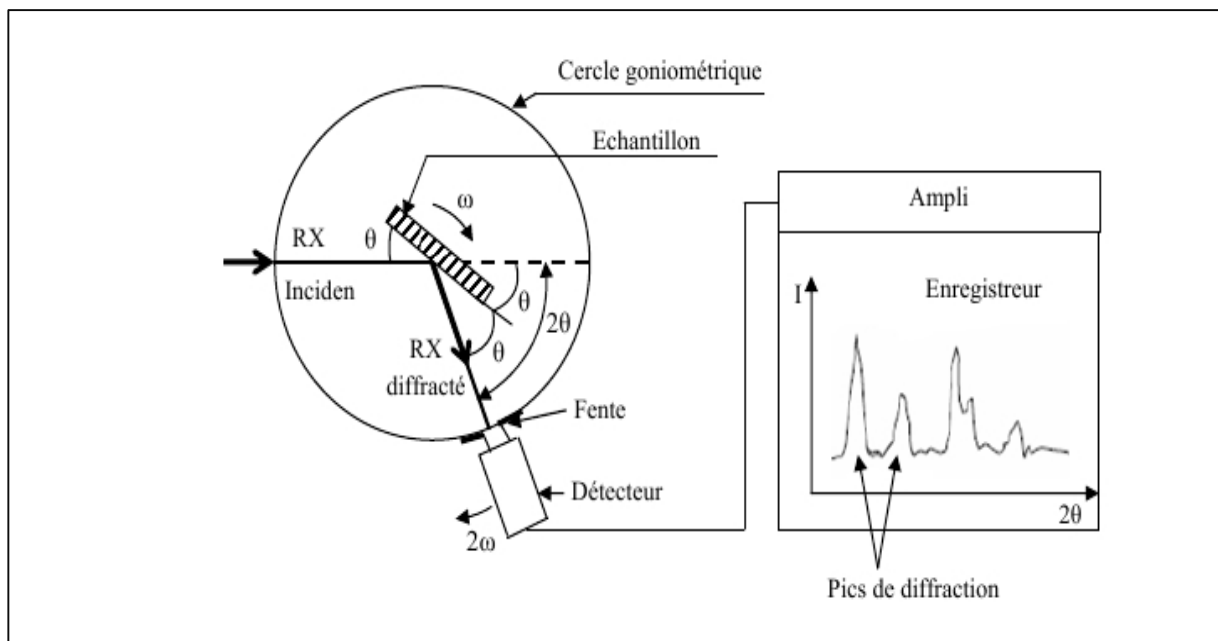


Figure. II.6.b : Principe d'une diffraction à deux cercles

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- ✓ la ou les phases cristallines (position des pics) ;
- ✓ la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- ✓ les défauts d'empilement (forme des pics) ;
- ✓ l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

La taille moyenne des cristallites est calculée par la formule de Scherrer :

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.4.1.2})$$

Ou :

- D : la taille moyenne des cristallites
- β : largeur des pics à mi-hauteur
- θ : l'angle du pic de diffraction mesuré (rad)
- λ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X utilisée (\AA)



Figure. II.6 : Photo de l'appareillage pour analyse DRX (expert prof panalytical model vertical de longueur d'onde $\lambda=1,5405\text{\AA}$)

II.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse dispersive des rayons X (EDX)

Des images du dépôt des oxydes de cuivre obtenu sur le graphite ont été prise ainsi que leurs microanalyse à l'aide d'un microscope de type GUANTA FEG 600. (Figure.II.7)

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (i.e. son grossissement) est limité par longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension supérieure à $0.2\ \mu\text{m}$ ne peut être observé. par conséquent, la microscopie électronique balayage a gagné du terrain. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relie d'échantillons massifs.



Figure.II.7: Photo d'un microscope électronique à balayage.

II.4.2.1 Le principe

Le principe balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode.

Le MEB utilise un filament en tungstène, composé d'une colonne à électrons, d'un circuit à vide et de la partie électronique.

L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur. Le canon installé toute en haut de la colonne, produit un faisceau d'électron qui est focalisé en une fine sonde, de moins de 5nm, sur l'échantillon avec un balayage. Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par n détecteur et convertis en un signal qui est amplifié. La résolution permet de réaliser des grossissements de l'ordre de 200 000fois.

L'appareil de microscopie électronique à balayage utilisé est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDAX). Cet appareil nous permet, par la même occasion, de faire une analyse quantitative par rayon X des divers éléments présents dans l'échantillon. (*Figure. II.8*)

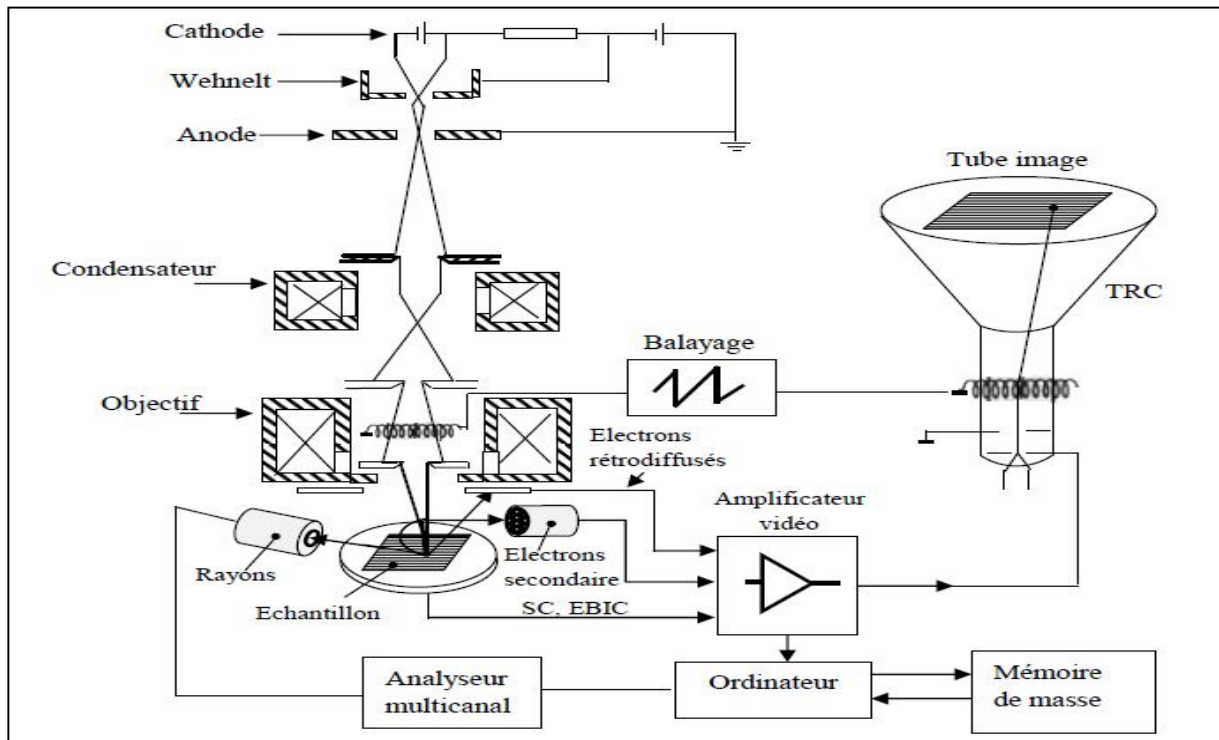


Figure. II. 8: Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage

Chapitre III

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus concernant l'élaboration de l'oxyde de cuivre sur le carbone graphite par voie électrochimique à partir d'un électrolyte contenant ; $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [52], en utilisant différentes techniques électrochimiques comme la chronopotentiométrie, et la voltampérométrie cyclique avec les conditions suivantes :

- A différents temps d'électrolyse à la densité de courant de -1 mA/cm^2 .
- A différentes températures (45 et 60°C).

La caractérisation des couches minces d'oxydes de cuivre obtenues a été réalisée, par la microscopie électronique à balayage (MEB) et par la diffraction des rayons X (DRX).

Après l'élaboration et la caractérisation des couches d'oxydes obtenus, l'activité électrocatalytique de ces couches a été testée vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique.

III.1.Élaboration du dépôt d'oxyde de cuivre sur l'électrode de carbone graphite par la méthode d'électrodéposition galvanostatique

Les courbes d'électrodéposition de l'oxyde de cuivre par la méthode galvanostatique obtenues en milieu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ et $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.1M , à différentes densités de courant, à la température de 60°C et à un temps de synthèse égale à 30 minutes, sont représentées sur la *Figure.III.1*, nous observons que le potentiel, après une augmentation brutale initiale (partie I) qui traduit la charge de la double couche et les phénomènes d'adsorption et qui correspond au temps nécessaire pour former les germes, augmente régulièrement dans la (partie II) en fonction de temps, signe de l'augmentation de la surface active de l'électrode de travail. Dans la (partie III) les variations sont monotones dues à la formation de la couche des oxydes de cuivre. La courbe $E(t)$ a une allure caractéristique des phénomènes de germination.

La valeur du potentiel atteint dépend sensiblement de la valeur de la densité de courant imposé, plus la densité de courant imposé augmente, plus le potentiel augmente plus rapidement vers des valeurs plus cathodiques.

Initialement le potentiel enregistré correspond à celui de l'électrode de carbone graphite, puis il diminue en second lieu signe de la formation des germes des oxydes de cuivre et enfin il atteint un palier correspondant probablement au potentiel de l'oxyde de cuivre, signe de la formation de couches minces d'oxydes de cuivre. Quand la densité de courant augmente le temps correspondant aux régions I et II devient de plus en plus court.

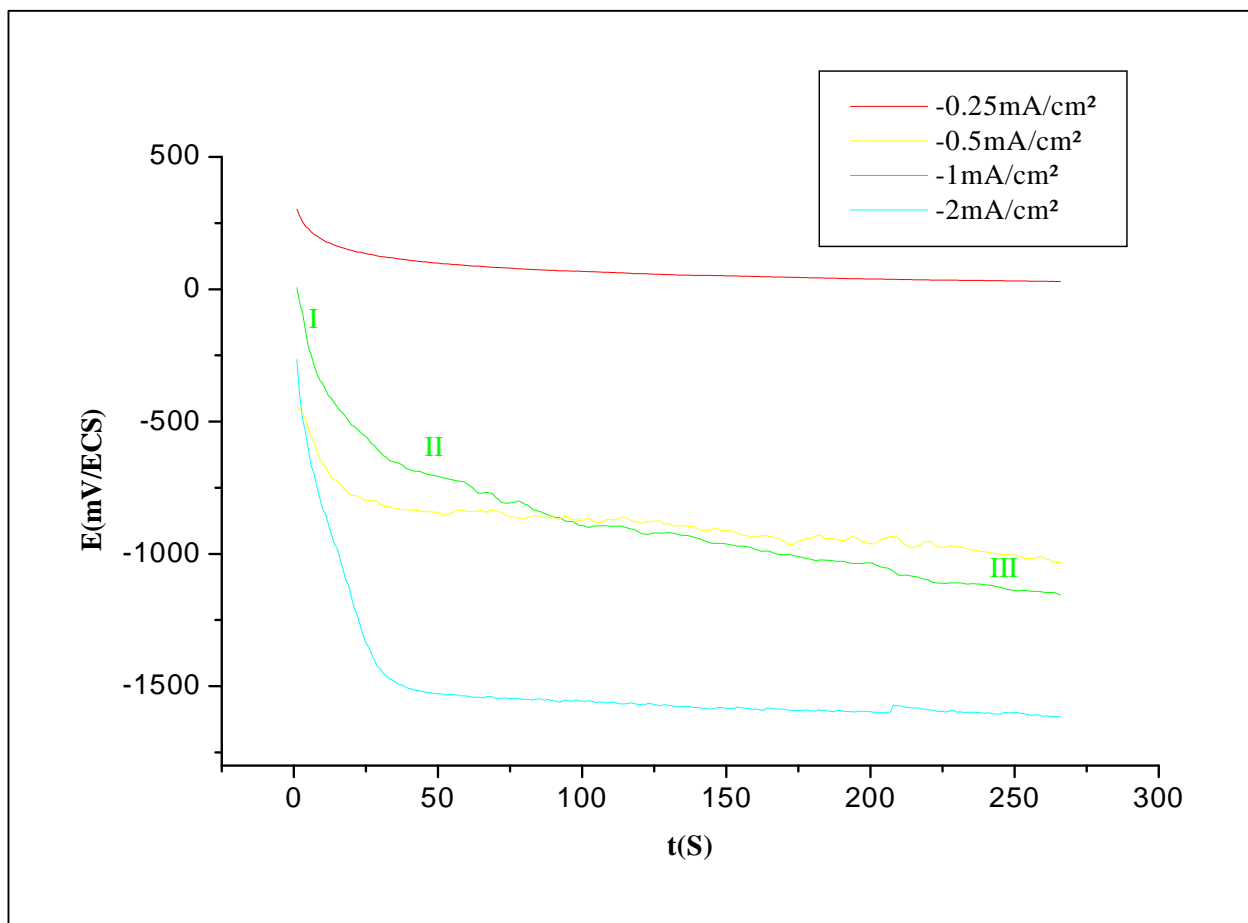


Figure III.1 : Chronopotentiogramme de dépôt des oxydes de cuivre sur l'électrode de CG à $[\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}] = 0.1\text{M}$, $[\text{CH}_3\text{COONa}, 3\text{H}_2\text{O}] = 0.1\text{M}$, $t_{\text{dépôt}} = 30\text{min}$ et $V = 10\text{mV/s}$ à différentes densités de courant .

III.2. Electrodeposition des couches minces d'oxydes de cuivre par voltampérométrie cyclique

L'étude électrochimique de la formation des oxydes de cuivre, consiste à analyser la courbe intensité-potential obtenue par voltampérométrie cyclique.

La *Figure.III.2* représente le voltampérogramme de l'électrodeposition en milieu $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ 5.10^{-3} M et $\text{CH}_3\text{COONa}, 3\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M à une vitesse de balayage de 1mV/s et aux températures 45°C et 60°C . Ces courbes sont enregistrées dans une gamme de potentiel allant du potentiel d'abandon de l'électrode de graphite vers -1000 mV/ECS .

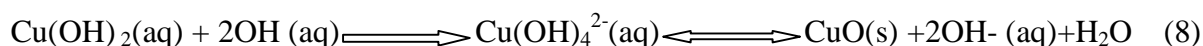
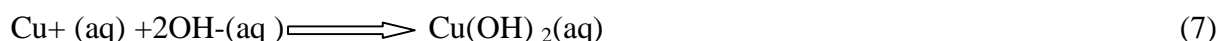
Les principales réactions qui peuvent se dérouler sont les suivantes :



L'examen du voltampérogramme obtenu montre l'existence de trois pics qui peuvent être expliquée comme suit :

Au cours du balayage « aller », il y a apparition d'un pic cathodique à un potentiel autour de 100 mV/ECS, correspondant probablement à la réaction (1). Un second pic relativement plus grand, débutant aux environs de -100 mV/ECS peut être attribué à la réaction (3) correspondant à la réduction de Cu^{2+} sous forme de Cu^{+} . Cette dernière espèce se précipite pour former Cu_2O selon la réaction (4) due à la faible solubilité de cet oxyde. La réduction de l'oxygène dissous peut également avoir lieu dans ce milieu selon la réaction (5). La réduction du proton peut également avoir lieu et le pic obtenu vers -800 mV ne peut correspondre qu'au dégagement d'hydrogène [3,53 et 54].

La formation de CuO est obtenue par précipitation chimique selon la réaction (7) et(8) [55].



Au balayage « retour » nous observons l'apparition de trois pics anodiques, le premier correspond à l'oxydation de Cu_2O en $\text{CuO}(\text{a})$, le deuxième à l'oxydation de Cu en $\text{CuO}(\text{b})$ et le dernier à l'oxydation de Cu en $\text{Cu}^{+}(\text{c})$. On constate que l'allure des voltampérogrammes obtenus aux températures 45 et 60°C sont quasiment identiques néanmoins on remarque l'augmentation des pics de réduction à 60°C, ceci peut être expliqué par l'augmentation de la vitesse de réduction des deux espèces.

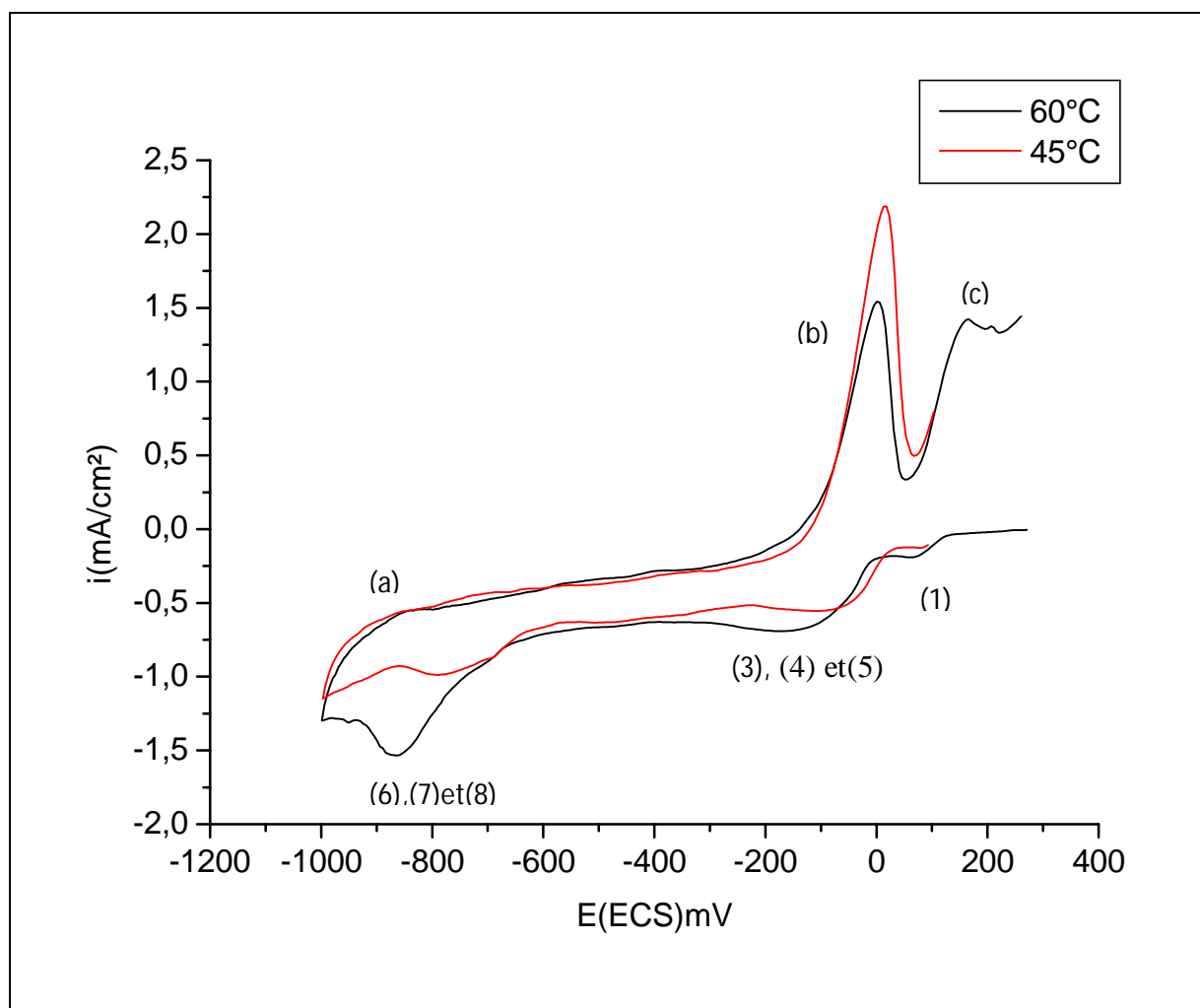


Figure III.2. : Étude voltampérométrique du mécanisme d'électrodéposition des oxydes de cuivre.

III.3. Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre obtenues sur le carbone graphite (CG)

III.3.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique utilisée dans l'étude des caractéristiques des composés et leurs formes cristallisées.

La figure III.3 illustre les résultats d'analyse par la DRX des différents films d'oxydes de cuivre obtenus en milieu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $5 \cdot 10^{-3}$ M et $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M obtenus à différents temps d'électrodéposition et à différentes températures. Les diffractogrammes obtenus montrent la présence de plusieurs pics témoignant d'une structure polycristalline. Les spectres présentent des pics élargis aux environs de l'angle $2\theta = 43^\circ$ correspondant à l'indice de Miller (200) relatif au film d'oxyde cuprique (Cu_2O) et d'après la fiche ASTM on conclut que le Cu_2O déposé est sous la forme d'une phase cristalline cubique.

D'autre part, on peut noter la présence de raies de faibles intensités autour de l'angle $2\theta = 38^\circ$ et 54° qui correspondent aux indices de Miller (-111) et (020), respectivement relatifs au film d'oxyde cuivrique (CuO) et on se référant à la fiche ASTM on conclut que le CuO déposé est sous forme d'une phase cristallisée monoclinique. Ainsi, lorsque le temps de dépôt est de 30 min on note que les oxydes de cuivre sont distribués d'une manière complètement aléatoire, donc les films obtenus sont atexturés. Aux temps plus longs CuO est également déposé selon l'axe (-111) et cela quelque soit la température.

Nous concluons que deux oxydes de cuivre sont identifiés par DRX.

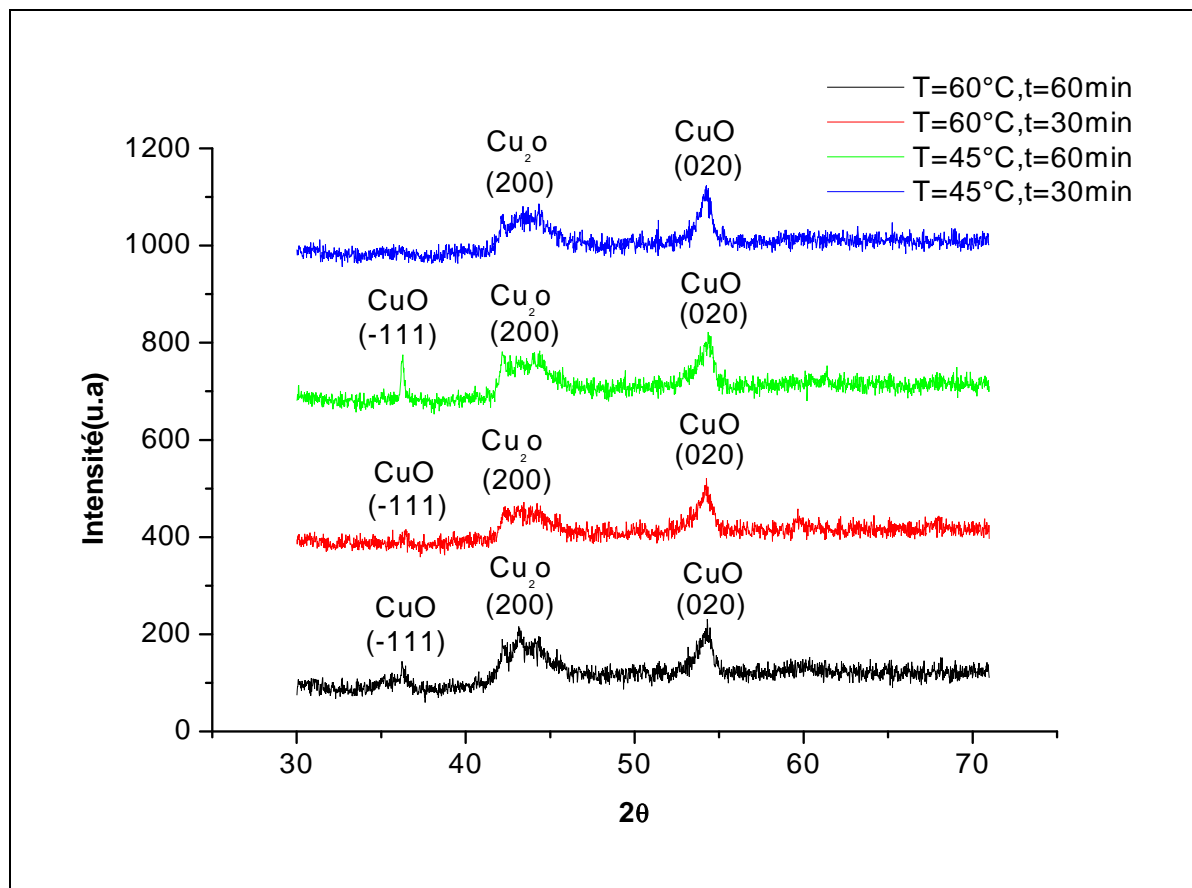


Figure III.3: Diffractogrammes DRX du film oxydes de cuivre/CG

III.3.2. Caractérisation des dépôts d'oxydes de cuivre par la microscopie à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive des rayons X (EDX)

La morphologie de couches minces des dépôts obtenus sur le carbone graphite à partir d'une solution de 5.10^{-3} M de $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$ et 0,1 M $\text{CH}_3\text{COON}.3\text{H}_2\text{O}$ à une densité de courant de 1 mA/cm^2 a été analysée par le microscope électronique à balayage (MEB) et sont représentées sur la figure III.4.

Les images de la figure III.4. (a) et (b) correspondent aux dépôts obtenus à une température de 45°C et durant 30 min de. On observe une répartition disparate des différents cristaux sur la surface du graphite, d'après l'analyse MEB, ces cristaux sont constitués d'un

oxyde de cuivre de morphologie cubique, vraisemblablement la cuprite (Cu_2O). L'analyse complémentaire par EDAX (*Figure.III.5 (a)*) révèle la présence du cuivre et de l'oxygène ce qui confirme la formation de l'oxyde de cuivre.

On remarque sur les photographies que le film déposé à la température plus élevée (60°C) (images (c), (d), *Figure.III.4*) est meilleur ; la surface du substrat qui est complètement recouverte d'une couche dense et uniforme.

Les images (e), (f), (*Figure.III.4*) montrent des images MEB obtenues à une température de 60°C et un temps plus long de 60 min, on réalise que le film d'oxyde de cuivre déposé est encore plus dense et montre une structure spongieuse.

Les pics de carbone enregistrés sur les spectres EDAX correspondent au substrat de graphite.

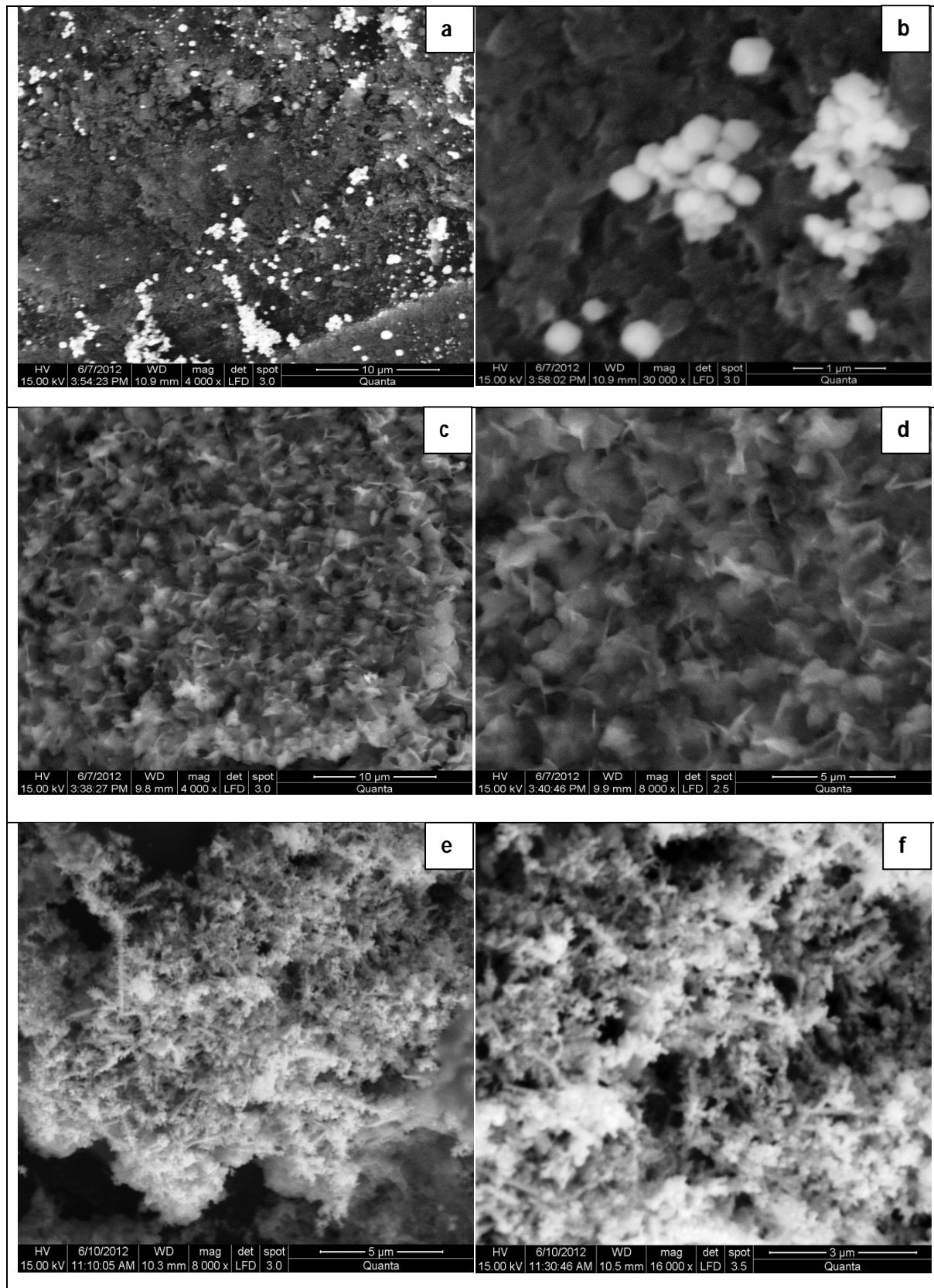


Figure III.4 : Images MEB des échantillons d'oxydes de cuivre/CG ; a et b : $T= 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ et temps de dépôt $t= 30\text{ min}$, c et d : $T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et temps de dépôt $t= 30\text{ min}$ et e et f : $T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et temps de dépôt $t= 60\text{ min}$

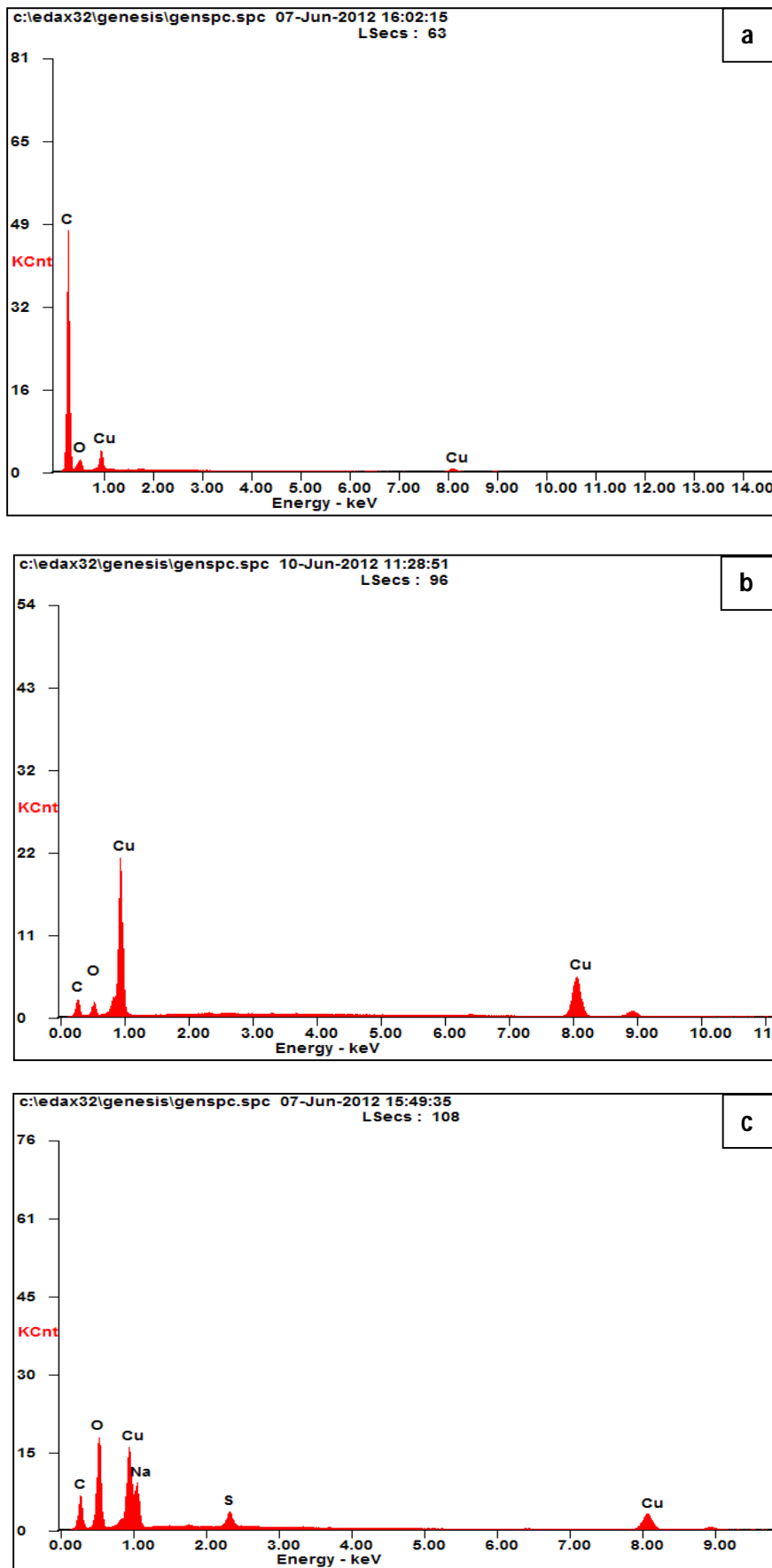


Figure III.5 : Analyse EDX de la surface des électrodes d'oxydes de cuivre/CG obtenus dans les mêmes conditions que la figure III.4

III.4. Étude du comportement electrocatalytique de l'électrode de graphite recouverte des oxydes de cuivre vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique

Pour évaluer l'activité electrocatalytique du film oxydes de cuivre/CG déposé par la méthode galvanostatique dans les conditions fixées telle que $i = -1 \text{ mA}$, $t = 30 \text{ min}$ et à $T = 60^\circ \text{C}$, a été étudiée vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique dans une solution tampon phosphate 0.1 M , $\text{pH} = 6.5$ (Figure III.6).

Les résultats obtenus montrent que l'électrode de graphite avec le film d'oxydes de cuivre exhibe un pic d'oxydation de l'acide ascorbique très important aux alentours de 0 mV/ECS , contrairement au milieu exempt d'acide ascorbique, signe d'une importante activité electrocatalytique vis-à-vis de ce composé. Par contre l'oxydation de l'acide ascorbique n'est pas obtenue sur le graphite non recouvert d'oxyde de cuivre (Figure III.6).

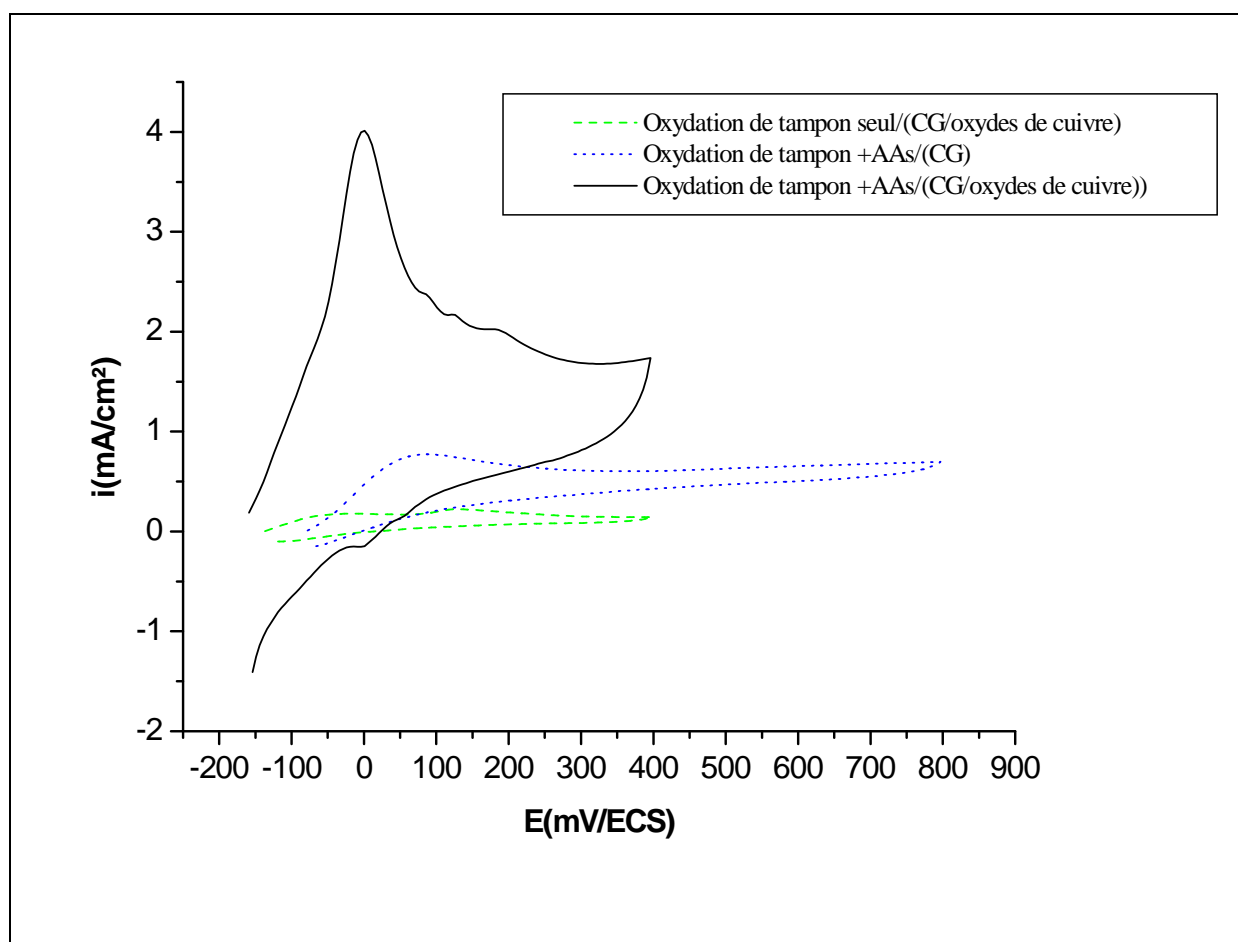


Figure III.6 : Test d'oxydation de l'acide ascorbique ($[AAs] = 7.5 \text{ mM}$, solution tampon-phosphate 0.1 M , $\text{pH} = 6.5$, $V = 500 \text{ mV/min}$, $i = -1 \text{ mA/cm}^2$)

III.4.2 Influence du temps de dépôt sur l'activité electrocatalytique des couches d'oxydes de cuivre vis-à-vis de l'acide ascorbique

Le temps de dépôt a un grand effet sur la qualité de la couche d'oxydes de cuivre comme cela a été démontré par l'analyse MEB. et sur son activité électrocatalytique vis à vis de l'acide ascorbique.

Les voltampérogrammes d'oxydation de l'acide ascorbique illustrés sur la *Figure III.7*, montrent que l'intensité des pics d'oxydation augmente avec le temps de dépôt de 15 à 25 min. néanmoins le pic d'oxydation obtenu à 30 min est plus explicite, cela est du au fait qu'à ce temps là, les cristaux du film d'oxydes de cuivre déposé sur l'électrode en graphite sont plus petits ce qui engendre l'augmentation de la surface de réaction.

Pour cela un temps de dépôt de 30 min est maintenu comme valeur optimale pour la suite de notre travail.

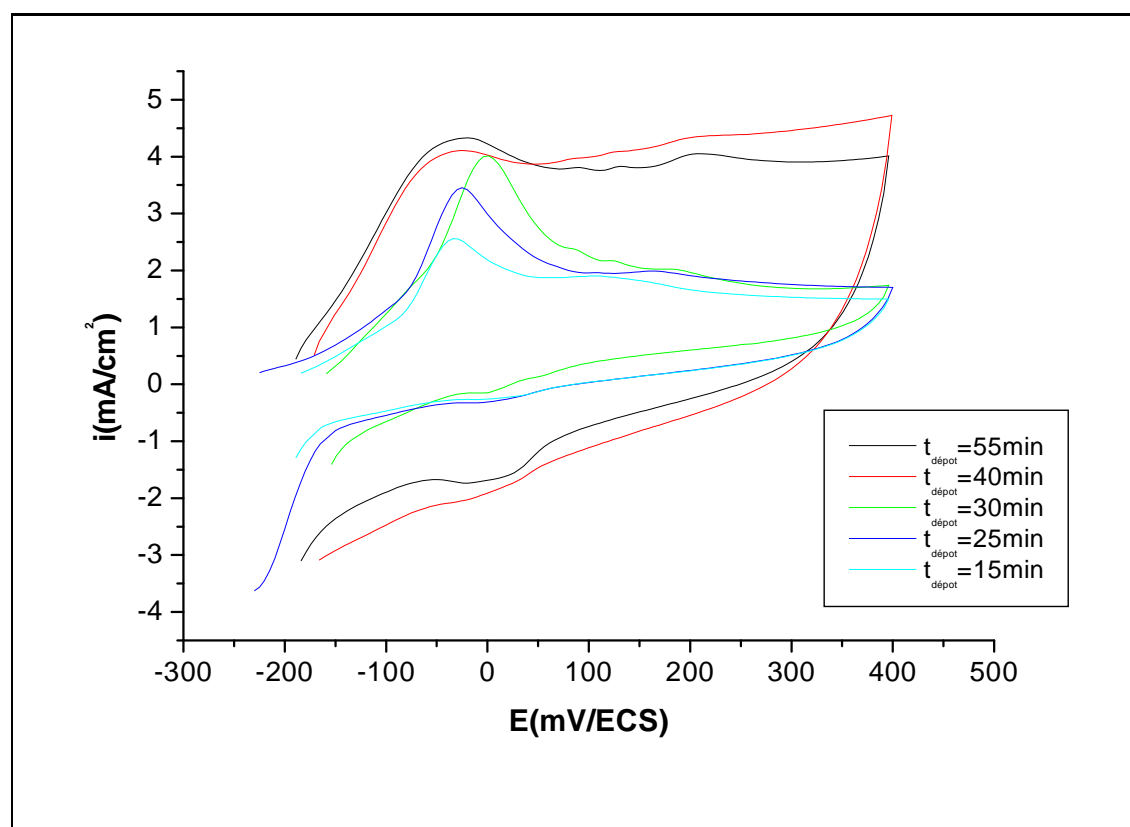


Figure III.7: Voltampérogramme d'oxydation de l'acide ascorbique ($[AAs]=5 \text{ mM}$, $\text{pH}=[6-6.5]$ à une vitesse de 500 mV/min , sur une électrode en carbone graphite CG, à $i = -1 \text{ mA/cm}^2$, $S=0.126 \text{ cm}^2$, à différents temps de dépôt).

III.4.3. Effet de la concentration de l'acide ascorbique

L'effet de la variation de la concentration de l'acide ascorbique sur les couches voltampérométriques est montré sur la *Figure.III.8*. Nous remarquons que le courant des pics de l'oxydation de l'acide ascorbique augmente proportionnellement à sa concentration de $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à $10 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Pour démontrer cette proportionnalité, nous avons tracé la variation des courants des pics d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction de la concentration ce qui nous donne une droite linéaire ne passant pas par l'origine avec un coefficient de corrélation égale à 0.97999, et une pente de 0.26395, voir *Figure.III.9*.

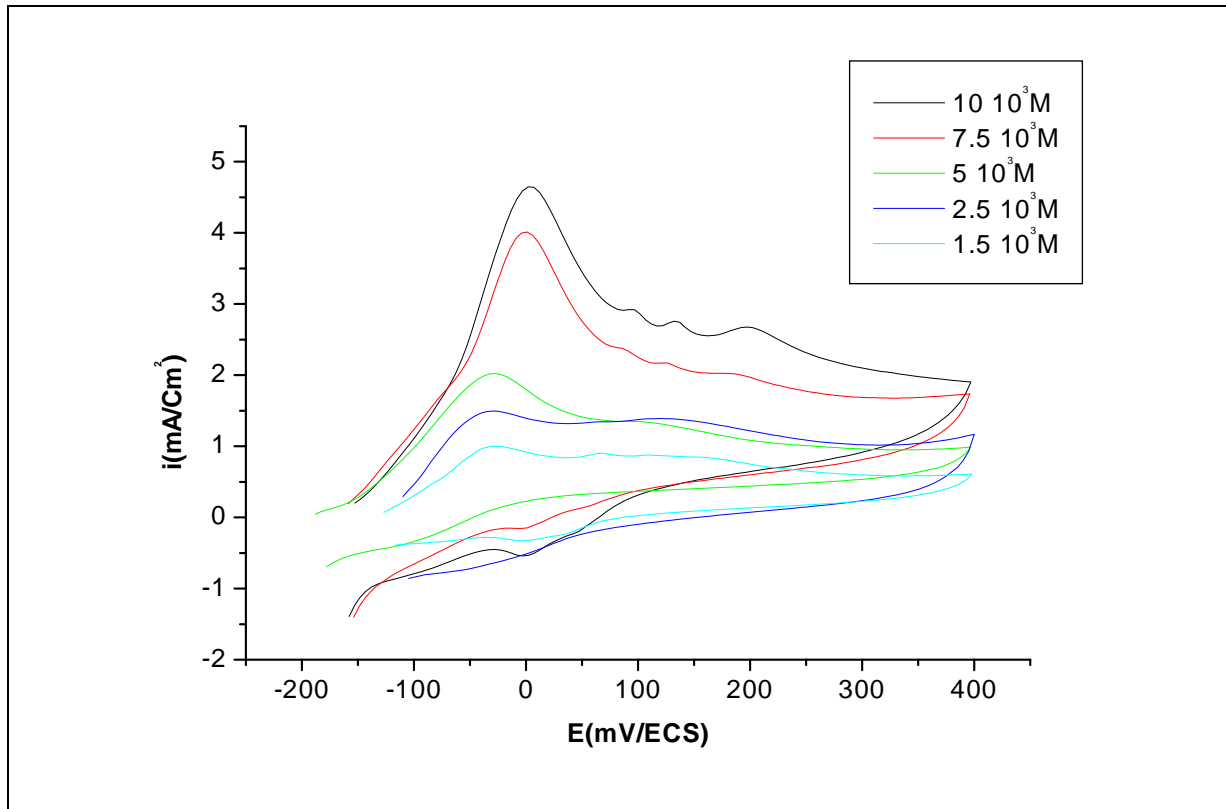


Figure III.8: Voltampérogramme d'oxydation de l'acide ascorbique à différentes concentration $pH=6$ à $6,5$ et à $t_{dépôt}=30min$, $V=500mV/min$ et $i=-1mA/cm^2$

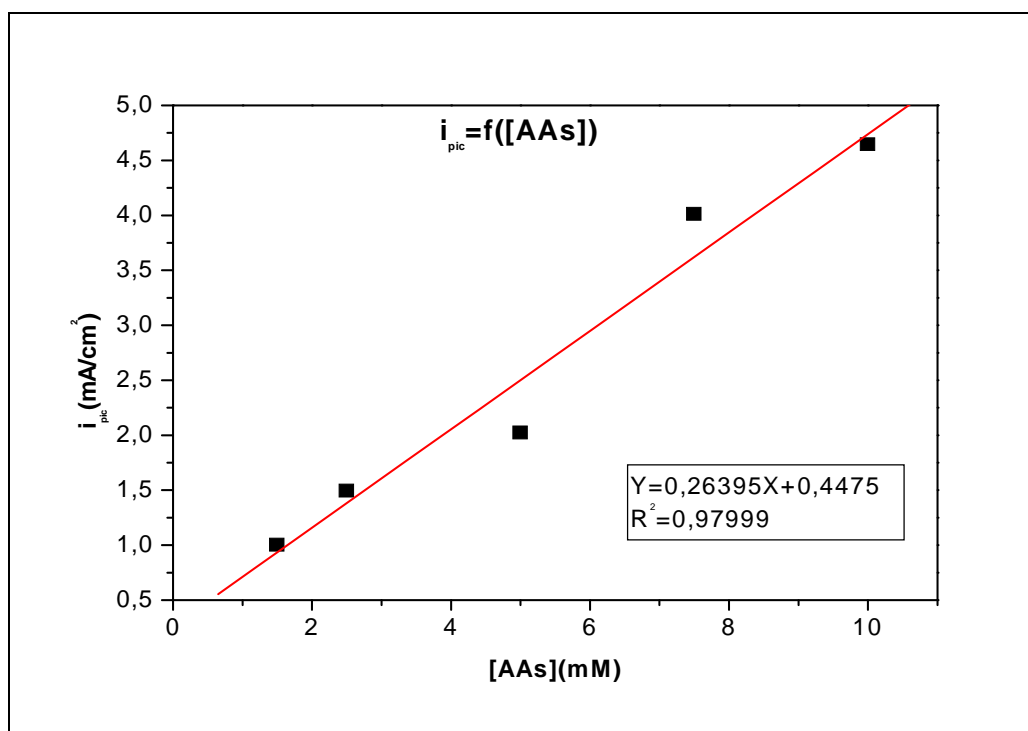


Figure III.9 : Courbe des courants des pics d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction des concentrations

III.4.4. Détection chronoampérométrique de l'acide ascorbique

Afin d'obtenir plus d'informations sur le processus électrocatalytique, la méthode chronoampérométrique est employée. Nous observons sur la *Figure III.10* l'évolution du courant en fonction du temps, à une tension imposée de 0mV/ECS correspondante au potentiel moyen optimal d'oxydation de l'acide ascorbique sur l'électrode de graphite modifiée et à différentes concentrations en acide ascorbique. L'allure des courbes est caractérisée par une chute de courant pour des temps courts, due à la charge de la double couche qui peut être accompagnée par l'adsorption de l'acide ascorbique à l'interface, puis on enregistre des paliers correspondants à l'oxydation de l'espèce à la surface de l'électrode. Nous remarquons, que la densité du courant enregistrée augmente avec l'augmentation de la concentration en acide ascorbique. Pour une réaction électrochimique dont la cinétique est sous control diffusionnel, l'expression du courant en fonction du temps est décrite par la relation de Cottrell (équation III.4). Le trace $i = f(t^{-1/2})$ (*Figure III.11*) pour la partie décroissante de la courbe $i=f(t)$ à différentes concentrations d'acide ascorbique donne des droites linéaires avec l'ordonnée à l'origine proche de zéro.

Pour ce système, le courant correspond à la réaction électrochimique (sous un control diffusion pure) est décrit par la loi de Cottrell [56].

$$i_{(t)} = n F C D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad \text{III.4}$$

Où :

$i_{(t)}$: densité de courant (A/cm^2)

D : coefficient de diffusion ($cm^2.S^{-1}$)

C : concentration (mol/cm^3)

F : constante de Faraday(C)

t : temps

A partir de cette équation, pour une concentration $[AAs]=5mM$ et à partir de la pente de la droite, la valeur du coefficient de diffusion D est estimé de l'ordre de $D=2.45 \cdot 10^{-6}cm^2.S^{-1}$

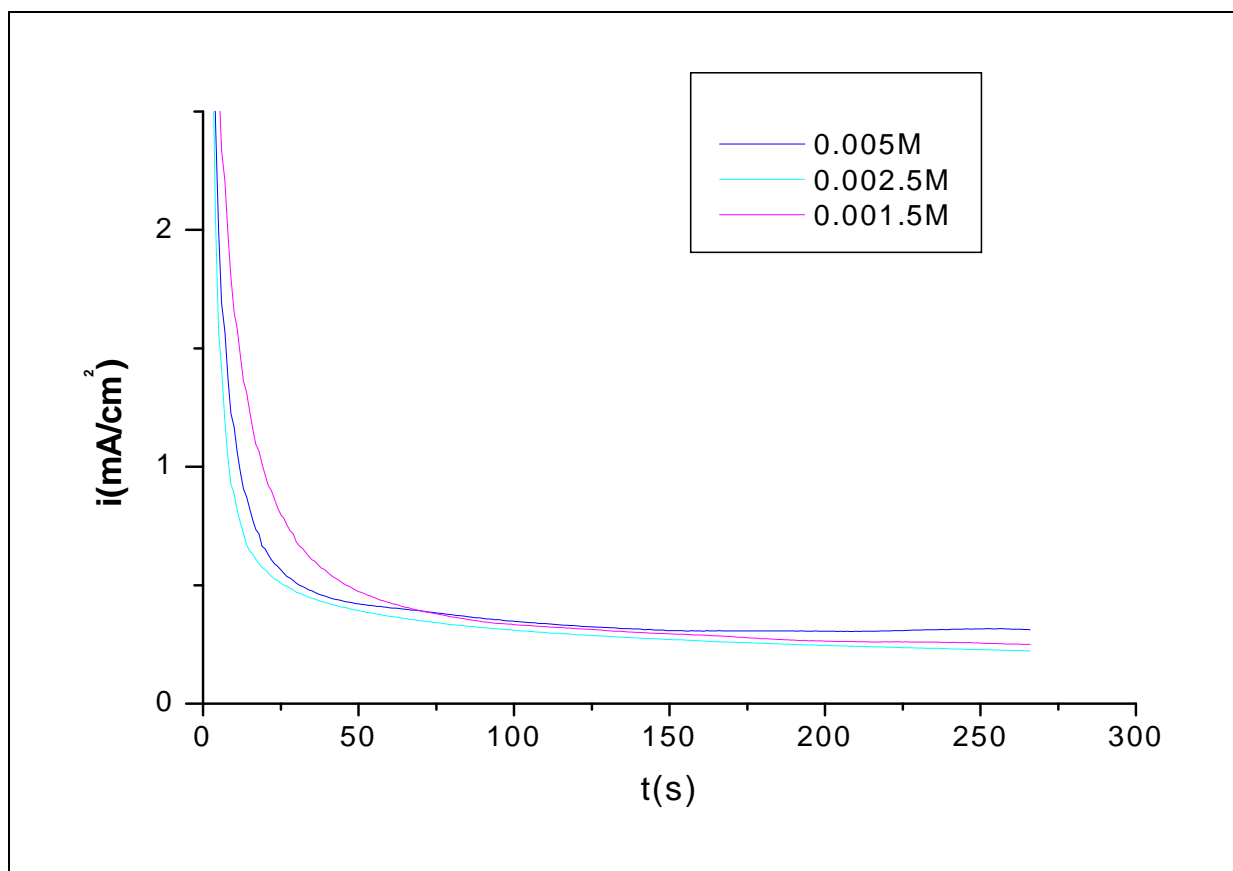


Figure III.10 : Chronoampérogramme d'oxydation de l'acide ascorbique à différentes concentrations, $pH=[6-6.5]$ sur l'électrode de travail en carbone graphite , $t_{dépôt}=30min$, et $i=-1(mA/cm^2)$

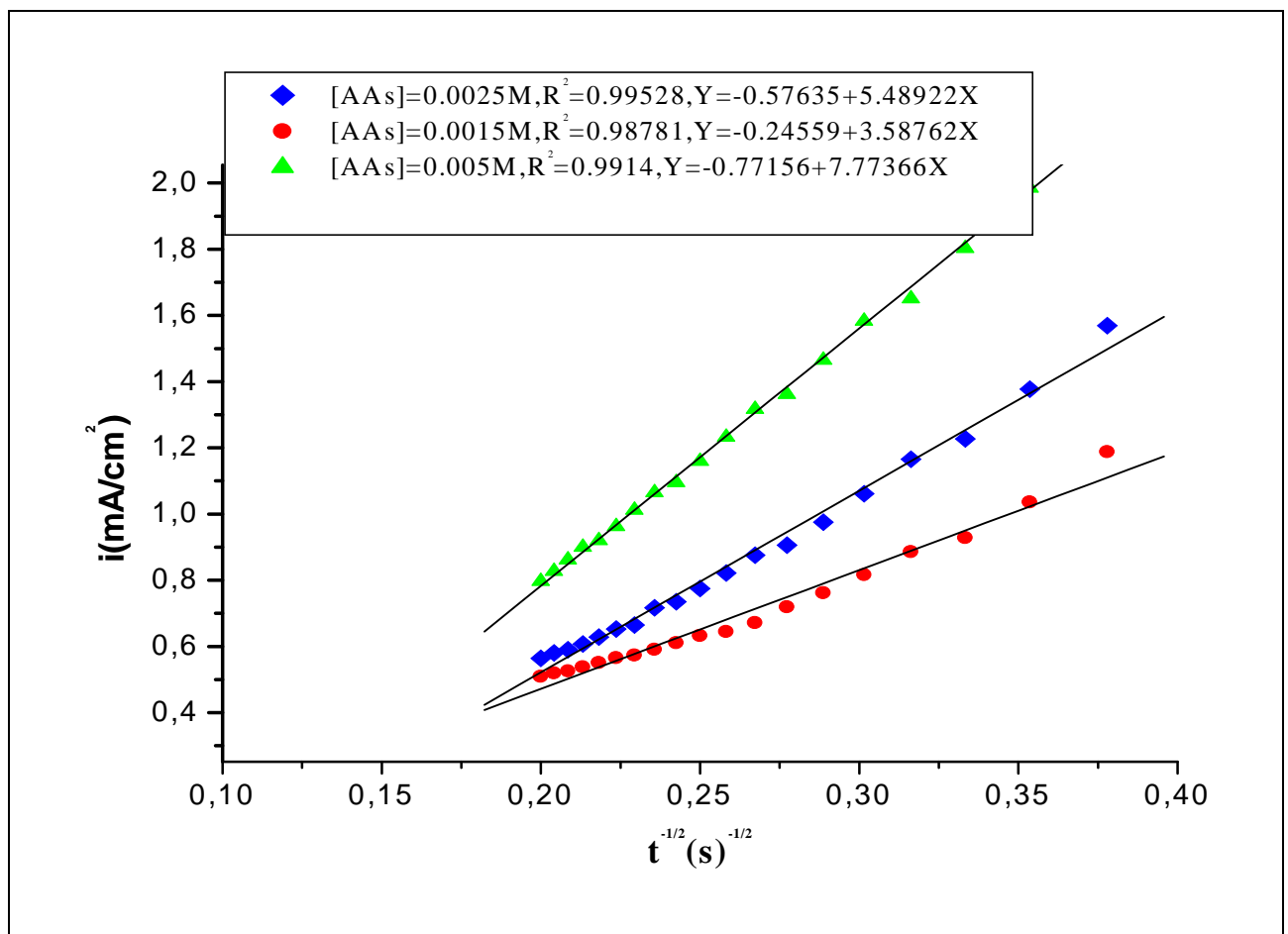


Figure III.11 : Courbe de Cottrell tracée à partir des chronoampérogrammes d'oxydation de l'acide ascorbique à différentes concentrations.

Conclusion

Conclusion Générale

L'intérêt de nanostructures semi-conductrices d'oxydes métalliques a été développé d'une manière impressionnante depuis leur découverte. Cet intérêt est suscité par les nombreuses propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans plusieurs domaines; telles que les cellules solaires, les batteries, les supraconducteurs, les systèmes de stockage magnétiques, les capteurs de gaz, ainsi que dans l'électrocatalyse des réactions.

Le but que nous nous sommes fixé dans ce travail consiste dans un premier temps à élaborer par électrodéposition électrochimique des couches minces d'oxydes de cuivre sur un substrat de graphite.

L'étude des paramètres expérimentaux utilisés a permis de dégager les conditions optimales :

- La densité de courant de $-1\text{mA}/\text{cm}^2$, le dépôt obtenu a une meilleure adhérence.
- Le temps d'électrolyse de 30 min, dans ces conditions le film de l'oxyde de cuivre formé est de bonne qualité, uniforme dense et recouvrant toute la surface du substrat.
- La température de 60°C , la couche mince de l'oxyde formée est uniforme et très adhérente.

Les couches minces des oxydes de cuivre obtenus par électrodéposition galvanostatique à $-1\text{mA}/\text{cm}^2$, ont été caractérisées par les méthodes d'analyse structurale. La morphologie des dépôts a été observée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et leurs structures ont été déterminées par la diffraction des rayons X (DRX).

D'après les résultats obtenus par la DRX, on a constaté que l'oxyde de cuivre se dépose sous une forme cristalline hexagonale. Les deux espèces d'oxyde de cuivre sont déposées. Ainsi, lorsque le temps de dépôt est de 30 min on note une orientation préférentielle de CuO et Cu₂O selon l'axe (020) et de (200) respectivement. Aux temps plus longs CuO est également déposé selon l'axe (-111) et cela quelque soit la température. L'analyse par MEB a montré que les meilleurs dépôts sont obtenus à la température élevée (60°C) dans ces conditions la surface du substrat est complètement recouverte d'une couche dense et uniforme.

Les dépôts composites Cu/Cu₂O révèlent une importante activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique.

Le courant des pics de l'acide ascorbique (H₂A) varie linéairement avec sa concentration dans la gamme de 1.5 à 10 mM avec un coefficient de corrélation de 0.9799.

En termes de perspectives, nous proposons d'approfondir d'avantage le travail effectué pour l'élaboration de meilleures couches d'oxyde de cuivre, en utilisant d'autres substrats, en faisant varier la composition et la concentration de l'électrolyte, ainsi que d'autres paramètres tel que l'agitation, etc.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] T. Brouri, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011
- [2] K. Gopalakrishnan, C. Ramesh, V. Rangunathan, M. Thamilselvan, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 7, No. 2, April - June 2012, p. 833 – 839
- [3] L. Wang, Thèse de doctorat, Université de Texas Arlington, 2006.
- [4] M.F. Al-Kuhaili, Vacuum, Volume 82, Issue 6, 19 February 2008, Pages 623–629
- [5] W. Liu, G. Chen, G. He, W. Zhang, J Nanopart Res (2011) 13:2705–2713
- [6] K. Zhang, C. Rossi, Ch. Tenailleau, P. Alphonse and J.Y. Chane-Ching, Nanotechnology 18 (2007)
- [7] R.V. Kumar, Y. Diamant, and A. Gedanken, Chem. Mater. 2000, 12, 2301-2305
- [8] T. Ghodselahia, M.A. Vesaghia, A. Shafiekhanic, A. Baghizadehd, M. Lameii, Applied Surface Science Volume 255, Issue 5, Part 2, 30 December 2008, Pages 2730–2734
- [9] B. Li, J. Qu, H. Liu, C. Hu, Chemosphere Volume 68, Issue 11, August 2007, Pages 2153–2160
- [10] O. Akhavan, H. Tohidi, A.Z. Moshfegh, Thin Solid Films Volume 517, Issue 24, 30 October 2009, Pages 6700–6706
- [11] M. Engin, F. Atay, S. Kose, V. Bilgin and I. Akyuz, Journal of Electronic Materials, Vol. 38, No. 6, 2009
- [12] D.D. Arhin, Thèse de doctorat, Université de Trento, Italie, 2006.
- [13] V. Figueiredoa, E. Elangovana, G. Gonçalvesa, P. Barquinhaa, L. Pereira, N. Francob, E. Alvesb, R. Martinsa and E. Fortunato, Applied Surface Science Volume 254, Issue 13, 30 April 2008, Pages 3949–3954
- [14] M. Kaur, K.P. Muthe, S.K. Despande, S. Choudhury, J.B. Singh, N.Verma, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, Journal of Crystal Growth Volume 289, Issue 2, 1 April 2006, Pages 670–675
- [15] L. Zhang, J. Li, Z. Chen, Y.Tang, Y. Yu, Applied Catalysis A: General Volume 299, 17 January 2006, Pages 292–297
- [16] S. Ghosh, D.K Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi,
R. Bhattacharya, W. Assmann, Vacuum Volume 57, Issue 4, June 2000, Pages 377–385
- [17] X.M. Liu and Y.C. Zhou, Applied Physics A: Materials Science & Processing
Volume 81, Number 4 (2005), 685-689

- [18] K. Woo, D. Kim, J. Sub Kim, S. Lim and J. Moon, *Langmuir*, 2009, 25 (1), pp 429–433
- [19] F. Bayansal, S. Kahraman, G. Çankaya, H.A. Çetinkara, H.S. Güder, H.M. Çakmak, *Journal of Alloys and Compounds* Volume 509, Issue 5, 3 February 2011, Pages 2094–2098
- [20] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine, 1992
- [21] F. Ynineb, Thèse de magister, Université de Constantine, 2010
- [22] John R. Arthur, *Specimen handling, preparation, and treatments in surface characterization*. Plenum Publishers, New York, 1998.
- [23] L. Mechin, Habilitation à diriger des recherches, Université de Caen, 2005
- [24] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, “Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials” William Andrew publishing, 2004
- [25] B. Hannane, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2011
- [26] A.S. Loir, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2004
- [27] A. Khan, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2006
- [28] Krishna Seshan. *Handbook of Thin Film Deposition: Processes and Technologies*. William Andrew Publishing/Noyes New York, 2002
- [29] S. Hariech, Thèse de magister, Université Constantine, 2009
- [30] L. Fouzia, Thèse de magister, Université de Constantine, 2009
- [31] M. Khechba, Thèse de magister, université Constantine, 2008
- [32] S. Tricot, Thèse de Doctorat, université d’Orléans, 2008
- [33] J.H. Park and T. S. Sudarshan, *Chemical Vapor Deposition*. ASM International, 2001
- [34] R. Foudil, Thèse de magister, Université de M’sila, 2009
- [35] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, *Vacuum*, 81(2007)708
- [36] C. Badre, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie curie, 2007
- [37] J.C.E. Planté, Thèse de doctorat, école nationale vétérinaire d’alfort, 2003
- [38] G. Hua, Y. Guo, Q. Xue, S. Shao, *Electrochim. Acta*, 55 (2010), pp. 2799–2804
- [39] J. Turgeon, Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2012

- [40] P. Borel, *Annales de Biologie Clinique*. Volume 60, N 4, 451-61, Juillet - Août 2002, Dossier : Vitamines et biofacteurs
- [41] N. Belkheiri, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2010
- [42] S.C. Rumsey, M. Levine, *The Journal of Nutritional Biochemistry* Volume 9, Issue 3, March 1998.
- [43] J.M. Zen, D.M. Tsai, A.S. Kumar, V. Dharuman, *Electrochem. Commun.*, 2 (2000), pp. 782–785
- [44] P.R. Roy, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Electroanal. Chem.*, 561 (2004), pp. 75–82
- [45] J.B. Raoof, R. Ojani, A. Kiani, *Electroanal. Chem.*, 515 (2001), pp. 45–51
- [46] J.B. Raoof, R. Ojani and H. Beitollahi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) 534 – 548
- [47] F. Sekli-Belaidi, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011
- [48] O. Eve, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011
- [49] M.M. Alhagdow, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2006.
- [50] A. J. Bard, L. R. Folkner, *Electrochimie principes, méthodes et applications*, Ed .Masson, Paris, 1983
- [51] J. Bosson et J. Guilton, *Manipulations d'électrochimie*, MASSON; 1972
- [52] Y. Tang, Z. Chen, Z. Jia, L. Zheng and J. Li, *Materials Letters* 59(2005) 434-438
- [53] A. M. Zaky, S.S. Abd El-Rehim and B. M. Mohamed, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1(2006) 17-31
- [54] A. Sudarsono, *PROC. ITB*, Vol 31, No. 3, 1999
- [55] C. Qingde, X. Shen, H. Gao, "Formation of nanoparticles in water-in-oil microemulsions controlled by the yield of hydrated electron: The controlled reduction of Cu²⁺", *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 491–499, (2007)
- [56] E. Hermlin, j. Petitjean, S. Aeiyaich, J. C. Lacroix. *La revue de métallurgie-CIT/Science et génie des matériaux*(2000)1501