

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté par
M^{elle} ZAIDI Nadia

En vue de l'obtention du diplôme de

Magister

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie Chimique

Thème

*Electrodéposition d'oxydes de cuivre sur un substrat
d'aluminium: Influence de la nature du milieu*

Soutenue le: .././2015

Devant le

jury :

Nom&Prénom	Grade	Université	Qualité
Mr Bouzid MESSAOUDI	Professeur	Université de BéjaïaPrésident
Mr Laid MAKHLOUFI	Professeur	Université de Béjaïa	Rapporteur
Mme Razika AITOUT	Professeur	Université de Béjaïa	Examinatrice
Mr Kamel BELHAMEL	Professeur	Université de Béjaïa	Examineur
Mme Mérièm ANOUTI	Professeur	Université de Tours	Invitée

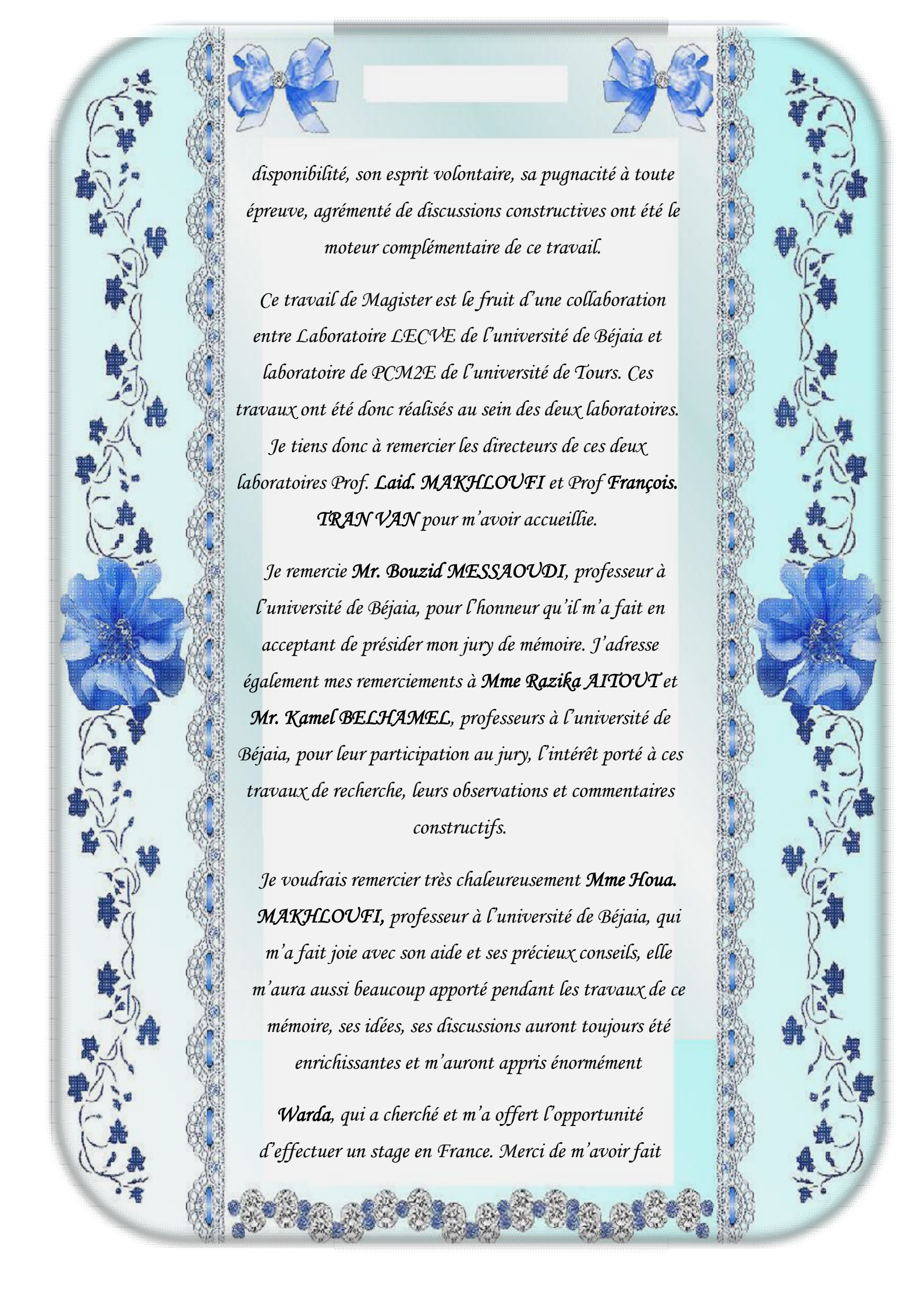


Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier le bon Dieu le tout puissant de m'avoir donné le Courage, la volonté et la patience Pour achever Ce travail.

*Tout d'abord, mes remerciements s'adressent à la personne qui m'a proposé le sujet de ce mémoire et qui m'a encadré tout au long de ce travail: Professeur **Mr. Laid MAKHLOUFI**. A travers de nos discussions, il m'a apporté une compréhension plus approfondie des divers aspects du sujet. Je tiens particulièrement à le remercier de la liberté d'action qu'il m'a donnée à chaque étape de cette aventure. J'espère avoir été digne de la confiance qu'il m'ait accordée et que ce travail est finalement à la hauteur de ses espérances. Quoi qu'il en soit, j'ai beaucoup appris à ses côtés et je suis très honorée de l'avoir eu pour encadrant.*

*Je voudrais exprimer mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance à **M^{me} Mérièm ANOUTI**, professeur à l'université de Tours, de m'avoir accueillie au sein de laboratoire PCM2E et qui m'a fait découvrir en moi l'intérêt pour ce domaine intéressant et actuel de LI et DES, elle m'a offert tout le support scientifique, financière mais moral aussi tout au long de la durée de stage et qui, avec patience et professionnalisme m'as introduit dans le domaine des électrolytes, ce qui m'a permis de réaliser une étude complémentaire nécessaire pour améliorer le processus de déposition. Je la remercie pour son implication exceptionnelle dans ce travail. Sa*



disponibilité, son esprit volontaire, sa pugnacité à toute épreuve, agrémenté de discussions constructives ont été le moteur complémentaire de ce travail.


Ce travail de Magister est le fruit d'une collaboration entre Laboratoire LECVE de l'université de Béjaia et laboratoire de PCM2E de l'université de Tours. Ces travaux ont été donc réalisés au sein des deux laboratoires.

*Je tiens donc à remercier les directeurs de ces deux laboratoires Prof. **Laid. MAKHLOUFI** et Prof **François. TRAN VAN** pour m'avoir accueillie.*

*Je remercie Mr. **Bouzi** **MESSAOUDI**, professeur à l'université de Béjaia, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de mémoire. J'adresse également mes remerciements à **Mme Razika AITOU** et **Mr. Kamel BELHAMEL**, professeurs à l'université de Béjaia, pour leur participation au jury, l'intérêt porté à ces travaux de recherche, leurs observations et commentaires constructifs.*

*Je voudrais remercier très chaleureusement **Mme Houa. MAKHLOUFI**, professeur à l'université de Béjaia, qui m'a fait joie avec son aide et ses précieux conseils, elle m'aura aussi beaucoup apporté pendant les travaux de ce mémoire, ses idées, ses discussions auront toujours été enrichissantes et m'auront appris énormément*

***Warda**, qui a cherché et m'a offert l'opportunité d'effectuer un stage en France. Merci de m'avoir fait*



confiance, de m'aider et de me supportée pendant ces 3 mois (surtout pour l'hébergement et le financement). Ton soutien et ton expérience m'ont aidé à avancer autant dans mes travaux de laboratoire que dans la mise en forme de mémoire.

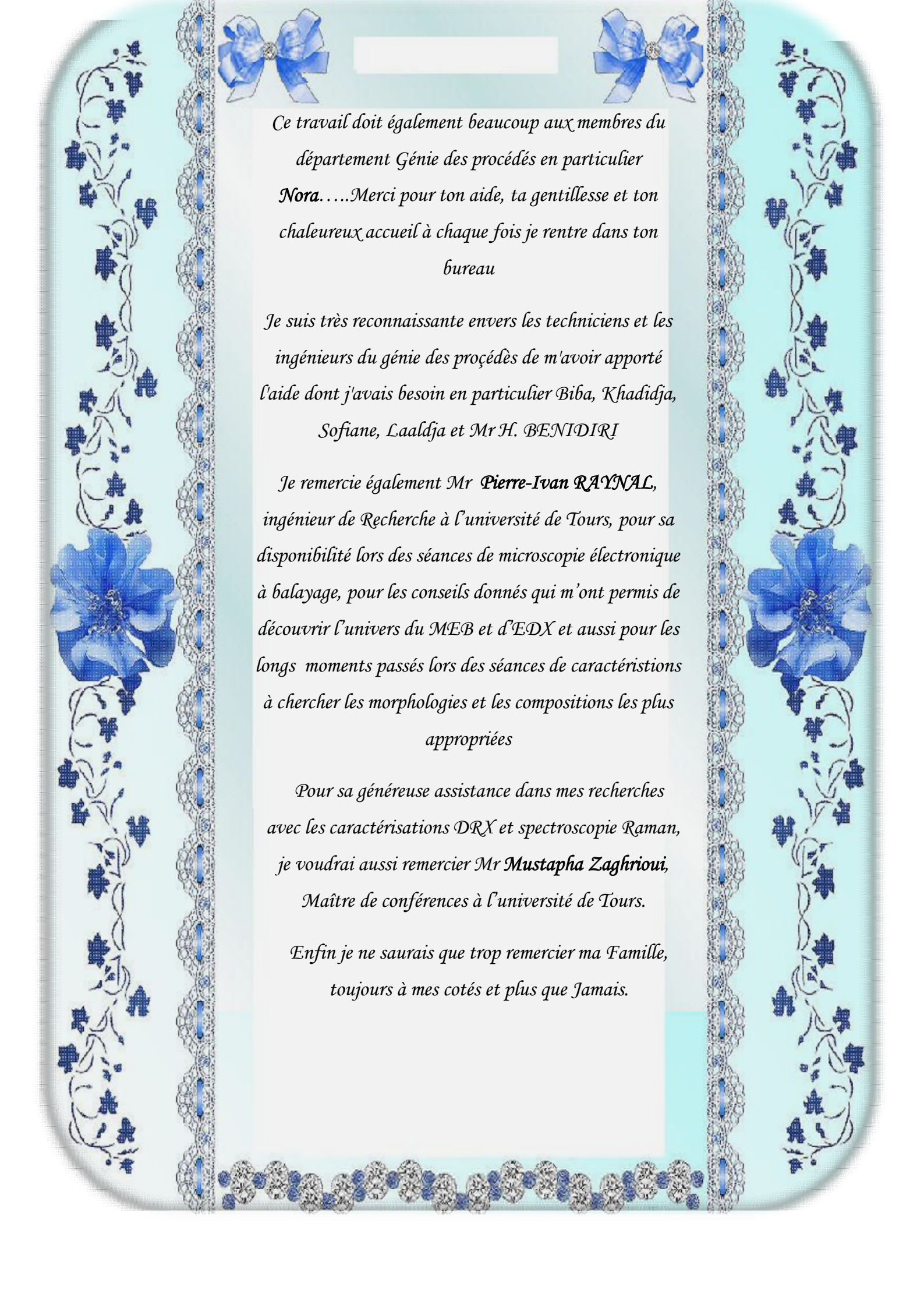
***Khaleed**, qui a également cru en moi et m'a beaucoup aidé. J'ai de nombreuses fois apprécié ta présence et ta tendresse et je te suis reconnaissante pour ta patience, également pour tes conseils et d'être toujours présent pour l'écoute que tu m'as accordée*

*Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du laboratoire PCM2E, et j'en remercie ici tous les permanents, les thésards, les stagiaires, les personnels techniques et administratifs pour l'accueil, la gentillesse, les conseils et l'aide, ils m'ont offert une ambiance de travail agréable et stimulante. Je pense particulièrement à la charmante rigolote **BK**, l'adorable **Douaa**, la jolie **Marina**, l'artiste **Adrien**, le gentil **Simon**, l'intellectuel **David**, **Christopher**, **Aurélien**, **Safia**, **Victor**.....*

***Souad Touazi**: merci. c'est un mot trop simple. Ce que je souhaiterai exprimer est au dessus de cela. Je suis à la fois touchée et reconnaissante pour l'aide que tu m'as apportée...et je ne pourrai jamais te remercier assez*

*Un énorme **MERCI** pour des personnes tout simplement géniales : l'équipe de laboratoire **LECVE** qui m'ont aidée, soutenue, et encouragée pour la réalisation de ce modeste travail en particulier: **Abderrezzak**, **Sid Ali**,*

Redouane et Lila



Ce travail doit également beaucoup aux membres du
département Génie des procédés en particulier
Nora.....Merci pour ton aide, ta gentillesse et ton
chaleureux accueil à chaque fois je rentre dans ton
bureau

Je suis très reconnaissante envers les techniciens et les
ingénieurs du génie des procédés de m'avoir apporté
l'aide dont j'avais besoin en particulier Biba, Khadidja,
Sofiane, Laaldja et Mr H. **BENIDIRI**

Je remercie également Mr **Pierre-Ivan RAYNAL**,
ingénieur de Recherche à l'université de Tours, pour sa
disponibilité lors des séances de microscopie électronique
à balayage, pour les conseils donnés qui m'ont permis de
découvrir l'univers du MEB et d'EDX et aussi pour les
longs moments passés lors des séances de caractérisations
à chercher les morphologies et les compositions les plus
appropriées

Pour sa généreuse assistance dans mes recherches
avec les caractérisations DRX et spectroscopie Raman,
je voudrai aussi remercier Mr **Mustapha Zaghrioui**,
Maître de conférences à l'université de Tours.

Enfin je ne saurais que trop remercier ma Famille,
toujours à mes cotés et plus que Jamais.



Dédicaces

*C'est au terme de ce modeste travail, que mes
dédicaces vont à :*

*A la mémoire de mon très cher frère « Malek »
que dieu bénisse son âme et lui accueille dans son
vaste paradis*

À mes chers parents

Pour votre amour...

Pour tous vos sacrifices...

*Pour tout l'enseignement que vous m'avez
transmis...*

En témoignage de mon éternelle reconnaissance.

*À mes chers frères et sœur Khaled, Nacim, Azdine
et Warda*

*En témoignage de mon amour et de ma profonde
admiration.*

*Que Dieu vous protège et vous prête bonne santé et
longue vie.*

A mes chers ami(e)s

Sincèrement Nadia



Liste des abréviations

LI : *Liquide ionique.*

DES : *Deep Eutectic solvants.*

PVD: *Physical Vapor Deposition*

CVD : *Chemical Vapor Deposition.*

ECS : *Electrode au Calomel Saturée.*

ENH: *électrode normale à hydrogène*

DRX: *Diffraction des rayons X.*

MEB: *Microscopie électronique à balayage.*

EDX : *Analyse en Dispersion d'énergie de Rayons X*

[pyrr][NO₃]: *pyrrolydinium nitrate*

[pyrr][CH₃COO]: *pyrrolydinium acétate*

[pyrr][HSO₄]: *pyrrolydinium hydrogène sulfate.*

LiTFSI: *lithium trifluoromethylsulfonylimide.*

LiNO₃: *nitrate de lithium*

NMA : *N-méthylacétamide*

Liste des tableaux

Tableau I.1. Données cristallographiques du cuivre métallique	15
Tableau I.2 : Paramètres cristallographiques de Cu_2O	18
Tableau I.3 : Paramètres cristallographiques de CuO	21
Tableau I.4 : Exemples d'anions des LI	25

Figures

Chapitre I :

Figure I.1: Les trois modes de croissance d'une couche mince	8
Figure I.2. Représentation schématique de la structure cristallographique du cuivre métallique	14
Figure I.3: Diagramme E-pH du cuivre dans l'eau	16
Figure I.4. Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu ₂ O	18
Figure I.5: Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO	21
Figure I.6: Classification des solvants selon le type de liaisons chimiques mis en jeu	23
Figure I.7: Cations des liquides ioniques	24

Chapitre II

Figure II.1: Dispositif expérimental utilisé	34
Figure II.2: Les substrats d'aluminium	36
Figure II.3 : Potentiostat	36
Figure II.4 : Solution aqueuse d'acétate de cuivre	37
Figure II.5 : Le dispositif expérimental	38
Figure II.6 : Le dispositif de distillation par évaporation	39
Figure II.7: (a) : [pyrr][CH ₃ COO] pur , (b) : [pyrr][CH ₃ COO]+ Cu(CH ₃ COO) ₂	40
Figure II.8: [pyrr][CH ₃ COO]+ Cu(CH ₃ COO) ₂	40
Figure II.9: (a) : LiTFSI/NMA pur, (b) : LiTFSI/NMA+ Cu(CH ₃ COO) ₂	41
Figure II.10: Caractéristiques du régime continu et du régime pulsé	43
Figure II. 11: Courbe obtenue par chronoamperometrie	45
Figure. II. 12: Microscope électronique à balayage	46
Figure II.13: Schéma de la loi de Bragg	47
Figure. II.14: Diffractomètre de type BRUKER D8 ADVANCE X	48
Figure II.15: Schéma de principe d'un spectromètre Raman	49

Chapitre III : partie I

- Figure III.1:** Courbes voltampérométriques de l'électrode d'aluminium dans une solution aqueuse de 0,1M d'acétate de sodium et en présence de différentes concentrations d'acétate de cuivre, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$ **54**
- Figure III.2 :** Courbe des courants des pics de réduction de cuivre sur électrode d'aluminium élaboré dans $[\text{Cu}^{2+}]=0,001\text{M}$; $[\text{Cu}^{2+}]=0,005\text{M}$; $[\text{Cu}^{2+}]=0,01\text{M}$ et $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$ **56**
- Figure III.3:** Images Images MEB du dépôt obtenu par voltampérométrie sur le substrat d'aluminium dans une solution aqueuse $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$ **57**
- Figure III.4:** Spectre EDX du dépôt obtenu obtenus par voltampérométrie sur le substrat d'aluminium dans une solution aqueuse à $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$ **58**
- Figure III.5:** Spectres DRX de dépôt de cuivre et ses oxydes sur le substrat d'aluminium obtenus par voltampérométrie une solution aqueuse à $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$ **59**
- Figure III.6:** Chronoampérogrammes à des E_{imp} différents du substrat d'aluminium dans une solution $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$ **60**
- Figure III.7:** Images MEB du dépôt obtenu à $-0,6\text{ V}$ sur substrat d'aluminium dans une solution à $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$ **61**
- Figure III.8:** Spectre EDX du dépôt obtenu à $E= -0,6\text{ V}$ de substrat d'aluminium dans une solution à $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$ **62**
- Figure III.9:** Images MEB du dépôt obtenu à $E= -0.8\text{ V}$ sur le substrat d'aluminium dans une solution à $[\text{Cu}^{2+}]=0.02\text{M}$, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$ **63**
- Figure III.10:** Spectre EDX du dépôt obtenu à $E= -0,8\text{V}$ sur le substrat d'aluminium dans une solution à $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$ **63**
- Figure III.11:** Spectres DRX de dépôt de cuivre et ses oxydes sur le substrat d'aluminium obtenus par chronoampérométrie à différents E_{imp} avec $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$ **64**
- Figure III.12:** Courbes voltampérométriques de l'électrode d'aluminium à différentes températures dans une cellule électrochimique contenant une solution aqueuse de 0,02M d'acétate de cuivre à avec $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$ **65**
- Figure III.13:** Courbes voltampérométriques de la solution aqueuse à 0.02M d'acétate de cuivre aux différents pH avec $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$ **67**

- Figure III.14:** Courbes voltampérométriques de l'électrode d'aluminium à différentes vitesses de balayage dans une cellule électrochimique contenant une solution aqueuse 0.02M d'acétate de cuivre avec $T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$ **68**
- Figure III.15:** Courbes voltampérométriques obtenues dans la solution aqueuse de 0,02M d'acétate de cuivre avec différents substrats avec $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$ **69**
- Figure III.16:** Images MEB de dépôt de cuivre et de ses oxydes sur le substrat d'aluminium non traité $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$ **71**
- Figure III.17:** Spectre EDX de dépôt de cuivre sur le substrat d'aluminium non traité avec $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$ **71**
- Figure III.18:** Courbes voltampérométriques de la solution aqueuse de 0,02M d'acétate de cuivre avec différents potentiels de retour avec $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6$ et substrat d'aluminium traité au laboratoire **72**
- Figure III.19:** Chronopotentiogrammes à différents I_{imp} et à 50°C , de la solution de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ à 0.02M, $\text{pH} 6$ **73**
- Figure III.20** Chronopotentiogrammes impulsionnels à $I_p = -100 \text{ mA}$ et à différents t_{on} , t_{off} et n **75**
- Figure III.21:** Voltampérogramme d'oxydation du dépôt obtenu à partir de la solution $[\text{Cu}^{2+}]=0.02\text{M}$, $\text{pH} =6$, $T = 50^{\circ}\text{C}$ et $v_b = 8\text{mV/s}$ par KOH à 1M **76**
- Figure III.22:** Voltampérogramme dans le méthanol 1M de l'oxydation du dépôt obtenu à partir de la solution $[\text{Cu}^{2+}]=0.02\text{M}$, $\text{pH} =6$, $T = 50^{\circ}\text{C}$ et $v_b = 8\text{mV/s}$ **77**
- Figure III.23:** Voltampérogramme d'oxydation du dépôt obtenu à partir de la solution $[\text{Cu}^{2+}]=0.02\text{M}$, $\text{pH} =6$, $T = 50^{\circ}\text{C}$ et $v_b = 8\text{mV/s}$ par Na_2SO_4 à 1M **78**

Chapitre III : partie II

- Figure III.1 :** Courbes voltampérométriques de l'électrode d'aluminium dans une cellule électrochimique contenant le $[\text{pyrro}][\text{CH}_3\text{COO}]$ et 0.02M d'acétate de cuivre $T=50^{\circ}\text{C}$, $v_b=8\text{mV}$ **82**
- Figure III.2:** Images MEB à balayage du dépôt de cuivre dans l'électrolyte $[\text{pyrro}][\text{CH}_3\text{COO}]$, $[\text{Cu}]^{2+}=0.02\text{M}$ à $T=50^{\circ}\text{C}$, $v_b=8\text{mV/s}$ **83**
- Figure III.3:** Spectre EDX du dépôt de cuivre dans l'électrolyte à base de $[\text{Pyrro}][\text{CH}_3\text{COO}]$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à 0.02M, $T=50^{\circ}\text{C}$, $v_b=8\text{mV/s}$ **84**
- Figure III.4:** Courbes voltampérométriques de dépôt de cuivre dans un électrolyte de $[\text{pyrro}][\text{HSO}_4]$ et $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à 0.02M, $T=50^{\circ}\text{C}$, $v_b=8\text{mV/s}$ **85**

Figure III.5: Images de MEB du dépôt obtenu dans un électrolyte de [pyrro][HSO₄] et Cu(CH₃COO)₂ à 0.02M, T=50°C, vb=8mV/s	86
Figure III.6: Spectre EDX du dépôt obtenu dans un électrolyte de [pyrro][HSO₄] et Cu(CH₃COO)₂ à 0.02M, T=50°C, vb=8mV/s	87
Figure III.7: Images MEB du dépôt obtenu dans le [pyrro][HSO₄], [Cu]²⁺=0,02M, T=50°C, vb=8mV/s, recuit sous air à 600°C pour t=30min	88
Figure III.8: Spectre EDX du dépôt obtenu dans le [pyrro][HSO₄], [Cu]²⁺=0,02M, T=50°C, vb=8mV/s, recuit sous air à 600°C pour t=30min	89
Figure III.9: Spectres DRX des dépôts obtenus à partir de [pyrro][HSO₄] et [Cu]²⁺=0,02M, T=50°C, vb=8mV/s:(a): dépôt non recuit, (b): dépôt recuit à l'air à 600°C pour t=30min	90
Figure III.10: Spectres Ramans de dépôt de cuivre dans tout les milieux à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V_b= 8mV/s: (a): pyrro][HSO₄] non recuit, (b): pyrro][HSO₄] recuit	91

Chapitre III : partie III

Figure III.1: Courbes voltampérométriques dans la solution DES (LiTFSI dans NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T=50°C, pH = 4 V_b=8mV/s	95
Figure III.2: Images MEB du dépôt obtenu dans un électrolyte de DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 4 et V_b= 8mV/s	96
Figure III.3: Spectre EDX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 4 et V_b= 8mV/s	97
Figure III.4: Spectres DRX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 4 et V_b= 8mV/s	98
Figure III.5: Chronoampérogrammes du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 4 et V_b= 8mV/s	99
Figure III.6: Spectres DRX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 4 et V_b= 8mV/s	100
Figure III.7: Représentation schématique du système de cation-NMA-anion	101
Figure III.8: Courbes voltampérométriques dans une solution DES (LiNO₃ / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T=50°C, pH = 6 V_b=8mV/S	102
Figure III.9: Images MEB du dépôt obtenu dans un électrolyte de DES (LiNO₃ / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V_b= 8mV/s	104

Figure III.10: Spectre EDX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiNO ₃ / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V _b = 8mV/s	104
Figure III.11: Spectre DRX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiNO ₃ / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V _b = 8mV/s	105
Figure III.12: Chronoampérogramme du dépôt obtenu dans l'électrolyte à base d'un DES (LiNO ₃ / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V _b = 8mV/s	106
Figure III.13 : Spectre DRX du dépôt obtenu dans l'électrolyte à base d'un DES (LiNO ₃ / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V _b = 8mV/s	107

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	----------

Chapitre I: Revue bibliographique

I.1. Généralités sur les couches minces.....	5
a. Définition d'une couche mince:.....	5
b. Intérêts des couches minces.....	6
c. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	6
d. Classification des modes de croissance.....	7
I.2. Différentes techniques d'élaboration	8
a. Technique de synthèse par PVD (Physical Vapor Deposition).....	8
b. Technique de synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition).....	9
• Technique de synthèse sonochimique	9
• Technique de synthèse par irradiation des micro-ondes.....	10
• Technique de Synthèse sol-gel.....	10
I.3. L'électrodéposition en couche mince.....	11
I.4. Aspects énergétiques	13
I.5. Généralités sur le cuivre et ses oxydes.....	13
a. Le cuivre.....	13
b. Les oxydes de cuivre Cu_2O et CuO	17
I.6. les liquides ioniques et les DES.....	25
I.6.1. Les liquides ioniques.....	22
a. Introduction	22
b. Définition	23
c. Propriétés	25
d. Applications	25
I.6.2. Les DES	26
a. Définition des DES.....	27
b. Propriétés.....	27
c. Applications.....	29

Références bibliographiques	30
--	-----------

Chapitre II: Méthodologie et caractérisation

II.1 Dispositif expérimental	34
II.1.1 Electrodes	34
a) Electrode de référence.....	34
b) Electrode auxiliaire (anode ou contre électrode).....	35
c) Electrode de travail.....	35
II.1.2. Caractéristiques du potentiostat.....	36
II.1.3. Bain d'électrodéposition.....	37
a). bain d'électrodéposition aqueux.....	37
b) bain d'électrodéposition de liquides ioniques.....	38
c) bain d'électrodéposition des DES.....	41
II.2. Techniques électrochimiques.....	42
II.2.1. La Voltampérométrie cyclique.....	42
II.2.2. La méthode chronopotentiométrique.....	43
II.2.3. La méthode chronoampérométrie.....	44
II.3. Techniques de caractérisation.....	45
II.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Analyse en Dispersion d'énergie de Rayons X (EDX).....	45
II.3.2. Diffraction de Rayons X.....	47
II.3.3. Spectroscopie Raman.....	48
Références bibliographiques	50

Chapitre III: Résultats et discussions

Partie I

III.1. Electrodeposition du cuivre ou de ses oxydes dans le milieu aqueux...	52
III.1.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodeposition du cuivre et de ses oxydes.....	53
a. Effet de la concentration d'acétate de cuivre sur les dépôts.....	53
b. Caractérisation par différentes techniques d'analyse des dépôts obtenus par voltampérométrie sur électrode d'aluminium dans une solution aqueuse à $[Cu^{2+}] = 0.02M$, $v_b = 8mV/s$, $T = 50^\circ C$, $pH = 6$	57
1. Analyse morphologique par MEB et EDX.....	57
2. Caractérisation par DRX.....	58
III.1.2. Caractérisation par chronoampérométrie de l'électrodeposition du cuivre et ses oxydes.....	59
a. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse.....	61
1. Analyse morphologique par MEB et analyse EDX.....	69
2. Caractérisation par DRX	64
III.1.3. Effet de la température de l'électrolyte sur les dépôts	65
III.1.4. Effet du pH de l'électrolyte sur les dépôts.....	66
III.1.5. Effet de la vitesse du balayage sur les dépôts.....	67
III.1.6. Effet du traitement de substrat sur les dépôts.....	68
a. Analyse morphologique par MEB et analyse EDX.....	70
III.1.7. Effet du potentiel de retour sur les dépôts obtenus.....	72
III.1.8. Caractérisation par chronopotentiométrie de l'électrodeposition du cuivre et ses oxydes.....	73
III.1.9. Caractérisation par chronopotentiométrie impulsinnelle de l'électrodeposition du cuivre et de ses oxydes.....	74
III.1.10. tests d'oxydations préliminaires (en terme de protection contre la corrosion).	76
Références bibliographiques.....	79

Partie II

III.2. Electrodéposition du cuivre ou ses oxydes dans le milieu de liquide ionique...	81
III.2.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition du cuivre dans un électrolyte à base de pyrrolidinium acétate ([pyrr][CH ₃ COO]).....	81
III.2.1.1. Caractérisation morphologique des dépôts par MEB suivie d'analyse EDX	83
III.2.2. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition du cuivre et l'oxyde de cuivre(II) dans un électrolyte de: [pyrr][HSO ₄].....	84
A) Etape 1: synthèse du dépôt de cuivre sur substrat d'aluminium.....	84
A).1. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse	86
B) Etape 2: Calcination du dépôt de cuivre obtenus.....	87
III.2.2.1. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse...	88
1. Analyse morphologique par MEB suivie d'analyse EDX.....	88
2. Caractérisation par DRX.....	89
3. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	90
Références bibliographiques.....	92

Partie III

III.3. Electrodeposition du cuivre ou de ses oxydes dans le milieu des DES...	93
III.3.1. Electrolyte de DES (LiTFSI / NMA).....	93
III.3.1.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodeposition du cuivre et ses oxydes dans un électrolyte de DES (LiTFSI / NMA).....	93
III.3.1.1.2. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse...	96
1. Analyse morphologique par MEB suivie d'analyse EDX	96
2. Caractérisation par DRX.....	97
III.3.1.2. Caractérisation par chronoampérométrie de l'électrodeposition du cuivre dans électrolyte de DES (LiTFSI / NMA).....	98
III.3.2. Electrolyte de DES (LiNO ₃ / NMA).....	101
III.3.2.1 Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodeposition du cuivre et ses oxydes dans un électrolyte de DES (LiNO ₃ + NMA).....	101
III.3.2.1.1. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse...	103
1. Analyse morphologique par MEB suivie d'analyse EDX.....	103
2. Caractérisation par DRX.....	104
III.3.2.2. Caractérisation par chronoampérométrie de l'électrodeposition du cuivre	106
1. Caractérisation par DRX.....	107
Références bibliographiques.....	108
 <i>Conclusion&Perspectives</i>	 110

A decorative border surrounds the page, featuring a repeating pattern of blue and gold floral motifs. The motifs consist of stylized flowers and scrolling vines, arranged in a continuous, symmetrical sequence along all four edges of the page.

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 [1].

Un intérêt croissant est porté aux «nanomatériaux» en raison de leurs propriétés spécifiquement liées à la taille nanométriques des particules. La dispersion des petites particules dans des solvants variés permet la réalisation de couches minces [2].

La capacité de contrôler et de manipuler les propriétés physico-chimiques des nanomatériaux que nous désirons est l'un des problèmes les plus difficiles de la chimie et de la science des matériaux [3].

Ces dernières années la technique d'élaboration par voie électrochimique a attiré l'attention des chercheurs pour la préparation de différentes couches minces. En outre, un certain nombre d'industries, telle que l'industrie automobile, adopte d'autres méthodes de dépôt, telles que l'évaporation, la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), etc. Cette diversification de méthodes est dictée pour des raisons d'économie et / ou de commodité [4,5].

Le succès de la technique d'électrodéposition réside dans sa souplesse et sa facilité de mise en œuvre, elle nous offre également la possibilité de travailler à température ambiante contrairement aux techniques physiques qui nécessitent des équipements lourds et des conditions de travail très particulières [4].

A titre d'illustration, il faut noter que l'électrodéposition moderne offre la possibilité de déposer des multicouches d'épaisseur à l'échelle nanométrique et elle représente encore une nouvelle voie de fabrication et de déposition de certains matériaux tels que le cuivre et ses oxydes.

Le système Cu-O comprend deux oxydes stables: l'oxyde cuivrique (CuO) et l'oxyde cuivreux (Cu₂O). Ces deux oxydes sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites dans les régions visibles ou proches d'infrarouge. Ces matériaux ont plusieurs avantages: (i) la disponibilité et l'abondance des matières premières, (ii) la nature non-toxique, (iii) le faible coût de production (v) et les conductivités de type n et p. En conséquence, les oxydes de cuivre ont été établis dans les nombreuses applications de divers domaines tels que les

cellules solaires et les matériaux photovoltaïques, les revêtements électro-chromique, les applications catalytiques et les supraconducteurs à haute température [6].

Bien qu'abondamment employé, le solvant « eau » impose un certain nombre de limitations notamment dans l'industrie chimique organique et organométallique. Ceci explique pourquoi les solvants non aqueux, et particulièrement les solvants organiques, ont été, et sont encore, massivement utilisés dans les procédés chimiques [7]. Depuis deux décennies, les solvants non aqueux en particulier les liquides ioniques (LI) et les Deep Eutectic Solvents (DES) sont devenus des solvants incontournables dans des domaines variés tels que l'électrochimie notamment pour le dépôt électrolytique de métaux et les électrolytes de batteries

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux d'initiation de recherche consignées dans ce mémoire intitulé «**Electrodéposition d'oxydes de cuivre sur un substrat d'aluminium: Influence de la nature du milieu**». L'objectif principal de notre travail est de déposer électrochimiquement le cuivre ou les oxydes de cuivre sur un substrat d'aluminium dans trois milieux différents (aqueux, Liquides Ioniques (LI) et les Deep Eutectic Solvents (DES)) Dans cette optique, nous avons au préalable optimisé les conditions opératoires de l'électrodéposition dans le milieu aqueux afin de travailler dans les LI et les DES et ensuite nous avons:

- examiné l'effet de plusieurs paramètres sur l'électrodéposition dans le milieu aqueux;
- examiné l'effet du milieu sur l'électrodéposition ;
- examiné les différentes morphologies des dépôts formés ;

le présent mémoire est subdivisé en trois chapitres :

➤ Le premier qui est une revue bibliographique concerne les principales informations sur l'électrodéposition des métaux (en particulier les dépôts de cuivre ou de ses oxydes) et la description de principales techniques de synthèse de ces dépôts notamment la méthode d'électrodéposition

➤ Le chapitre II décrit le dispositif expérimental employé, le substrat et les réactifs employés, ainsi que les méthodes électrochimiques utilisés et les techniques de caractérisation pour l'élaboration de ces dépôts

➤ Le troisième chapitre est subdivisé en trois parties classées selon l'électrolyte utilisé (milieu aqueux, LI et DES) et il est consacré à la description et à la discussion des résultats obtenus

En fin du mémoire, une conclusion générale résume l'ensemble des résultats donnés et ouvre quelques perspectives en vue de continuer ce travail de recherche.

Références bibliographiques :

[1] : T. BROURI « **Elaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO** », thèse de doctorat d'université Paris-est, France, 2011.

[2] : J.P. Jolivet « **de la solution à l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse** » Inter Editions/CNRS Editions, France 1994.

[3]: M.S. Hassan, T. Amna, O.B. Yang, M. H. El-Newehy, S.S. Al-Deyab, M.S. Khil « **mart copper oxide nanocrystals: Synthesis, characterization, electrochemical and potent antibacterial activity** » Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 97 (2012) 201–206.

[4]: Y. Dahmane, L. Cagnon, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim, A.Kadri « **Magnetic and structural properties of electrodeposited CoPt and FePt nanowires in nanoporous alumina templates** » Physics D: Applied Physics. 39 (2006), 4523–4528.

[5]: M. Paunovic, M. Schlesinger « **Fundamentals of electrochemical deposition** » Edition JOHN WILEY & SONS, USA, 2006

[6]: M.F. Al-Kuhaili « **Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O)** » Vacuum 82 (2008) 623–629

[7] : G. Moutiers, I. Billard « **Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie** » Technique de l'ingénieur, AF 6712, 2005



Chapitre I

Revue bibliographique

Chapitre I: Revue bibliographique

Dans ce chapitre, réparti sur plusieurs axes, on présente une synthèse bibliographique sur les caractéristiques particulières des couches minces et des nanomatériaux en particulier le cuivre et ses oxydes.

Le procédé de d'électrodéposition sur lequel repose notre travail a connu de récents développements. Cette évolution au cours des dernières décennies a été possible grâce aux perfectionnements des méthodes et de l'appareillage électrochimique qui offrent la possibilité de contrôler et de modifier aisément les différents paramètres. Ainsi une description des solvants utilisés en remplaçant de l'eau sera présentée. Il s'agit d'électrolytes environnementaux connus sous le nom de liquides ioniques (LI) et les DES (Deep Eutectic Solvents).

I.1. Généralités sur les couches minces

Les nanomatériaux ou les matériaux nanostructurés sont devenus ces dernières années une alternative prometteuse d'amélioration des propriétés physico-chimiques des matériaux pour des applications très diverses qui vont du secteur de l'automobile à l'électronique.

a. Définition d'une couche mince:

Une couche mince est une mise en forme de matériau dont une dimension, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physique selon cette dimension En pratique une couche est considérée mince lorsque son épaisseur est inférieure à quelques 100 nm. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies. [1]

b. Intérêts des couches minces:

Plusieurs raisons peuvent être avancées pour décrire l'importance grandissante des couches minces:

La première raison, plutôt générale, est la tendance actuelle à la miniaturisation des composants électroniques qui a conduit au développement de circuits basés sur des films représentant seulement une fraction de volume de ceux comportant des céramiques massives ou des matériaux monocristallins.

Ensuite, les films sont beaucoup moins onéreux que les monocristaux et de plus, ils peuvent représenter des motifs différents et être déposés sur des substrats de géométries diverses.

Enfin, les nouvelles technologies, employées pour les systèmes de communication sans fil notamment, nécessitent des matériaux « intelligents » qui possèdent intrinsèquement la ou les propriétés recherchées [2].

c. Mécanisme de formation d'une couche mince :

On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage des espaces entre ces îles.

Le contrôle de la méthode nécessite cependant de bien comprendre le processus de formation des particules de tailles colloïdales, c'est-à-dire de savoir comment se produit le passage des ions en solution au solide. Le phénomène est complexe, tant sur le plan chimique que structural, car il recouvre un ensemble de réactions chimiques et les conditions expérimentales (concentration, acidité, température, nature des anions...) influencent fortement les caractéristiques structurales, morphologiques et dimensionnelles de la phase solide.

Un aspect très important de la physico-chimie des particules d'oxydes métalliques concerne la description de l'interface oxyde-solution et de ses particularités réactionnelles. Le rapport surface/volume très élevé des particules de taille submicronique confère au solide une surface spécifique pouvant atteindre quelques dizaines à plusieurs centaines de mètres carrés

par gramme. Le comportement des particules dans les dispersions est par conséquent très largement dominé par les caractéristiques de leur surface :

- La formation de sols, de gels, d'agrégats ou de floculats dépend des forces répulsives ou attractives qui s'exercent entre les surfaces.
- La croissance des particules est régie par des forces qui s'exercent sur leur surface.
- L'adsorption ou le greffage dépendent des interactions entre la surface et les ions ou les molécules dans la solution

Ces diverses forces sont directement liées aux conditions physico-chimiques du milieu de dispersion et il est donc possible de contrôler ces différents phénomènes par l'ajustement de la concentration de diverses espèces en solution. Des propriétés originales du solide sont aussi dues à la petite taille des particules donc, à la grande étendue de l'interface oxyde/solution. Il s'agit par exemple des réactions à la surface qui entraînent une réponse du cœur des particules, telles que des transferts d'ions ou d'électron à travers l'interface [3].

d. Classification des modes de croissance :

Dans une approche simple et très succincte, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [4] schématiquement illustrées sur la figure I.1 :

1. De type îles (appelé procédés Volmer-Weber):

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, des îlots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.

2. De type couche (appelé procédés Frank-Van der Merwe):

La croissance bidimensionnelle (2D), ou croissance Frank-Van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Ainsi, les films se forment couche atomique par couche atomique.

3. De type mixte (appelé procédés Stranski-Krastanov):

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov, est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. La figure I.1 présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue

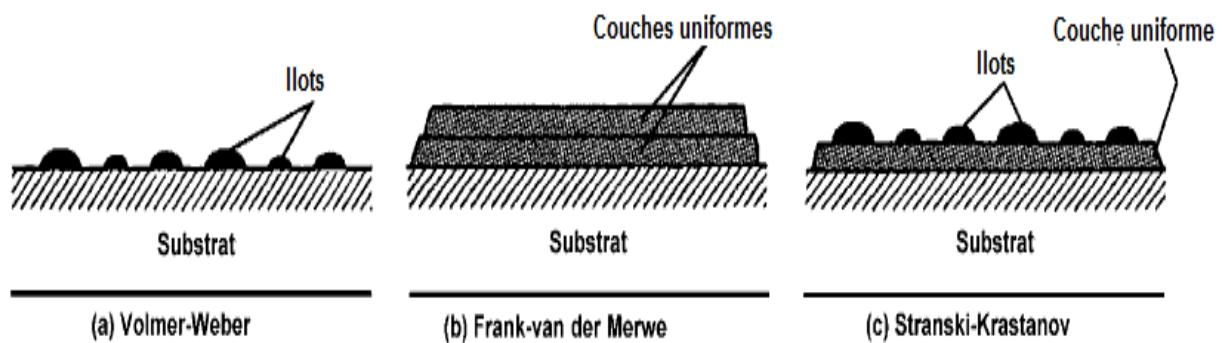


Figure I.1: les trois modes de croissance d'une couche mince

I.2. Différentes techniques d'élaboration :

Le développement des techniques de dépôt est admis dernièrement comme un domaine fondamental important pour la compréhension et l'application des matériaux à l'échelle nanométrique. Il permet aux scientifiques de moduler les différents paramètres tels que la morphologie, la taille des particules, les distributions de la taille et la composition. De nombreuses méthodes ont été développées récemment pour synthétiser diverses nanostructures du cuivre et ses oxydes avec diverse morphologies, taille et dimension à l'aide de différentes méthodes chimiques et physiques [5].

a. Technique de synthèse par PVD (Physical Vapor Deposition):

Les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une

condensation en phase homogène La génération directe de vapeur du matériau à partir d'une source solide est difficile à réaliser à cause de la très haute température de fusion de cette céramique (2100°C). Il faut alors utiliser des procédés physiques (plasma, canon à ions, laser...) permettant la pulvérisation de la surface. Une autre technique consiste à générer une vapeur du matériau qui est oxydée en phase vapeur ou en surface par l'introduction d'un gaz oxydant comme l'oxygène (PVD réactive). Ces deux techniques qui distinguent les régimes de pulvérisation élémentaire et de pulvérisation des composés peuvent être couplées [6].

b. Technique de synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition) :

Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique reposant sur le dépôt d'espèces gazeuses actives sur une surface. Cette activation se fait en apportant de l'énergie à un mélange gazeux dans une enceinte à une pression réduite, soit par apport de chaleur (CVD thermique « classique ») soit à l'aide d'un plasma (CVD assistée par plasma, PECVD ou PACVD). Les radicaux activés réagissent en phase gazeuse et/ou en surface pour créer de nouvelles espèces qui participent à la croissance du film en se condensant à la surface. Des réactions de désorption ont également lieu, soit par activation thermique (chauffage du substrat), soit assisté par des phénomènes de gravure chimique ou physique. La croissance du film résulte de cet équilibre entre absorption et désorption [7].

Pour avoir une information plus large sur ces procédés, on peut citer brièvement d'autres techniques d'élaboration des dépôts telles que :

- **Technique de synthèse sonochimique :**

De nos jours, on vise la méthode simple, efficace, verte et à faible température pour la synthèse de nanoparticules. La sonochimie est une technique simple, nouvelle et un outil puissant pour la synthèse des nanoparticules à basse température. Les effets chimiques et physiques des ultrasons proviennent de cavitation acoustique telle que la formation, la croissance et l'effondrement des bulles dans le liquide L'effondrement de la cavitation crée des conditions drastiques à l'intérieur du support pour un temps extrêmement court et à une température de 2000-5000K et à une pression jusqu'à 1800 atm. L'effet de cavitation produit des transformations physiques, chimique et biologique efficaces. Ainsi l'ultrason a des applications dans les sciences des matériaux, sciences de la vie et de la médecine.

Généralement, la synthèse des nanoparticules par irradiation ultrasonique donne des nanoparticules de petite taille avec une grande surface spécifique ce qui conduit à une activité catalytique élevée [8].

- **Technique de synthèse par irradiation des micro-ondes**

Au cours de ces dernières années, il ya eu une augmentation rapide de l'utilisation de la technologie micro-ondes dans la préparation des matériaux catalytiques. Un grand nombre de recherches indiquent que l'irradiation par micro-ondes permet d'optimiser la cristallisation et la microstructure des nanoparticules sachant que cette technique a comme avantages générales: le chauffage volumétrique, la sélectivité élevée de la réaction et l'économie d'énergie [9]

Dans une réaction chimique, les molécules des réactifs passent par un état intermédiaire dans lequel les liaisons chimiques de ces réactifs sont « fragilisées » pour être en mesure de se rompre et même d'établir d'autres liaisons. Cet état intermédiaire a une énergie supérieure à celle des réactifs de départ. Pour que la réaction ait lieu, il faut donc fournir une énergie nécessaire pour que le système passe cette barrière énergétique ; appelée énergie d'activation et notée par ΔG . Une réaction est d'autant plus facile à réaliser que cette énergie est faible. On peut montrer que cette énergie varie avec la température, or le chauffage nécessaire pour accélérer la réaction augmente le désordre si l'on utilise le chauffage traditionnel, puisqu'il augmente l'agitation désordonnée des molécules. En revanche le chauffage par micro-onde provoque une rotation ordonnée des molécules, ce qui correspond à une diminution d'énergie d'activation. La réaction est donc réalisable par ce mode de chauffage [10].

- **Technique de synthèse sol-gel :**

Le procédé sol-gel est une méthode puissante et polyvalente pour la production de nombreux types de matériaux avec des propriétés optiques et photoniques intéressantes. Il présente certains avantages par rapport aux méthodes de production existantes, y compris le contrôle de la composition et la faible température, ainsi que la capacité de former des profils d'indices de réfraction différents. En 1845, M. Ebelmenin a proposé la voie sol-gel pour la production des matériaux optiques. Ce processus implique l'évolution des réseaux inorganiques par la formation d'une suspension colloïdale (sol) et sa gélification pour former

un réseau dans une phase liquide continue (gel). Les réactions impliquées dans la chimie de procédé sol-gel est basé sur l'hydrolyse et la condensation des matières premières ou des précurseurs. Un grand nombre d'éléments optiques englobant les fibres optiques, des lasers solides, des matériaux pour l'optique non linéaire, des matériaux à gradient d'indice de réfraction et des capteurs chimiques et biologiques ont été préparé par le procédé sol-gel [11].

I.3. L'électrodéposition en couche mince :

L'électrodéposition est considérée comme une méthode de synthèse pratique qui permet la croissance de divers cristaux semi-conducteurs et métalliques directement sur un substrat conducteur avec un contact électrique idéal. En plus, l'électrodéposition peut d'une façon précise et homogène contrôler le processus de croissance. Le procédé d'électrodéposition dans les solutions aqueuses est fortement influencé par le potentiel/courant, la température, le pH, la concentration des sels des métaux et la nature du substrat [12].

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat.

Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon le cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexants ou des additifs,...

Le générateur qui est souvent un potentiostat-galvanostat permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes (ET et CE) et d'imposer à l'électrode de travail un potentiel dont la valeur diffère de son potentiel d'équilibre [13].

A l'électrode de travail (cathode) se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction:



L'ion M^{Z+} est déchargé à la surface de l'électrode (par l'arrivée d'électrons à la surface de l'électrode) et se dépose à l'état d'atome métallique sur cette surface, en formant progressivement un revêtement de métal M sur l'électrode-support. La surface d'électrode

active change (puisque celle-ci reste en permanence l'interface conducteur électronique/électrolyte.

- L'étape limitante de la cinétique de réaction peut être celle du transfert de charge, de transport de matière, les deux à la fois (cinétique mixte) ou association des réactions chimiques et d'adsorption.
- L'électrodéposition est souvent accompagnée par la réduction des protons, selon la réaction



C'est le cas par exemple pour le zinc, le cuivre, le nickel,.... Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement de dihydrogène sont la formation de piqûres dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement, un changement des propriétés mécaniques,... [14, 15]

En général, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin de limiter l'influence de cette réaction

- L'oxygène peut être réduit en ions oxyde O^{2-} d'autant plus facilement que le potentiel de l'électrode est cathodique. Lorsqu'on dépose du cuivre, de l'étain ou du zinc à partir de solution contenant des traces d'oxygène, la réaction de réduction de l'oxygène en ion oxyde se produit sur les pointes du dépôt. La recombinaison des ions oxyde O^{2-} avec les ions métalliques provoque la formation d'oxyde métallique qui perturbe la structure cristalline du dépôt. En passivant les pointes, les branchements latéraux sont favorisés, et la morphologie devient plus ramifiée et compacte. L'effet est encore plus marqué si l'oxygène est ajouté sous forme de peroxyde d'hydrogène, un produit intermédiaire de la réduction de l'oxygène en ion oxyde [16].

I.4. Aspects énergétiques :

Toutes les activités industrielles consomment de la matière et de l'énergie qui sont ainsi transformées. La disponibilité de la matière et celle de sources d'énergie, ainsi que la maîtrise de ces transformations, déterminent la puissance économique d'un pays. L'énergie existe et se manifeste sous diverses formes. Dans le cadre des processus électrochimiques, l'énergie électrique est produite ou consommée selon que le réacteur est une pile ou une cellule d'électrolyse. Les aspects énergétiques de l'électrochimie doivent prendre en considération les transformations en énergie électrique, thermique, mécanique, lumineuse, ainsi que les transformations chimiques

L'énergie se mesure en joule (J). La puissance en watt (W) exprime l'énergie par unité de temps ($1 \text{ W} = 1 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$). Lors des transformations, il y a toujours une dissipation ou dégradation de l'énergie qui correspond à un processus de dépôt irréversible. Cette dissipation est généralement assimilée à une perte. Elle empêche d'atteindre des rendements de transformation de 100 %. Dans toutes les applications électrochimiques qui mettent en œuvre un courant, le passage de ce dernier dans les conducteurs électroniques et ioniques, ainsi qu'aux interfaces, s'accompagne de la formation d'énergie thermique. Cependant, selon l'application visée, cette dissipation d'énergie thermique n'est pas toujours une perte d'énergie (elle est réutilisée en tant que source d'énergie dans d'autres processus) [17].

I.5. Généralités sur le cuivre et ses oxydes :

Parmi les métaux, le cuivre est un de ceux, qui a été le plus anciennement connu ; c'est avec ce métal spécialement, que les égyptiens, les grecs, et les romains fabriquent leurs ustensiles domestiques, et leurs instruments de guerre : les figures de bronze coulées que nous possédons dans nos musées attestent suffisamment, que l'antiquité la plus reculée connaissait l'art d'exploiter, de fondre et d'allier le cuivre [18].

a. Le cuivre :

Le cuivre est un métal ductile et malléable, possédant une conductivité électrique ($5.9 \times 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) et thermique ($400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) particulièrement élevées, qui lui confèrent des usages variés.

- **Structure cristallographique :** Le cuivre cristallise dans une structure cubique à faces centrées.

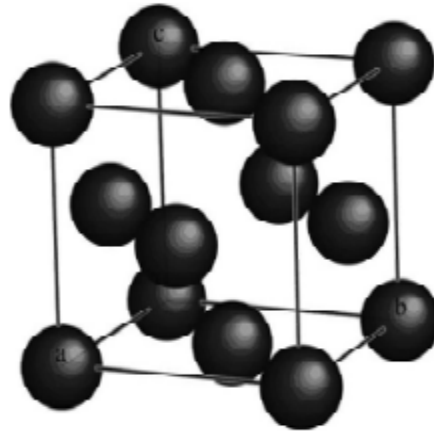


Figure I.2. Représentation schématique de la structure cristallographique du cuivre métallique

Les caractéristiques structurales du cuivre sont présentées dans le Tableau suivant :

Caractéristiques structurales	Cu
Paramètre de maille (Å)	a = 3.61500
Volume (Å ³)	47.24
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	7.11
Masse volumique (g.cm ⁻³)	8.960

Tableau I.1. Données cristallographiques du cuivre métallique

L'électrodéposition de cuivre joue un rôle clé dans l'électronique, en particulier dans la fabrication des circuits imprimés et notamment pour les interconnexions des circuits dans lesquels le cuivre a progressivement remplacé l'aluminium. Cependant, tandis que les dépôts de cuivre ont été largement utilisés pour former des revêtements minces, il existe peu d'expériences qui ont été menées pour étudier étapes de dépôt et le rôle de la nature chimique de la solution sur le processus de dépôt [19].

- **Les propriétés physiques et mécaniques du cuivre :**

Les principales propriétés physiques et mécaniques du cuivre sont [20] :

- ❖ Le cuivre a une couleur rouge facilement reconnaissable, c'est un métal lourd (sa densité par rapport à l'eau égale à 8,96, soit une masse volumique de 8960 Kg/m^3 et dont la température de fusion est relativement élevée: 1083°C . Il se dilate moins que l'aluminium ou le zinc.
- ❖ Sa principale propriété physique est sa conductibilité; après l'argent, le cuivre est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur. Sa résistivité électrique ($\rho = 1,67 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$) lorsqu'il est pur à 99,99 %. Puisque les principales utilisations du cuivre tiennent à sa bonne conductibilité électrique, la moitié de la production mondiale environ est employée dans l'industrie électrique.
- ❖ Sa conductibilité thermique est également appréciée ; le cuivre sert dans l'industrie à la fabrication des chaudières ou d'échangeurs de chaleur. Par contre, on l'utilise assez peu dans l'industrie ménagère pour la fabrication de récipients (casserolles) en raison de son prix élevé.
- ❖ Ses propriétés mécaniques sont moyennes: il est assez mou et plastique mais tenace (charge de rupture variant entre 230 et 350 N/mm^2 , suivant le traitement), ce qui permet de l'étirer en fil ou de le laminier : le cuivre est, en effet, ductile et malléable. On peut l'emboutir facilement et le mettre en forme par martelage. Enfin le cuivre se soude bien.

Ses alliages, très nombreux (laitons, bronzes, cupro-nickel,.....) ont des propriétés et des utilisations très variées.

- **Les propriétés chimiques :**

Le cuivre est le 29^{ème} élément de la classification périodique ; il se trouve parmi les éléments de transition, après le fer ($Z = 26$) et le zinc ($Z = 30$). La masse atomique du cuivre est égale à $63,54 \text{ g/mol}$. Cette valeur, très éloignée d'un nombre entier, témoigne de l'existence de plusieurs isotopes : le cuivre naturel est constitué par 31% de ^{63}Cu (29 protons et 34 neutrons) et 69% de ^{65}Cu (29 protons et 36 neutrons).

Nous remarquons que le cuivre est susceptible de céder des électrons de deux manières différentes :





Ces deux transformations ne se font pas aussi facilement car le cuivre est peu réducteur.

La figure suivante montre le diagramme de Pourbaix qui indique sur le plan E-pH les domaines d'existence ou de prédominance des différentes formes de cuivre (ions, complexe, précipité, métal et oxydes).

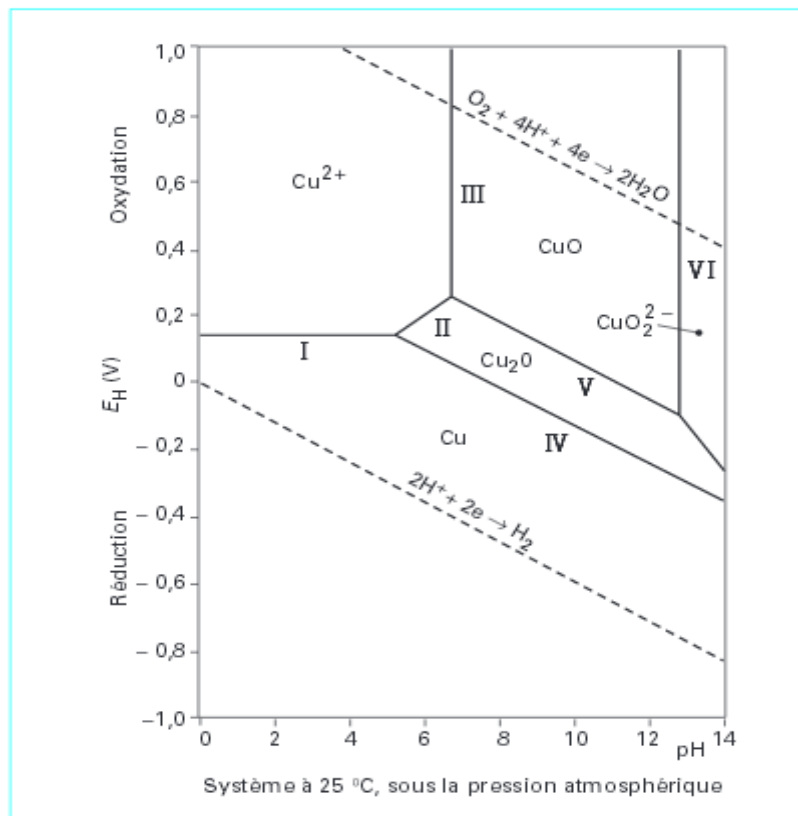


Figure I.3: diagramme E-pH du cuivre dans l'eau

- les lignes I et IV sont nettement situées en dessous de la ligne de réduction de l'oxygène; le cuivre est donc facilement oxydable par l'oxygène gazeux.
- Les lignes I et IV indiquent aussi qu'il est possible, thermodynamiquement, de réduire les formes oxydées du cuivre à l'état métallique sous une pression d'hydrogène de 1 bar à 25°C [20, 21].

Le système Cu-O a deux oxydes stables: oxyde cuivrique (CuO) et l'oxyde cuivreux (Cu_2O). Ces deux oxydes sont des semi-conducteurs avec des bandes caractéristiques dans les régions visible ou proche infrarouge.

b. Les oxydes de cuivre Cu_2O et CuO :

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cuprite $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{O}$) et à l'état d'oxydation II (Ténorite $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$). Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite. Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$, il est métastable et donc très peu observé [22].

i. Oxyde du cuivre (I) : Cu_2O :

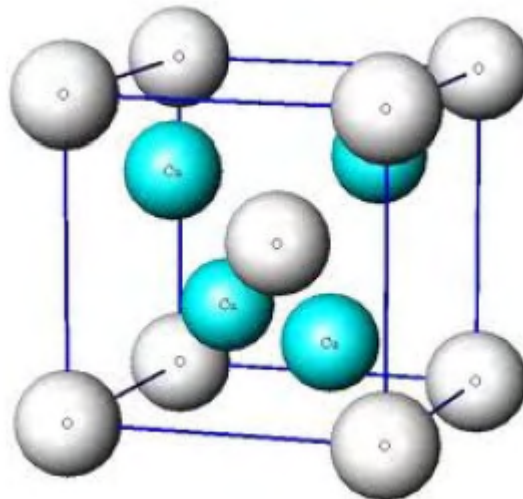
La Cuprite (ou l'oxyde cuivreux) est le matériau le plus ancien de l'électronique des semi-conducteurs. Il a été l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, mais encore maintenant ses structures électroniques et atomiques continuent à surprendre les chercheurs [23].

➤ Cristallographie et stabilité du réseau:

- La cuprite cristallise dans une structure cubique simple qui peut être considérée comme deux sous-réseaux, un sous-réseau cubique à face centrée de cations de cuivre et d'un un sous-réseau cubique centré d'anions d'oxygène. Les atomes d'oxygène occupent des positions tétraédriques par rapport au sous-réseau de cuivre (voir la figure I.4) on remarque que l'oxygène est tétraédriquement coordonné par le cuivre, alors que le cuivre est linéairement coordonné par deux atomes d'oxygène voisins. Ces faibles nombres de coordination sont très rares pour les oxydes métalliques (seulement deux autres substances, Ag_2O et Pb_2O , qui ont cette structure cristalline). Le tableau suivant représente quelques paramètres cristallographiques de Cu_2O . [23, 24]

Les caractéristiques structurales du Cu_2O sont présentées dans le Tableau suivant :

Caractéristiques structurales	Cu ₂ O
Paramètre de maille (Å)	a = 4.2696
Volume (Å ³)	77.83
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	23.44
Masse volumique (g.cm ⁻³)	6.106
Distances entre molécules:	
d _{Cu-O}	1,84 Å
d _{O-O}	3.68 Å
d _{Cu-Cu}	3.02 Å

Tableau I.2 : Paramètres cristallographiques de Cu₂OFigure I.4. Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu₂O

➤ Propriétés électriques

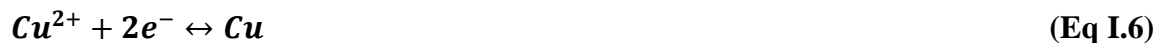
Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite E_g de l'ordre de 2 eV. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre [23].

En plus de l'intérêt initial de Cu₂O comme un matériau à faible coût pour les cellules solaires, un nouveau domaine d'application de la cuprite, comme photocatalyseur pour la production d'hydrogène à partir d'eau, est exploré. Cu₂O a été utilisé récemment pour produire la décomposition globale de l'eau, soit en H₂ et O₂, sous l'action de la lumière visible. Dans ces

conditions photocatalytiques, la cuprite montre une stabilité de longue durée et un rendement élevé pour la réduction photocathodique de l'oxygène. Par conséquent, Cu₂O peut être un matériau prometteur, pas pour la décomposition photoélectrochimique directe de l'eau, mais en combinaison avec un système redox approprié comme une photoélectrode de type p dans une cellule photovoltaïque électrochimique [23].

➤ **Electrodéposition de Cu₂O**

La Synthèse de Cu₂O nanostructure par les méthodes décrites dans la partie précédente exige un contrôle précis du processus complexe, une température de réaction élevée, un temps de réaction long, des produits chimiques coûteux et des méthodes spécifiques pour des formes nanostructurés spécifiques. La demande d'obtention des particules nanométriques, provoque un changement complet de la technologie pour former le Cu₂O et cela se fait sur la cathode par réduction des ions Cu²⁺ de l'électrolyte. Les réactions possibles au cours de la réduction cathodique de cuivre (II) sont :



La technique d'électrodéposition est particulièrement bien adaptée pour le dépôt des éléments simple, mais il est également possible d'effectuer des dépôts simultanés de plusieurs éléments, c'est une méthode qui permet de synthétiser des couches des métaux et d'oxydes d'épaisseurs tendant vers quelques nm. Ainsi, l'électrodéposition est un procédé approprié pour la synthèse des films minces semi-conducteurs tels que les oxydes [25].

ii. **Oxyde du cuivre (II) :CuO :**

CuO affiche une multitude des propriétés intéressantes, il est abondant, une source de matériaux qui n'est pas dangereuse et il peut être préparé par une solution à faible coût [26].

➤ **Structure cristallographique :**

• L'oxyde CuO ou la tenorite se distingue des monoxydes de métaux de transition 3d par sa structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme température de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement. Dans cette structure, le cuivre se

situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (Figure I.5). certains paramètres de maille du CuO sont définis dans le Tableau I.3: [23, 24]

Les caractéristiques structurales du CuO sont présentées dans le tableau suivant:

Caractéristiques structurales	CuO
Paramètre de maille (Å)	a = 4.6883 b = 3.4229 β = 99.51° c = 5.1319
Volume (Å³)	81.22
Volume molaire (cm³.mol⁻¹)	12.21
Masse volumique (g.cm⁻³)	6.505
Distances entre molécules:	
d_{Cu-O}	1,95 Å
d_{O-O}	2.62 Å
d_{Cu-Cu}	2.90 Å

Tableau I.3 : Parameters cristallographiques de CuO

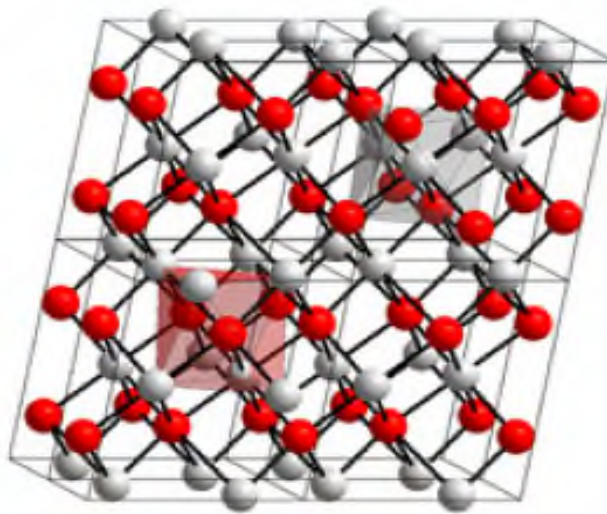


Figure I.5 : Représentation schématique de la structure cristallologique de CuO : les sphères grises représentent les ions Cu^{2+} et les sphères rouges les ions O^{2-}

➤ Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre CuO est également un semiconducteur de type p avec une énergie de la bande interdite E_g comprise entre 1,2 et 1,4 eV. Le CuO montre généralement une faible conductivité. De grandes variations dans les valeurs de résistivité ont été rapportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration. Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités, qui ont été attribuées soit à une non-stoechiométrie, soit à une conduction aux joints de grains. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semiconducteurs ou bien encore les capteurs de gaz à base de semiconducteurs. Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène [24].

I.6. les liquides ioniques et les DES

Initialement développés pour leurs propriétés électrochimiques, ces milieux ont été utilisés comme solvants de réaction à partir de quelques années précédentes et depuis, l'intérêt pour ce type de composés ne cesse de croître. Cet essor s'explique notamment par la nécessité de mettre au point des solvants plus respectueux de l'environnement et qui présentent en parallèle des propriétés électrochimiques que l'eau (solvant le plus utilisé) ne contient pas.

I.6.1. Les liquides ioniques (LI):

Actuellement, un grand intérêt porté aux liquides ioniques (LI) qui permettent de solubiliser un très grand nombre de composés organiques et inorganiques. Leur usage industriel reste toutefois limité pour des raisons financières mais aussi par un manque de connaissances fondamentales lié à une importante diversité de liquides ioniques.

Nous présentons ci-après la définition des LI, leurs caractéristiques générales et leurs propriétés. La stratégie et la méthodologie des travaux entrepris pour synthétiser ces systèmes seront également exposées.

a. Introduction :

Les solvants peuvent être classés en fonction du type de liaisons chimiques qu'ils mettent en jeu (Figure I.6) :

- ✓ les liquides moléculaires dans lesquels interviennent seulement des liaisons covalentes.
- ✓ les liquides ioniques où prédominent les interactions ioniques.
- ✓ les liquides atomiques tels que le mercure ou les alliages d'alcalins liquides.

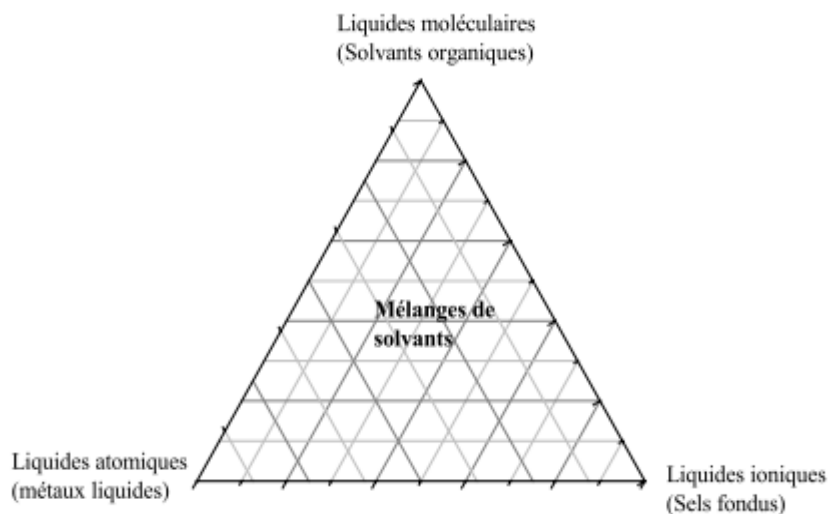


Figure I.6. Classification des solvants selon le type de liaisons chimiques mis en jeu

Les liquides ioniques (LI) sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques mais présentent des effets de solvants particuliers par rapport aux solvants organiques classiques et sont par conséquent considérés comme des solvants modernes. Les propriétés physico-chimiques des LI telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur, leur haute conductivité thermique, en font un milieu réactionnel très intéressant pour la chimie verte permettant notamment de travailler à haute température avec de bonne dispersion de la chaleur.

De plus, les propriétés physiques et chimiques des LI sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation et les LI sont souvent considérés comme des solvants modifiables. Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées (batteries thermiques, électrochimie, synthèse organique, inorganique et enzymatique, catalyse...) mais également d'ajuster les propriétés physico-chimiques des LI en fonction des besoins [27].

b. Définition :

Le terme « liquide ionique » est généralement utilisé pour décrire une large classe des sels organiques qui possède un point de fusion inférieur à 373K [28] mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante [29].

Au cours de la dernière décennie, les liquides ioniques (LI) ont fait leur apparition dans la chimie moderne comme des nouveaux solvants alternatifs [30].

Les liquides ioniques sont typiquement une combinaison d'un cation organique volumineux et d'un anion. La multiplicité de ces associations laisse entrevoir la formation d'un très grand nombre de structures, ayant des propriétés physiques et chimiques très variées [31].

Les cations rencontrés font partie le plus souvent de la famille des: ammonium, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, sulphonium et phosphonium (figure I.7). Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums substitués sur les atomes d'azote et de carbone [32].

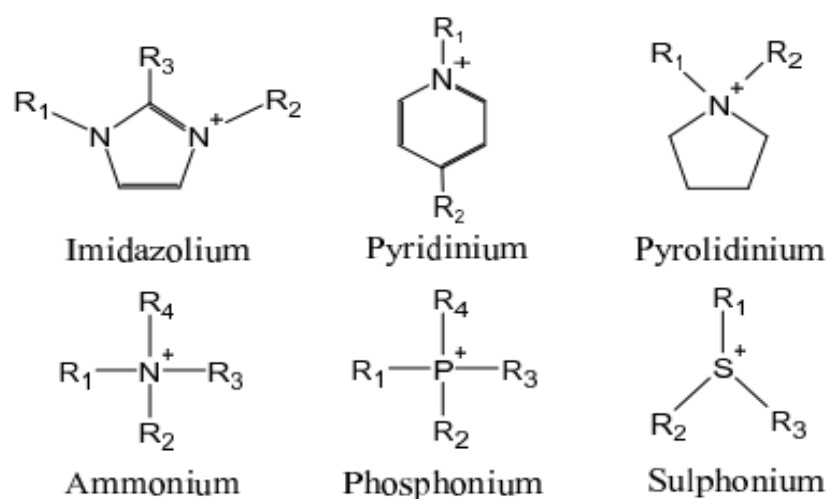


Figure I.7: Cations des liquides ioniques

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (Tableau I.4)

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^-	$CH_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-	$CF_3CO_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$
NO_3^- , ClO_4^-	$CF_3SO_3^-$
$Al_XCl_{(3X+1)}^-$, $Al_XEt_XCl_{(2X+1)}^-$	$N(SO_2CF_3)_2^-$
$CuCl_2^-$, $AuCl_4^-$, $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$	BR_4^- , R_3BOH^-

Tableau I.4 : Exemples d'anions de LI

c. Propriétés :

Les propriétés physico-chimiques des LI sont les mêmes que celles des sels fondus, mais les aspects pratiques de leurs emplois sont assez différents pour qu'ils méritent une distinction particulière. Les principales propriétés des LI sont :

- ❖ Les LI possèdent de très bonnes propriétés de dissolution pour la plupart des composés organiques et inorganiques et qui peuvent être modelés selon les besoins et présentent ainsi un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. On note que certains produits aliphatiques sont uniquement solubles dans les LI [33].
- ❖ Les LI, caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400°C), possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand. La température de fusion des LI dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion. Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du LI est bas. De même, les cations encombrés et portant des substituants dissymétriques conduisent à des LI à plus bas point de fusion [34].
- ❖ Ils ont une pression de vapeur quasiment nulle même à des températures élevées. Ils ne sont donc pas volatils ce qui permet d'envisager le remplacement des solvants organiques classiques par ces solvants « verts » [35].
- ❖ Ils sont non inflammables (à l'exception de toute une classe de LI dite « énergétique », composés d'anion nitrate ou picrate, par exemple) [35].
- ❖ Des études physiques (infrarouge, Raman, diffraction de neutrons, résonance magnétique nucléaire, DRX), ainsi que les calculs théoriques (dynamique moléculaire), ont

montrés que les LI possèdent une auto-organisation prononcée. Bien qu'il s'agisse de liquides, ils possèdent un caractère vitreux [35].

❖ Les LI, composés uniquement d'ions, présentent des conductivités fortes (~ 10 mS/cm) et possèdent un domaine de stabilité électrochimique important avec des fenêtres électrochimiques pouvant aller jusqu'à 5-6 V [36]. Ces propriétés ont été exploitées dans le domaine des piles à combustibles mais aussi en tant que milieux pour les dépôts électrolytiques de métaux [37].

d. Applications :

Les LI sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées, comme électrolytes dans des batteries et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées. Les LI interviennent (1) dans les processus de séparation, (2) dans la synthèse des nano-objets comme les nano-fils d'argent, (3) dans le stockage de l'hydrogène, (4) dans la fonctionnalisation des nanotubes de carbones, et finalement (5) en pharmacutique pour l'extraction des composés cosmétiques et pour isoler et extraire la drogue anti-malaria des plantes.

Les LI sont aussi utilisés pour produire des miroirs liquides. Signalons finalement que les LI sont aussi devenus incontournables dans le processus de recyclage et surtout dans les réactions de séparation des composés synthétiques du métal comme la séparation des polymères des déchets plastiques. Cette révolution a permis de sauver des tonnes de composés plastiques recyclés tous les ans [38].

I.6.2. Les DES (Deep Eutectic Solvents):

Pendant les 20 dernières années, les liquides ioniques ont attiré une considérable attention notamment pour les domaines de la catalyse, l'électrochimie, la chimie des matériaux et plus récemment pour le prétraitement de la biomasse. Aux premiers stades de ces recherches, les scientifiques ont porté principalement sur la formation de liquides ioniques en mélangeant des sels des métaux comme de zinc, l'aluminium, l'étain..., les chlorures avec des sels d'ammonium quaternaire. Bien que les deux sels aient des points de fusion très élevés, le mélange correct de ces sels conduit à la formation d'une phase liquide que l'on appelle

eutectique. Ces mélanges eutectiques sont généralement caractérisés par son grand point de solidification, généralement inférieur à 150°C [39].

a. Définition des DES

Les DES sont généralement des composés de deux ou trois constituants, qui ne sont ni chers, ni dangereux, capables d'associer les uns aux autres par des interactions de liaison hydrogène pour former un mélange eutectique. Le DES résultant est caractérisée par un point de fusion inférieur à celui de chaque composant individuel.

On notera que la plupart des DES sont des liquides entre la température ambiante et 70 °C. Dans la plupart des cas, un DES est obtenu en mélangeant un sel d'ammonium quaternaire N^+R_4 avec des sels métalliques ou des donneurs d'hydrogène, qui ont la capacité de former un complexe avec l'anion du sel d'halogénure d'ammonium quaternaire [39].

- En 2007 A. P. Abbott et al [40] ont définie les DES en utilisant la formule générale $R_1R_2R_3R_4N^+X^-Y^-$ avec trois types:

Type I: MCl_x , M=Zn, Sn, Fe, Al, Ga

Type II: MCl_x, yH_2O , M=Cr, Co, Cu, Ni, Fe

Type III: R_5Z avec Z=-CONH₂, -COOH, -OH

Notez que le même groupe a également défini un quatrième type de DES qui est composé de chlorures de métaux (par exemple $ZnCl_2$) en mélangeant avec différents donneurs d'hydrogène tels que l'urée, l'éthylène glycol, l'acétamide ou hexanediol (**type IV**).

- La présence du $CHCl_3$ qui, par son faible coût, sa biodégradabilité et sa faible toxicité, il est largement utilisé comme un sel organique pour produire des mélanges eutectiques.

b. Propriétés :

Similaire aux LI, les DES sont des solvants largement adaptés en chimie, car ils peuvent être conçus en combinant correctement divers sels d'ammonium quaternaire avec différents donneurs d'hydrogène. Par conséquent, les DES ont des propriétés physico-

chimiques spécifiques telles que le point de solidification, la viscosité, la conductivité... Dans cette section, les principales propriétés physico-chimiques des DES seront décrites.

- **Point de solidification (T_s) :**

Comme mentionné auparavant, les DES sont formés par un mélange de deux ou trois corps susceptibles de générer une nouvelle phase liquide par l'auto-association par des liaisons hydrogène. Cette nouvelle phase se caractérise généralement par un point de solidification inférieur à celui des composants individuels. Par exemple, lorsque CHCl et urée sont mélangés ensemble, le point de solidification de l'eutectique est de 12 °C, ce qui est considérablement inférieure à celle du CHCl et de l'urée (point de fusion de CHCl et de l'urée sont 302 et 133 °C respectivement). La diminution significative du point de solidification résulte de l'interaction entre l'anion halogénure et le composant donneur d'hydrogène. En générale, les DES ont des points de solidification inférieures à 150 °C [39].

- **Densité :**

La densité est l'une des propriétés physiques les plus importantes pour un solvant. En général, les densités des DES sont déterminées au moyen d'un appareil de mesure de densité. La plupart des DES présentent des densités plus élevées que l'eau. Par exemple, le type IV des mélanges eutectiques ZnCl₂-donneur d'hydrogène a une densité supérieure à 1,3 g cm⁻³. Cette différence notable de la densité peut être attribué à l'organisation moléculaire différents des DES [40].

- **Viscosité :**

Comme la plupart des LI, la viscosité des DES est une propriété importante qui doit être abordée. À l'exception du mélange eutectique CHCl-éthylène-glycol, la plupart des DES présentent des viscosités relativement élevées (> 100 cP) à la température ambiante. La viscosité élevée des DES est souvent attribué à la présence d'un réseau de liaisons hydrogène très étendue entre chaque composant, ce qui entraîne une faible mobilité des espèces libres au sein du DES. La grande taille de l'ion et le volume de vide très petit de la plupart des DESS, et aussi d'autres forces telles que les interactions électrostatiques ou les interactions de van der Waals peuvent contribuer à la viscosité élevée du DES [41]

- **Conductivité ionique :**

En raison de leurs viscosités relativement élevées, la plupart des DES ont des conductivités ioniques pauvres (inférieure à 2 mS.cm^{-1}) à la température ambiante. Les conductivités des DES augmentent généralement si la température augmente puisque la viscosité des DES diminue. Par conséquent, l'équation d'Arrhenius peut aussi être utilisée pour prédire le comportement de la conductivité d'un DES [42].

- **Dissolution d'oxydes métalliques :**

Les DES sont capables de donner ou d'accepter des électrons ou des protons pour former des liaisons hydrogène ce qui leur confère d'excellentes propriétés de dissolution. Les DES sont également capables de dissoudre divers oxydes métalliques, ouvrant ainsi une stratégie « verte » pour la séparation et le recyclage des métaux, un point clé dans la technologie de l'électrochimie.

La dissolution et la solubilité des oxydes métalliques dans les DES reste encore mal explorées dû à l'absence des données dans les systèmes comparables [42].

- c. Applications :**

Les DES sont attractifs car ils présentent des propriétés physico-chimiques similaires aux LI traditionnels basés sur l'imidazolium et peuvent donc avantageusement les remplacer dans de nombreuses applications. Par rapport aux solvants organiques traditionnels, les DES ne sont pas considérés comme des solvants organiques volatils et non inflammables ce qui facilite leur stockage. Du point de vue de la chimie verte, ces DES sont encore plus attractives, car certains d'entre eux ont démontrés qu'ils sont biodégradables et compatibles avec les enzymes. En outre, la synthèse des DES est économique, facile à manipuler et aucune purification est nécessaire, rendant ainsi leur utilisation possible à grande échelle [39].

References bibliographiques:

- [1]: O. Fruchart «**Couches minces et nanostructures magnétiques**», éditions T.I, France, 2007
- [2]: R.J. CAVA «**Dielectric materials for applications in microwave communications**», Materials Chemistry 11 (2001), 54-62
- [3]: J.P. Jolivet «**de la solution à l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse**» InterEditions/CNRS Editions, France, 1994.
- [4]: P. Petrova, B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, «**Microstructural evolution during film growth**», Vacuum Science & Technology A, 21, (2003), 5
- [5]: Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang «**CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications** » Progress in Materials Science 60 (2014) 208–337
- [6]: A. Richardt, I. Richardt «**Evaporation sous vide In: Galerie A., Traitements de surfaces en phase vapeur** » éditions Lavoisier, France, 2002
- [7]: A. M. Wrobel, I. Blaszczyk-Lezak, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, T. Aoki and J. Kulpinski «**Hard and High-Temperature-Resistant Silicon Carbonitride Coatings Based on N-Silyl-Substituted Cyclodisilazane Rings** » Electrochemical Society 155 (2008), 66-76
- [8]: J.K. Rajput, P. Arora, G. Kaur, M. Kaur «**CuFe₂O₄ magnetic heterogeneous nanocatalyst: Low power sonochemical-coprecipitation preparation and applications in synthesis of 4H-chromene-3-carbonitrile scaffolds**» Ultrasonics Sonochemistry 26 (2015) 229–240
- [9]: Z. Li, S. Yan, H. Fan «**Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts by microwave irradiation for liquid phase methanol synthesis**» Fuel 106 (2013) 178–186
- [10]: L. Perreux, A. Loupy «**A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations** » Tetrahedron 57 (2001) 9199-9223

- [11]: A. Durán, P.A.A. DeBeule, M. T. Flores-Arias, C. Bao-Varel « **Synthesis and characterization of erbium-doped SiO₂-TiO₂ thin films prepared by sol-gel and dip-coating techniques onto commercial glass substrates as a route for obtaining active GRadiant-INdex materials**» Thin Solid Films 583 (2015) 115
- [12]: M. Bao, D. Wang, S. Liu, L. Kuang, J. Sun, F. Wang, Y. Wen «**Electrodeposition and electrocatalytic activity of Cu₂O film on stainless steel substrate**» Applied Surface Science 258 (2012) 8008–8014
- [13]: M. Paunovic, M. Schlesinger, « **Fundamentals of Electrochemical Deposition** ». Wiley editions, USA, 1998
- [14]: J. Amblard, « **Electrocristallisation : Aspects fondamentaux** » Techniques de l'ingénieur, D906, 1976.
- [15]: T. Watanabe, « **Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure**», Elsevier (2004) 697.
- [16]: A. Kuhn et F. Argoul. «**Revisited experimental analysis of morphological changes in thin layer electrodeposition**». J. Electroanal. Chem., 371 (1994) 93–100
- [17]: André DARCHEN « **Électrochimie appliquée : Caractérisations des systèmes électrochimiques** » Techniques de l'ingénieur, K800, 2010
- [18]: Joseph Second Borelli « **Essais sur le cuivre** » Editeur Soffietti 1813, France, 2011
- [19]: P. Sebastián, E. Vallés, E. Gómez « **Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu(I) stabilization in chloride media**» Electrochimica Acta 123 (2014) 285–295
- [20]: André Cros, Gilbert Arribet « **initiation à la chimie moderne** » édition Belin, France, 1971
- [21]: P. Blazy, E. Jdid « **Hydrométallurgie du cuivre** » technique de l'ingénieur, M2242, 2002
- [22]: A. Thobor, J.F. Pierson, « **Properties and air annealing of paramelaconite thin films**» Materials Letters., 5722-23 (2003) 3676-3680.
- [23]: P A Korzhavyi, B Johansson « **Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation** » Technical Report SKB TR-11-08, Institute royale de technologie de suède, 2011

- [24] Audrey Chapelle « **Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂** » Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, France, 2012
- [25]: S. Bugarinović, M.R. Vujasinović, Z. Stević, V. Grekulović « **Cuprous Oxide as an active Material for Solar Cells- Solar Cells - New Aspects and Solutions**» Editions. In Tech, Croatie , 2011
- [26]: G. Amin « **ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications**» institute de Technologie (ITN), Sweden, 2012
- [27]: C. Reichardt « **Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes** » Green Chemistry. 7(2005), 339–351
- [28]: M.. Anouti, P. Porion, C. Brigouleix, H. Galiano, D. Lemordant : « **Transport properties in two pyrrolidinium-based protic ionic liquids as determined by conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements** », Fluid Phase Equilibria 299 (2010) 229–237
- [29]: Olivier-Bourbigou, H.; Vallee, C. «**In Multiphase Homogeneous Catalysis**»; Wiley-VCH: Weinheim, 2 (2005) , pp 413-431.
- [30]: L. C. Tomé, M. Isik, C. S.R. Freire, D. Mecerreyes, I. M. Marrucho «**Novel pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids with cyano counter-anions: High performance membrane materials for post-combustion CO₂ separation**» Membrane Science 483 (2015) 155–165
- [31]: R. L. Gardas, M. G. Freire, P. J. Carvalho, I. M. Marrucho, I. M. A. Fonseca, A.G. M. Ferreira, J. A. P. Coutinho «**high-pressure densities and derived thermodynamic properties of Imidazolium-based ionic liquids**». Chemical and Engineering Data, 52 (2007), 1.
- [32] : Anne-laure Reveilli «**étude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement** » thèse de doctorat, université de Nancy France, 2010
- [33]: A. J. Walker, N. C. Bruce « **Chemical Communications Cofactor dependent enzyme catalysis in functionalized ionic solvents** » Chemical Communications, 22 (2004), 2570

- [34]: T. Gutel «**les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytiques**» thèse de doctorat, université de Lyon 1, France, 2007
- [35]: Y. Dridi «**synthèse et caractérisation physico-chimiques de liquides ioniques protiques** » mémoire d'ingénieur, université de Tours, France, 2008
- [36]: Endres, F.; Bukowski, M.; Hempelmann, R.; Natter, H. *Angew. «Electrodeposition of Nanocrystalline Metals and Alloys from Ionic Liquids»* *Angewandte Chemie, International Edition*, 42(2003), 3428-3430.
- [37]: E. M. Moustafa E. M.; S.Z El Abedin, A Shkurankov, A, E .Zschippang, A.Y. Saad, A.Bund, F. Endres, «**Electrodeposition of Al in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids: in situ STM and EQCM studies**», *Physical Chemistry* 111 (2007), 4693-4704.
- [38]: Bachir AOUN «**Liquides ioniques: structure et dynamique** » Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, France, 2010
- [39]: Q. Zhang, K. D. O. Vigier, S. Royer, F. Jérôme «**Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications** » *Chemical Society Reviews.*, 41 (2012), 7108–7146
- [40]: A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, D. Wilson, «**Eutectic Based Ionic Liquids with Metal Containing Anions and Cations**» *Chemistry European Journal*, 13 (2007), 6495–6501
- [41]: A. P. Abbott, G. Capper, S. Gray, «**Design of Improved Deep Eutectic Solvents Using Hole Theory**» *physical chemistry and chemical physics*, 7 (2006), 803–806.
- [42]: A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed «**Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids**» *American Chemical Society*, 126 (2004), 9142–9147



Chapitre II

Méthodologie et caractérisation

Chapitre II : Méthodologie et caractérisation

Dans le présent chapitre, seront décrits les montages expérimentaux utilisés, les techniques d'analyse qui ont servi à caractériser les dépôts obtenus ainsi que les différents produits chimiques nécessaires à la conduite de ce travail.

II.1 Dispositif expérimental:

D'une manière générale, Le dispositif expérimental se compose de trois électrodes: une électrode de référence, une électrode auxiliaire (contre électrode) et une électrode de travail qui représente le substrat. Ce dispositif est présenté sur figure II.1 [1].

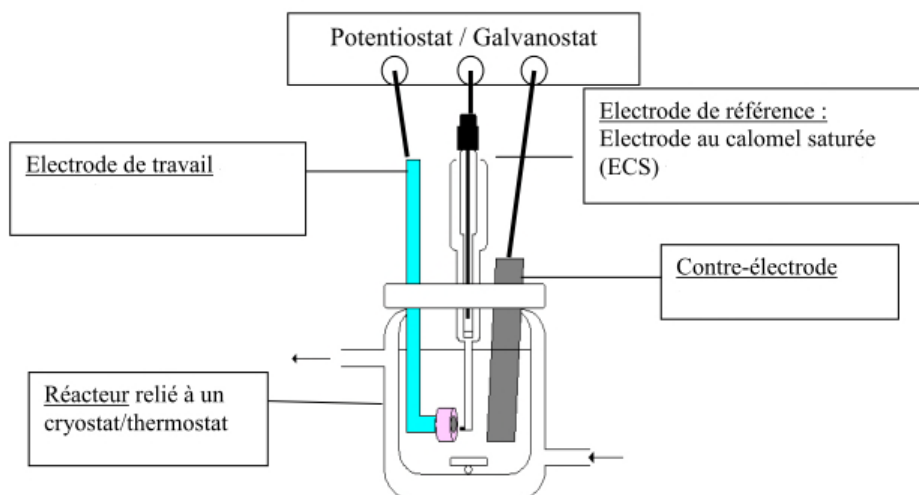


Figure II.1: Dispositif expérimental utilisé.

II.1.1 Electrodes:

a) Electrode de référence:

La propriété essentielle d'électrode de référence est d'être impolarisable, c'est-à-dire d'avoir un potentiel indépendant de l'intensité du courant qui la traverse. En plus, dans un montage électrochimique à trois électrodes, cette dernière n'est pas traversée par un courant ce qui conforte la stabilité de cette électrode de référence.

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS), elle possède un potentiel rigoureusement constant et reproductible situant à + 0.241 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à 25°C.

b) Electrode auxiliaire (anode ou contre électrode) :

Notre électrode auxiliaire utilisée pour réaliser ces travaux est une lame de platine (Pt) Il est communément admis que le platine utilisé comme contre-électrode, présente l'avantage d'une grande inertie chimique [2]. Le rôle de celle-ci est d'assurer la circulation du courant dans un montage à trois électrodes.

c) Electrode de travail :

Dans nos travaux, l'aluminium sera utilisé comme substrat d'étude. Ce métal est malléable et très résistant à l'oxydation et ses propriétés de légèreté et d'inaltérabilité le rendent attractif dans des secteurs comme l'aéronautique et le transport [3].

Avant son utilisation en tant que matrice d'étude, une préparation de la surface du substrat est nécessaire avant de pouvoir réaliser des dépôts de façon reproductible. Pour cela, nous avons utilisé trois substrats d'aluminium définis comme suit :

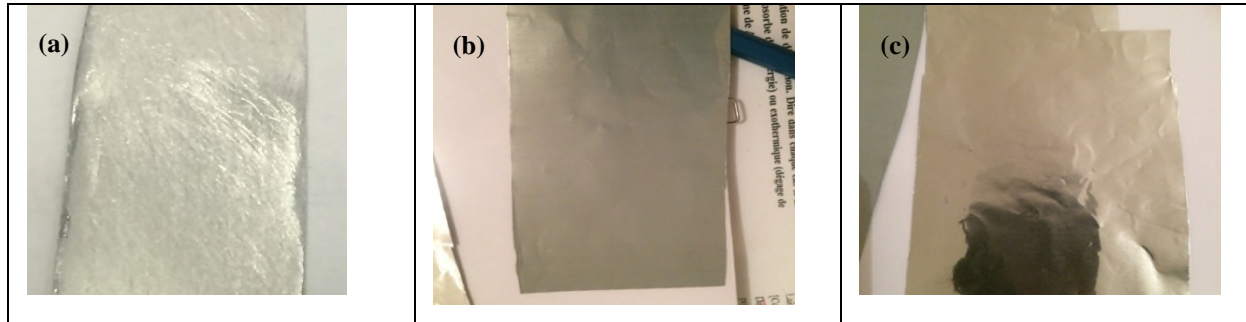
✓ **Un substrat d'aluminium traité au laboratoire:** c'est un échantillon qui a subi un polissage mécanique avant dépôt. Ce polissage mécanique consiste à utiliser successivement des papiers recouverts de particules abrasives en carbure de silicium, dont la taille des particules est fine et maîtrisée. Il est recommandé de commencer par un papier à gros grains puis successivement nous passons à un papier à grains plus fins. L'échantillon est rincé à l'éthanol dans un bain à ultrasons suivi d'un rinçage à l'eau distillée.

✓ **Un substrat d'aluminium traité par une méthode industrielle:**

C'est un échantillon d'aluminium traité industriellement en protégeant sa surface par une couche d'alumine très mince. Ce substrat se manifeste sous forme d'une feuille très mince fortement résistante à la corrosion. Elle permet aussi aux espèces étudiées de s'adsorber et de se déposer sur sa surface.

✓ **Un substrat d'aluminium non traité :**

C'est une feuille d'aluminium brute non traité c'est-à-dire qui n'a subi à aucun traitement ni



mécanique ni chimique ni industriel.

Figure II.2: Les substrats d'aluminium : (a) : Al traité au laboratoire, (b) : Al traité par l'industrie, (c) : Al non traité

II.1.2. Caractéristiques du potentiostat :

La caractérisation électrochimique par la réalisation des essais de voltampérométrie cyclique et des dépôts en régime continu et pulsé est effectuée à l'aide d'un potentiostat/galvanostat modèle multivoies Biologic (VMP et MPG2) piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel EC-lab qui permet de contrôler les données en fonction de la technique choisie.



Figure II.3 : Le potentiostat

II.1.3. Bains d'électrodépositions:

Plusieurs électrolytes sont utilisés durant la réalisation de ces travaux à savoir: des solutions aqueuses à différentes concentrations, de différents liquides ioniques et des DES. Le bain d'électrodéposition est changé régulièrement à chaque manipulation afin d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats.

Toutes les expériences électrochimiques effectuées durant ces travaux sont réalisées dans une cellule en verre Pyrex de 150mL à double paroi pour la circulation d'eau ce qui nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté.

a). Bain d'électrodéposition aqueux:

Les concentrations des solutions d'acétate de cuivre utilisées sont choisies en tenant compte des études antérieures [4,5]. Le principe de préparation est simple : pour préparer la solution, on mélange 0.1M d'acétate de sodium et 0.02M d'acétate de cuivre et sous agitation on aura la dissolution complète de ces sels dans l'eau distillée. Les critères pris en compte pour l'élaboration de ce bain sont l'utilisation des composés de haute pureté, une température de 50°C et un pH de 7. Le premier permet de minimiser l'incorporation d'éléments étrangers au sein du dépôt qui auraient pour effet de modifier les propriétés et ainsi de produire un dépôt le plus pur possible. Le second critère permet de faciliter la formation des oxydes (sachant que les oxydes se forment généralement à des hautes températures) et enfin le pH utilisé est le pH du bain préparé.



Figure II.4 : Solution aqueuse d'acétate de cuivre

b) Bain d'électrodéposition de liquides ioniques (LI):

La synthèse des LI est bien établie et nombreux sont les articles qui discutent de la fabrication et purification de ces matériaux. Nous présentons ci-après les procédés de synthèse des LI utilisés dans cette recherche.

➤ Pyrrolydinium acétate [pyrr][CH₃COO]:

Le pyrrolidinium acétate noté [pyrr][CH₃COO] est synthétisé selon la méthode décrite par Mérièm Anouti et al [6]: qui consiste à mélanger de la pyrrolidine et une solution d'acide acétique glacial à une température contrôlée. Tout d'abord, la pyrrolidine (à 0,85 mol) est introduite dans un ballon tricol à fond rond immergé dans un bain de glace et surmonté d'un condenseur à reflux. On ajoute de la solution d'acide acétique glacial (à 0,85 mol) goutte à goutte sous agitation vigoureuse. Comme la réaction acido-basique est exothermique, le bain de glace est utilisé pour maintenir la température en dessous de 25°C (figure II.5). La température est contrôlée grâce à un thermomètre placé dans le ballon

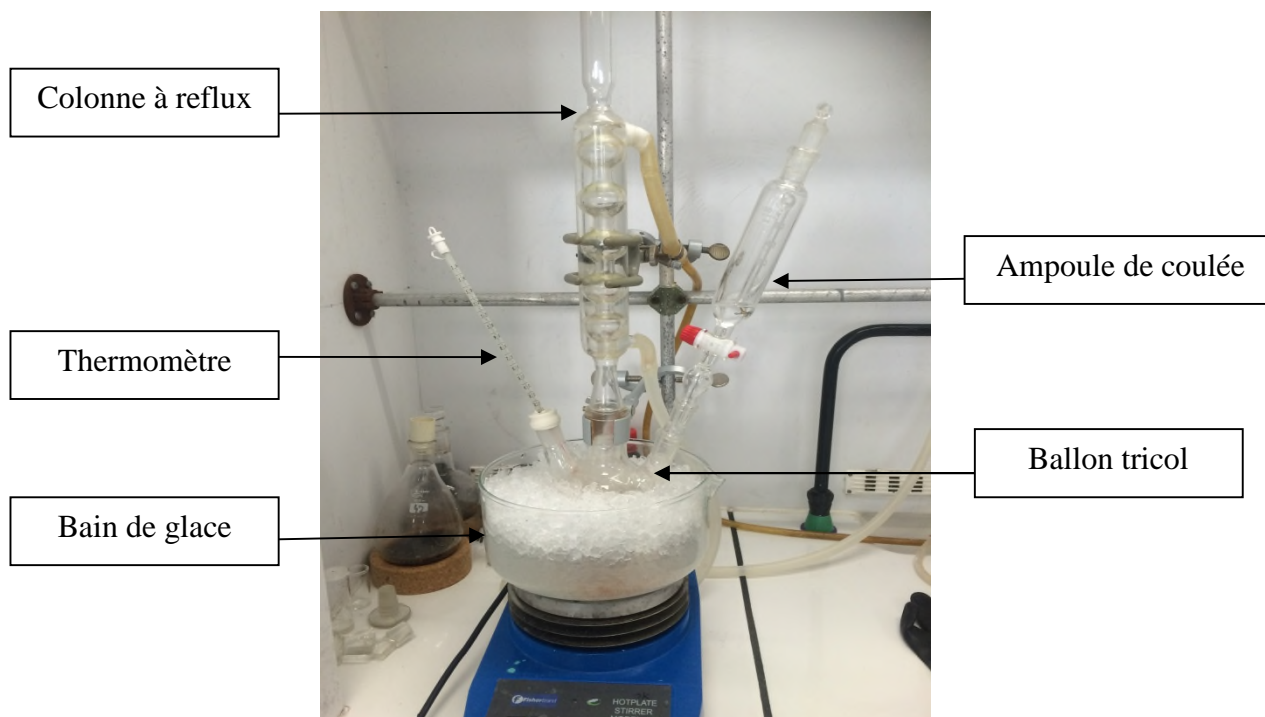


Figure II.5 : Le dispositif expérimental

On obtient un liquide peu visqueux, de couleur jaune pâle composé de LI et d'eau. On procède ensuite à une distillation azéotrope en présence de dichloroéthane (DCE) afin d'éliminer l'eau résiduelle.

- **Purification par distillation azéotrope :**

L'eau forme des hydrates stables avec les ions du LI, son élimination est donc difficile par une simple distillation, de plus cela risque de dégrader le LI. C'est pourquoi, on a procédé à une distillation azéotrope du mélange eau-DCE

Après addition de DCE, le mélange est distillé sous pression normale jusqu'à ce que le mélange azéotrope eau-DCE atteigne la température d'ébullition (346°K) ce qui implique que le DCE résiduel s'est évaporé sous pression réduite permettant d'obtenir un LI jaune pâle avec une teneur en eau de 0,1% (au maximum) du mélange (1000 ppm) [7] (Figure II.6 et II.7).



Figure II.6 : Le dispositif de distillation par évaporation

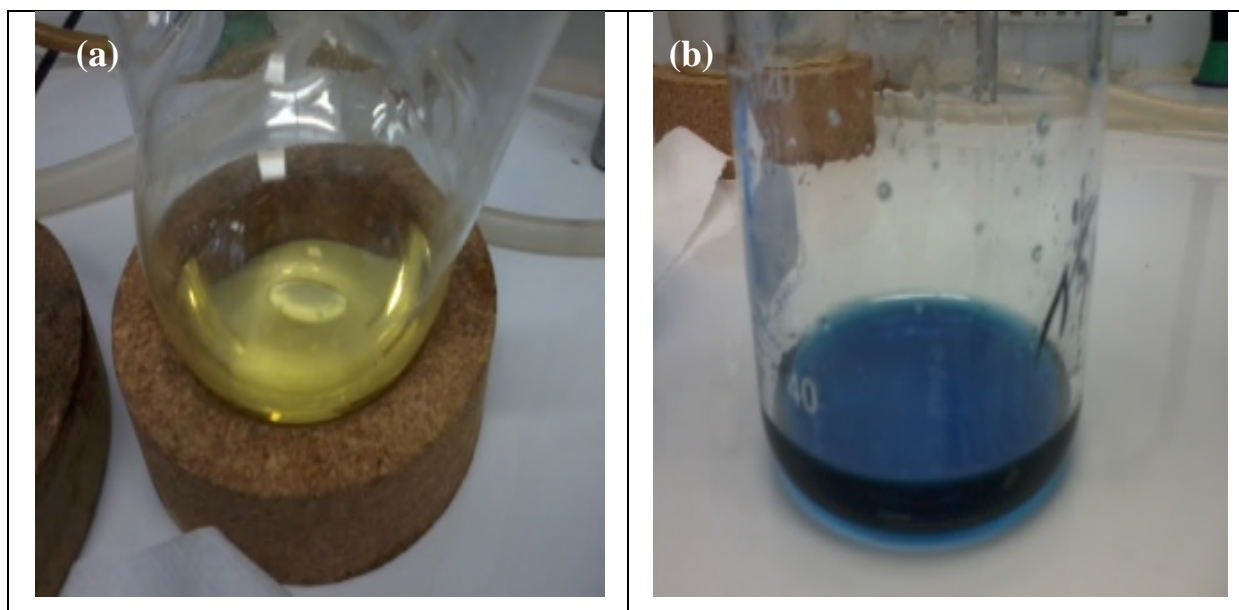


Figure II.7: (a): $[\text{pyrr}][\text{CH}_3\text{COO}]$ pur, (b) : $[\text{pyrr}][\text{CH}_3\text{COO}] + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

➤ **Le pyrrolydinium hydrogène sulfate $[\text{pyrr}][\text{HSO}_4]$:**

On suit les mêmes étapes que précédemment avec l'introduction de la pyrrolidine à 0.37 mol dans un ballon tricol et on ajoute progressivement de l'acide sulfurique (96%) à 0.37 mol dans les mêmes conditions citées déjà et on obtient un liquide jaune visqueux [8] qui a subit à une distillation azéotropique pour éliminer l'eau (figure II.8).



Figure II.8: $[\text{pyrr}][\text{CH}_3\text{COO}] + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

c) Bain d'électrodéposition des DES:**➤ LiTFSI / NMA**

La solution DES est simplement préparé par un mélange à la température ambiante des quantités bien définies des sels Bis [(lithium trifluorométhylsulfonyl] imide (LiTFSI, $\geq 99.0\%$) et l'anhydre N-méthylacétamide (NMA, 99,8%). Ce mélange est préparé dans une boîte à gants où il est stockée toute la nuit dans le but de conserver le mélange dans une atmosphère extrêmement pure et d'éviter toute contamination avec de l'eau provenant de l'atmosphère pendant toute la synthèse. La teneur en eau dans chaque électrolyte étudié est déterminé par un coulomètre Karl-Fischer et s'est trouvée inférieure à 300 ppm. [9]

On obtient à la fin une solution visqueuse incolore et qui se change en bleu après l'ajout de l'acétate de cuivre (figure II.9).

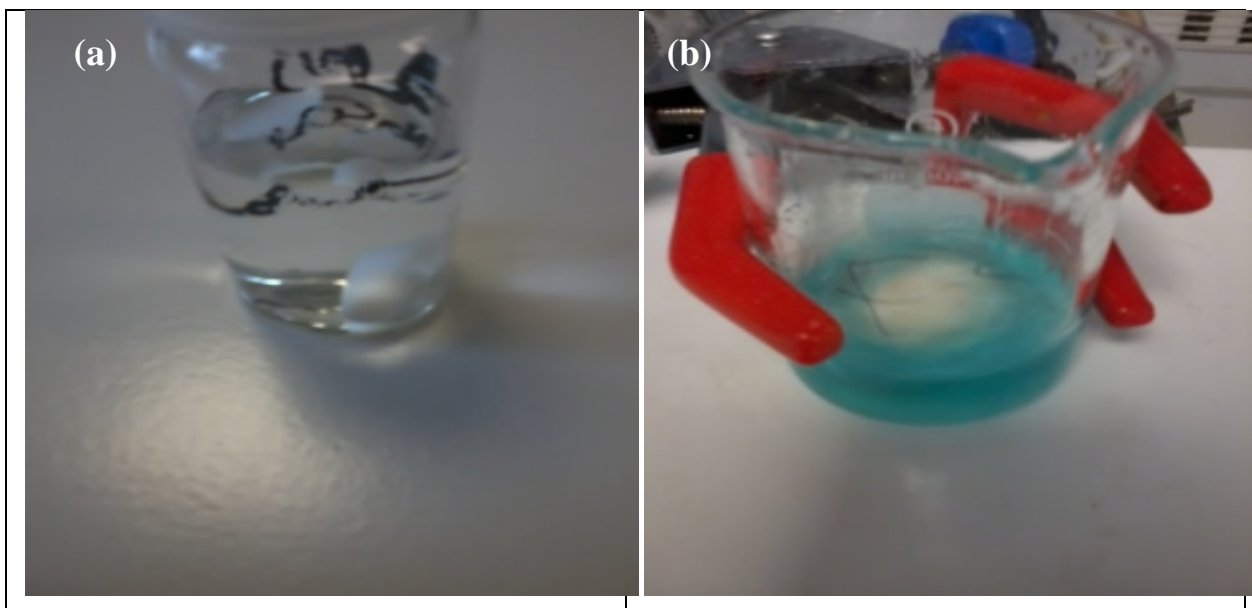


Figure II.9: (a): LiTFSI/NMA pur, (b): LiTFSI/NMA + $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

➤ LiNO_3 / NMA :

De la même façon que la précédente, la solution (LiNO_3/NMA) est synthétisé dans une boîte à gants en mélangeant des quantités connues en sel de lithium de nitrate et le N-méthylacétamide (NMA) en fraction molaire composition $x_{\text{Li}^+} = 1/(1+n)$ (par exemple, 1 mole de LiNO_3 mélangé dans n mole de NMA), donnant un liquide visqueux incolore. Ce mélange est stocké dans la boîte à gants remplie d'argon avec des teneurs en oxygène et en

eau inférieures à 1 ppm. La teneur en eau dans chaque électrolyte, déterminé par titrage Karl Fischer coulométrique, la teneur en eau dans l'électrolyte LiNO_3 est proche de 800 ppm. Ce résultat est lié à la nature hydrophobe et hydrophile des anions NO_3 [10].

II.2. Techniques électrochimiques :

La connaissance des caractéristiques fondamentales des réactions électrochimiques est obtenue, sur le plan expérimental, au moyen de la détermination des figures qui expriment la relation entre le courant et le potentiel d'électrode.

Les méthodes électrochimiques de l'investigation de la cinétique du processus d'électrodéposition sont en particulier la voltampérométrie cyclique, la chronopotentiométrie et la chronoampérométrie.

II.2.1. La Voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique est sans aucun doute la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réactions ou comme technique analytique [11].

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement avec le temps entre les limites E_1 et E_2 choisis par l'expérimentateur et à enregistrer la réponse en courant qui en résulte. Le balayage aller suivi d'un balayage retour à la même vitesse s'appelle un cycle.

$$E = E_i + vt \quad (\text{Eq II.1})$$

Où E_i représente le potentiel initial, on choisit souvent le potentiel d'équilibre du système, et v indique la vitesse de balayage de potentiel:

$$v = dE/dt \quad (\text{Eq II.2})$$

La voltampérométrie cyclique est une méthode rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations cinétiques concernant le système étudié. On peut ainsi distinguer des systèmes réversible ou irréversible, ou on peut différencier si le système est contrôlé par diffusion ou par adsorption. Dans le cas d'un contrôle par diffusion, une réaction de transfert de charge est caractérisée par l'apparition d'un pic de courant dont l'intensité maximale I_p varie selon la racine carrée de la vitesse de balayage. Une réaction rédox

impliquant des espèces adsorbées à la surface donne également lieu à l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale I_p varie linéairement avec la vitesse de balayage [12]

II.2.2. La méthode chronopotentiométrique:

Dans ce cas, Les dépôts sont réalisés en mode de courant imposé. L'intensité du courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode est maintenue constante par le potentiostat. Les variations du potentiel de l'électrode de travail sont enregistrées en fonction du temps pendant toute la durée du dépôt. La figure II.10 représente les deux régimes utilisés avec leurs caractéristiques [1]:

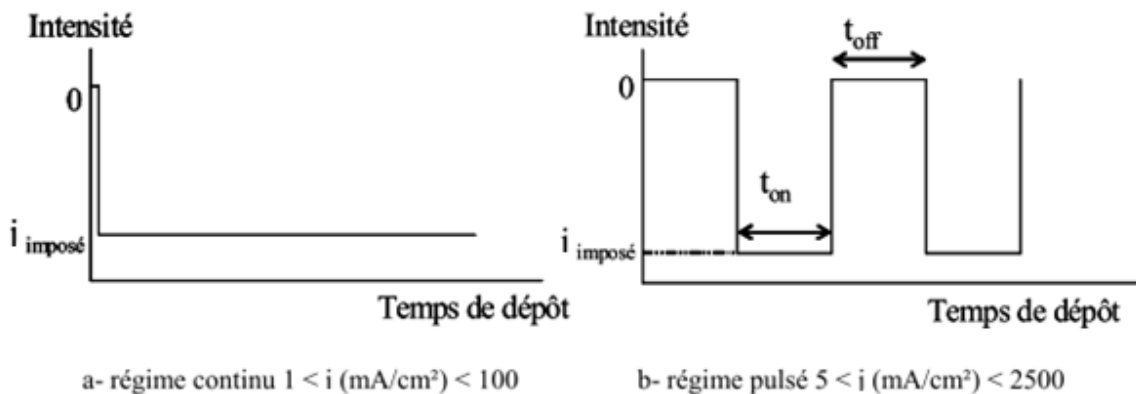


Figure II.10: Caractéristiques du régime continu et du régime pulsé.

-la **chronopotentiométrie en régime continu** est une technique qui consiste à réaliser une électrolyse à courant constant et à suivre la variation de potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps. Cette variation de potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode.

Un temps de transition τ est déterminé: il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode. Cette méthode permet d'évaluer le nombre de réaction se produisant à l'électrode de travail, en effet, chaque plateau observé correspond à une réaction [13].

- la **chronopotentiométrie en régime pulsé** est une technique conçue pour éviter que l'électrolyse qui se produit avant la période de mesure du courant (puisque l'imposition du potentiel est continue) n'ait appauvri la surface de l'électrode en substance électroactive au moment de la mesure. On n'applique donc le potentiel que pendant un court intervalle de temps, 40 à 60 millisecondes sous forme d'impulsions d'amplitude ΔE croissante (de 10 à 100 mV, par exemple) avec un retour à un potentiel initial (où l'électrolyse ne s'effectue pas) et on mesure le courant pendant les 10 ou 15 dernières millisecondes de cet intervalle. Il en ressort que grâce à cette technique, on peut effectuer un filtrage du courant capacitif pour ne laisser la mesure porter que sur le courant d'électrolyse de la substance étudiée [14]

Dans cette étude, nous avons utilisé des t_{on} et t_{off} (temps de pulse et temps de relaxation) de l'ordre de la milliseconde avec un rapport cyclique [15]: $\theta = \frac{t_{on}}{t_{on}+t_{off}}$ compris entre 0,06 et 100 % ainsi que des densités de courant I_p (densité de courant imposée en mA/cm²) variables conduisant à des densités de courant moyennes i_m ($i_m = i * \theta$) entre 1 et 100 mA/cm².

II.2.3. La méthode chronoampérométrie:

Le principe de la chronoampérométrie réside dans le suivi du courant au cours du temps d'une électrode immergée dans un électrolyte. Et où un potentiel constant est imposé.

La figure (II.11) représente l'enregistrement du courant généré pendant un processus de dépôt par chronoampérométrie. On peut observer trois différentes régions [16]:

- **Région (I)**: correspond à la charge de la double couche électrique ainsi qu'à la formation des premiers germes.
- **Région (II)**: correspond à la croissance des germes et leur recouvrement, le temps de cette région est appelé, temps d'induction.
- **Région (III)**: correspond au courant limite imposé par la diffusion des ions à travers la solution.

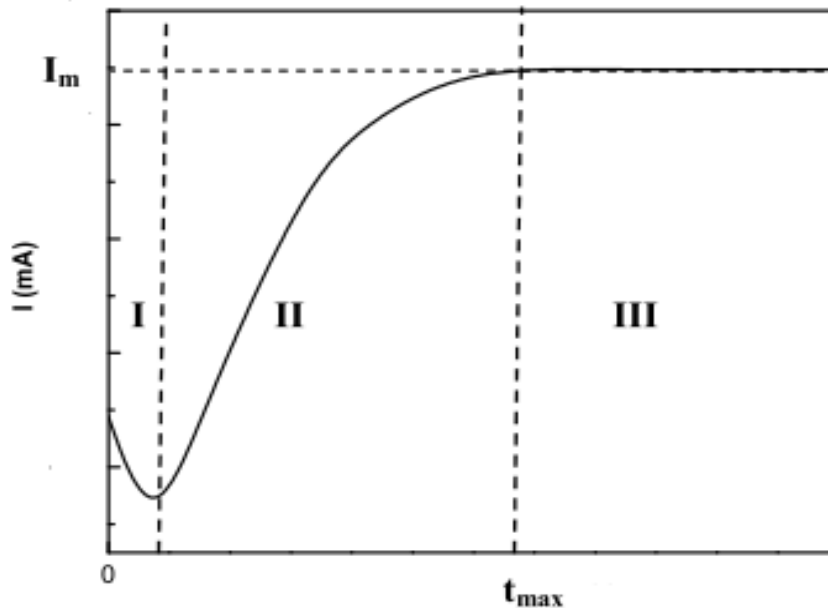


Figure. II. 11: Courbe obtenue par chronoampérométrie

II.3. Techniques de caractérisation :

Il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser ses propriétés; pour cela on a fait passer notre dépôt sous l'effet de plusieurs tests pour mieux l'analyser et le caractériser :

II.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Analyse en Dispersion d'énergie de Rayons X (EDX) :

Un microscope électronique soumet l'échantillon à un flux d'électrons, produits par un canon thermo électronique. Dans le cas de la microscopie électronique à balayage (MEB: SEM en anglais) la surface de l'échantillon est balayée par un faisceau convergent d'électrons et l'image de chaque point ainsi balayé est formée dans un tube cathodique à partir des électrons réémis par la matière. La taille de la sonde électronique est entre 50 et 250 Å et on peut obtenir des grossissements entre 50 et 100000. Les signaux résultants du bombardement de l'échantillon par le faisceau d'électrons incident sont: des électrons secondaires, des électrons retrodiffusés, des électrons Auger et des rayons X caractéristiques des éléments

présents dans l'échantillon. Suivant le système de détection choisi l'image est réalisée soit avec des électrons secondaires, auquel cas le contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons retrodiffusés et le contraste de l'image sera alors associé à sa nature chimique. Les deux modes de fonctionnement du MEB, électrons secondaires et électrons retrodiffusés sont complémentaires et en général sont combinés pour une meilleure caractérisation de l'échantillon. La résolution maximale est de 50 nm en électrons secondaires. A ces imageries il est possible d'associer une Microanalyse X par dispersion d'énergie, qui permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon, à partir des raies d'émission X caractéristiques des atomes. Une analyse quantitative est plus délicate car l'intensité d'une raie dépend de plusieurs paramètres, en plus de la concentration de l'élément dans l'échantillon. Ces paramètres sont principalement: l'absorption (les RX sont très absorbés par la matière) et la fluorescence (les RX peuvent exciter des atomes d'un autre élément de l'échantillon avec des énergies de transition proches) [17].

Dans nos travaux, on a travaillé avec un Microscope Electronique à Balayage à Effet de Champ Zeiss ULTRA Plus et d'une Sonde d'analyse EDX (détecteur SDD) munis des logiciels SAMx : analyse élémentaire, quantification, cartographie spectrale (figure II.12)

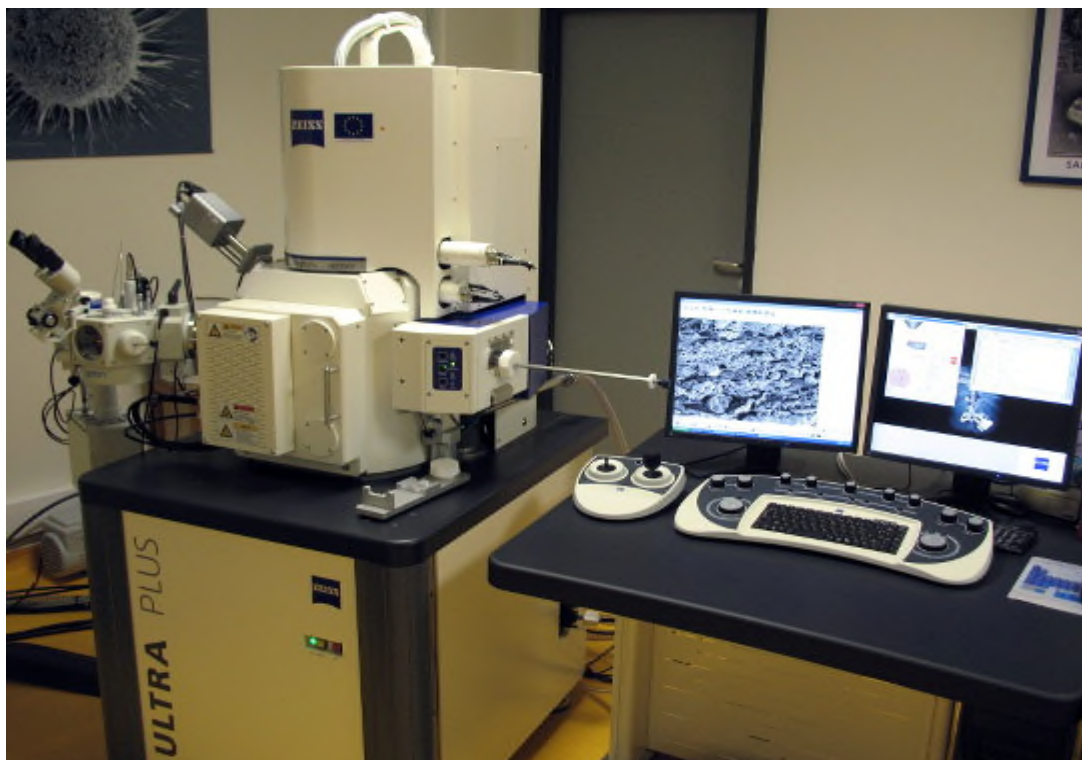


Figure. II. 12: Microscope électronique à balayage

II.3.2. Diffraction des Rayons X :

Cette technique permet l'identification de composition (l'analyse qualitative), de déterminer les paramètres de maille du réseau, les changements de phase, etc. les paramètres de maille du réseau sont généralement obtenus en utilisant la loi de Bragg (Eq II.3) :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq II.3})$$

Où n est l'ordre du réseau diffracté, λ la longueur d'onde du faisceau diffracté, d est la distance entre les plans atomiques et θ l'angle d'incidence du faisceau des Rayons X (Figure II.13).

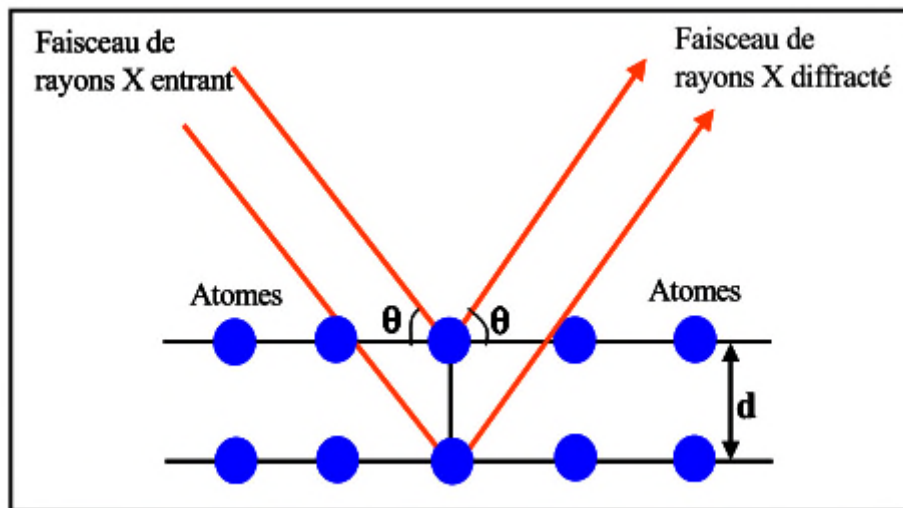


Figure II.13: Schéma de la loi de Bragg.

Cette méthode a été aussi utilisée pour l'analyse quantitative, afin de déterminer les tailles des cristallites en utilisant la formule de Scherrer (Equation II.4) [18]:

$$t = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (\text{Eq II.4})$$

Où t est la dimension moyenne du cristallite (nm), λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée (0.15406nm pour Cu $K\alpha$), β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et θ l'angle de diffraction.

Dans ce travail, on utilisé un diffractomètre de type BRUKER D8 ADVANCE X (XRD) avec une radiation monochromatique Cu- $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$), une tension de 40kV et un courant de 40mA (Figure II.14).



Figure. II. 14: Diffractomètre des rayons X de type BRUKER D8 ADVANCE X

II.3.3. Spectroscopie Raman:

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Un phonon désigne un quantum (paquet élémentaire) de vibrations dans un solide cristallin. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique « Raman » consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétro-diffusion) et analysée par un spectromètre. Les intensités sont mesurées avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou multicanal type CCD) (figure II.15). C'est une des rares méthodes qui permettent d'obtenir une caractérisation chimique d'un matériau dans de larges gammes de températures. De plus, elle ne nécessite qu'une très petite quantité de matière et sans préparation au préalable [19].

Un mode de vibration du cristal, de fréquence définie ν , cède ou gagne de l'énergie par quantité d'énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck. Cette quantité est considérée comme une quasi-particule, à savoir une particule fictive associée à la vibration. Le concept permet une analogie avec la lumière qui possède des propriétés similaires, et se manifeste tantôt comme

une onde, tantôt comme un paquet d'énergie $h\nu$, qui correspond à une particule élémentaire, non fictive cette fois, appelée photon. [20]:

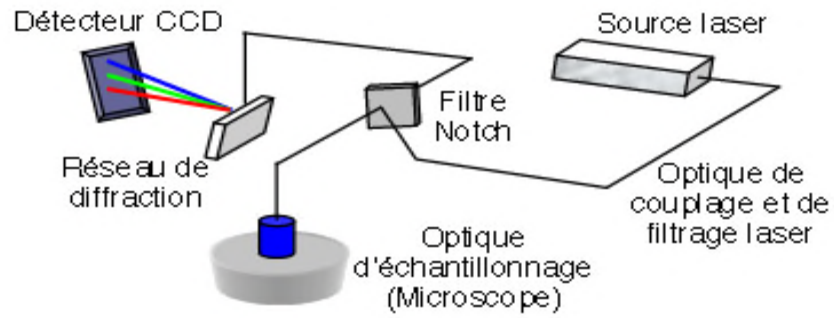


Figure II.15 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman

Références bibliographiques :

- [1]: A. Godon «**Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique**» thèse de doctorat d'université de La Rochelle, France, 2010
- [2]: R. Modolo, M. Traore, O. Vittori «**Electrodéposition et électrodissolution de sélénium sur électrode de platine en milieu neutre**» *Electrochimica Acta*, 31 (1986), 859-867, 1986
- [3]: C. Vargel «**propriétés générales d'aluminium et ses alliages**» Article de *Technique de l'ingénieur*, M4661, 2005
- [4]: R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala «**Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films**» *Thin Solid Films* 500 (2006), 241 – 246.
- [5]: L.D.R.D. Perera, W.Siripala, K.T.L. De Silva «**potrntiostatic electrodeposition of cuprous oxide thin films**» *National Science Council of SriLanka*, 24(1996), 299-308
- [6]: M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, Y. Dridi, H. Galiano, D. Lemordant «**Synthesis and characterization of new pyrrolidinium based protic ionic liquids. Good and superionic liquids**» *Physical Chemistry*, 112 (2008), 112, 13335
- [7]: M.Anouti, L. Timperman «**A pyrrolidinium nitrate protic ionic liquid-based electrolyte for very low-temperature electrical double-layer capacitors**» *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(2013), 6539
- [8]: M. Anouti, P. Porion, C. Brigouleix, H. Galiano, D. Lemordant «**Transport properties in two pyrrolidinium-based protic ionic liquids as determined by conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements**» *Fluid Phase Equilibria* 299 (2010) 229–237
- [9]: A. Boisset, J. Jacquemin, M. Anouti «**Physical properties of a new Deep Eutectic Solvent based on lithium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide and N-methylacetamide as superionic suitable electrolyte for lithium ion batteries and electric double layer capacitors**» *Electrochimica Acta*, 102 (2013) 120–126

- [10]: W. Zaidi, A. Boisset, J. Jacquemin, L. Timperman, M. Anouti « **Deep Eutectic Solvents Based on N-Methylacetamide and a Lithium Salt as Electrolytes at Elevated Temperature for Activated Carbon-Based Supercapacitors** » Physical Chemistry, 118 (2014), 4033–4042
- [11]: H.Girault « **Electrochimie physique et analytique** » presse polytechniques et universitaires romandes, Suisse, 2007
- [12]: A.J. Bard, L. R. Faulkner, «**Electrochimie: principes, méthodes et applications** » éditions Masson, Paris, 1983
- [13]: B.W. Rossiter, J.F.Hamilton «**Electrochemical methods**». éditions J Wiley, USA, 1986
- [14]: F.Bedioui «**Voltampérométrie. Perfectionnement des techniques**». Techniques de l'ingénieur, P2128, 1999.
- [15]: K.C. Chan, N.S. Qu, D. Zhu «**Quantitative texture analysis in pulse reverse current electroforming of nickel**» Surface and Coatings Technology 99 (1998) 69-73
- [16]: A. A. Pasa, W. Schwarzacher « **Electrodeposition of Thin Films and Multilayers on Silicon**» physica status solidi, 173 (1999) 73-84
- [17]: T.G Rochow, P.A. Tucker « **Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X Rays, or Acoustic**» Plenum Press, New York, 1994
- [18]: D.P. Tunstall, S. Patou, R.S. Liu «**Size effects in the NMR of SnO₂ powders**». Materials Research Bulletin, 34 (1999), 1513-1520.
- [19]: I.R. Lewis, H.G.M. Edwards “**Handbook of Raman spectroscopy**” Editions Marcel Dekker, New York, USA, 2001
- [20]: D. A. Long, “**Raman spectroscopy**” Editions McGraw-Hill, New York, USA, 1977



Partie I

*Electrodéposition du cuivre ou
de ses oxydes dans le milieu
aqueux*

III. Résultats et discussions

III.1. Electrodeposition du cuivre et de ses oxydes dans le milieu aqueux :

La déposition des films minces sur un substrat solide a suscité beaucoup d'attention aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué. Récemment, l'électrodeposition a été utilisée comme méthode alternative pour l'obtention de ces structures.

Bien que l'eau est un solvant disponible et non toxique mais il reste que ses domaines de température et de potentiel en tant que solvant liquide sont limité. De plus, de nombreux composés organiques et minéraux sont peu solubles dans l'eau. Ce qui risque de limiter les possibilités d'application de l'eau comme solvant dans les synthèses

Dans ce dernier chapitre dédié à l'interprétation et la discussion des résultats obtenus, nous nous sommes intéressés à la synthèse du cuivre et de ses oxydes en utilisant l'électrodeposition comme technique de dépôt dans différents milieux.

Ainsi, ce chapitre est divisé en trois parties : l'électrodeposition sur un substrat d'aluminium traité au laboratoire dans un milieu aqueux, dans les liquides ioniques et dans les DES (Deep Eutectic Solvents).

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus concernant l'optimisation des conditions expérimentales du dépôt du cuivre et de ses oxydes sur l'aluminium par voie électrochimique à partir d'un électrolyte contenant l'acétate de sodium (CH_3COONa) comme électrolyte support et l'acétate de cuivre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$) comme source d'ions de cuivre en solution. Différentes techniques électrochimiques sont utilisées pour l'élaboration de ces dépôts telles que : la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie en régime stationnaire et pulsé.

La caractérisation des couches minces du cuivre et de ses oxydes obtenues a été réalisée par la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie à énergie dispersive des rayons X (EDX), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman.

III.1.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes :

Dans cette partie, nous présentons l'effet de certains paramètres (concentration initiale en ions cuivre, température, pH, etc....) sur le comportement électrochimique de l'électrode d'aluminium dans la solution d'étude décrite plus haut (solution aqueuse d'acétate de sodium (CH_3COONa) et d'acétate de cuivre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$)).

a. Effet de la concentration d'acétate de cuivre sur les dépôts :

Les courbes intensité-potential obtenues sur une plaque d'aluminium comme électrode de travail dans la solution d'étude sont présentées sur la figure III.1. Sur la même figure, la courbe de l'essai à blanc (uniquement en présence de 0,1M en sel support d'acétate de sodium (CH_3COONa)) est enregistrée. Quant aux autres courbes, elles ont été enregistrées en présence de 0,1M en sel support d'acétate de sodium (CH_3COONa) et pour cinq concentrations en ions cuivre de 0,001M ; 0,005M ; 0,01M et 0,02M. Pour toutes ces expériences, on fixe la vitesse de balayage à 8 mV/s, la température à 50°C (voir l'effet de la température) et le pH = 6 (pH normal du bain). L'électrodéposition se fait dans le sens des potentiels cathodiques en commençant par le potentiel d'abandon.

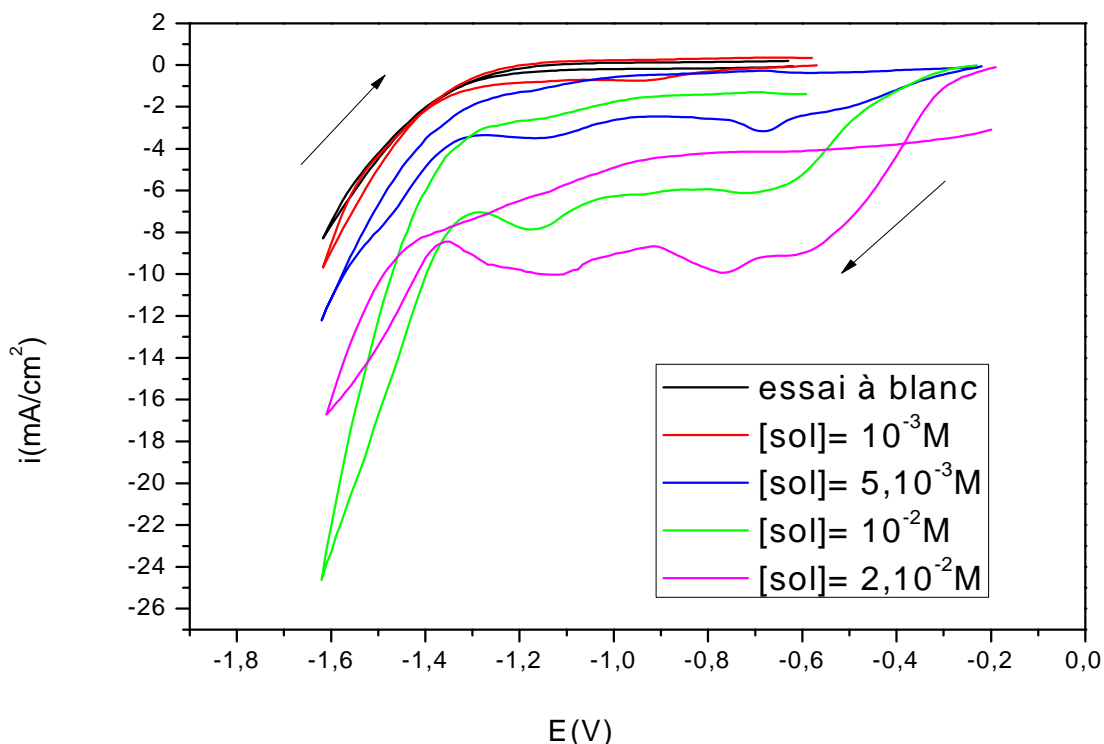


Figure III.1 : Courbes voltampérométriques de l'électrode d'aluminium dans une solution aqueuse de 0,1M d'acétate de sodium et en présence de différentes concentrations d'acétate de cuivre, $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$

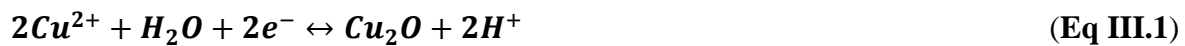
D'après les courbes obtenues en figure (III.1) et en absence des ions cuivre en solution, aucun pic de réduction n'a été enregistré. On note uniquement un faible courant cathodique qui est dû à la réduction de l'oxygène dissous et à la décharge des ions hydrogène.

En présence d'ions cuivre, on peut observer l'apparition de deux pics cathodiques distincts bien définis aux potentiels de -0,6 et -1,1 V/ECS pour les concentrations faibles en ions cuivre (0,001M ; 0,005M et 0,01M), tandis que pour la concentration relativement élevée d'acétate de cuivre de 0.02M, un pic cathodique supplémentaire apparaît aux alentours de -0,8V/ECS.

On note qu'après la fin du balayage dans les solutions contenant les ions cuivre, un dépôt métallique est clairement visible à l'œil nu sur le substrat d'aluminium. La nature de ces dépôts sera caractérisée par différentes méthodes dans la suite de ce chapitre.

On remarque aussi durant ces expériences une augmentation du courant cathodique des pics enregistrés en fonction de l'augmentation de la concentration en ions cuivre.

Selon R.P. Wijesundera et al [1], qui ont étudié l'électrodéposition de Cu_2O et Cu sur un substrat de titane, à différentes concentrations d'acétate de cuivre et en raison de la présence abondante d'ions de cuivre dans l'électrolyte, ces pics sont décalés légèrement vers le côté anodique, ils deviennent plus larges et il y'a possibilité de la formation simultanée du cuivre et de ses oxydes. Ainsi, le pic cathodique qui apparait à $-0,6\text{V/ECS}$ est attribué à la formation de Cu_2O sur le substrat d'aluminium conformément à la réaction suivante :



Le second pic observé à $-0,8 \text{ V/ECS}$ correspondrait à la formation d'un autre type d'oxyde de cuivre (II), en l'occurrence le CuO qui, selon la littérature [2,3] est formé en suivant le mécanisme suivant qui se fait en deux étapes :

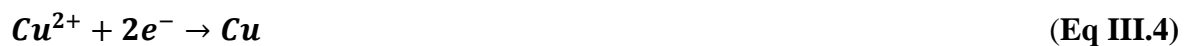
La première étape consiste à la formation d'un corps intermédiaire, le $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



La deuxième étape est la formation de CuO par transformation des espèces $\text{Cu}(\text{OH})_2$ formées précédemment. La réaction possible à la surface du substrat est :



Le troisième pic qui apparait à $-1,1\text{V/ECS}$ est attribué à la formation du cuivre métallique sur le substrat d'aluminium en suivant la réaction :



Nous pouvons donc remarquer que la valeur de la concentration utilisée en ions cuivre a un effet direct sur la qualité des produits formés, nous résumons ceci par ce qui suit :

A faible concentration en ions cuivre, nous déposons une sorte d'oxyde de cuivre qui est (CuO) qui est suivi par un dépôt de cuivre métallique. Quant aux concentrations relativement fortes il ya un dépôt de deux types d'oxydes (Cu_2O et CuO) qui est suivi par un dépôt de cuivre métallique. Ces résultats ont, à notre sens un intérêt assez important, du fait que selon le besoin de l'application des couches métalliques, l'opérateur peut élaborer séparément l'un de ces composés (en imposant par exemple le potentiel propre de dépôt du composé recherché), les deux oxydes à la fois ou les trois à la fois (deux oxydes et le cuivre métallique).

Rappelons que dans notre cas, on est toujours placé en solution saturée ce qui nous permet de supposer que dans le volume de l'électrolyte on peut minimiser la migration des espèces et que on n'a ni agité la solution, ni mis en mouvement les électrodes et donc qu'on

minimise le mode de convection. On ne considérera donc dans ce paragraphe que le transfert de charge dû à la diffusion.

Pour le pic relatif au dépôt du cuivre métallique, la variation de I_{pic} en fonction de la concentration en ions cuivre est donnée en figure III.2. La variation est linéaire et comme notre système est irréversible (d'après la figure III.1), on peut dire que l'intensité de pic est proportionnelle à la concentration de l'espèce qui diffuse selon la réaction ci-dessous [4]:

$$i_p = 0.4958 \frac{nF^{3/2} \alpha^{1/2}}{(RT)^{1/2}} D^{1/2} v_b^{1/2} C_0 \quad (\text{Eq III.5})$$

Avec :

D: coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

v_b : vitesse de balayage ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

n : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday, égale à $96000 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 1 F$

α : coefficient de transfert de charge cathodique

C_0 : concentration de l'espèce qui diffuse ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

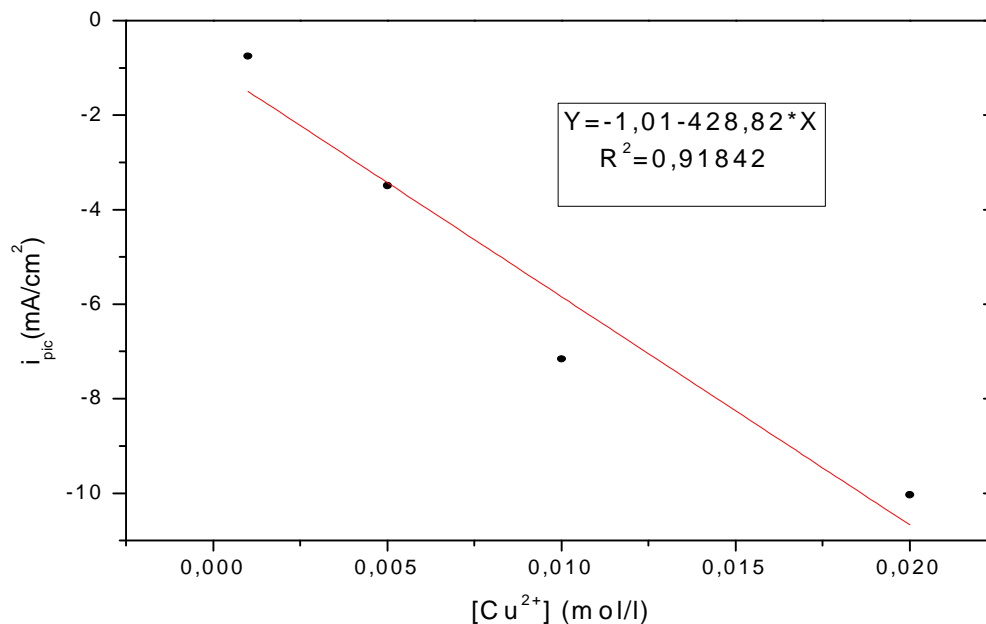


Figure III.2 : Courbe des courants des pics de réduction de cuivre sur électrode d'aluminium élaboré dans $[\text{Cu}^{2+}] = 0,001\text{M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 0,005\text{M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01\text{M}$ et $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02\text{M}$, $I_p = -1.1\text{V}$

b. Caractérisation par différentes techniques d'analyse des dépôts obtenus par voltampérométrie sur électrode d'aluminium dans une solution aqueuse à $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02\text{M}$, $v_b = 8\text{mV/s}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$.

1. Analyse morphologique par MEB et EDX

La figure III.3 représente les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) pour le dépôt de cuivre et de ses oxydes sur le substrat de Al traité au laboratoire en milieu contenant l'acétate de cuivre 0,02 M, à la température égale à 50°C , à $\text{pH} = 6$ qui représente le pH initial de la solution, à une vitesse de balayage égale à 8mV/s . Les images ci-dessous représentent les micrographies à différents agrandissements, on remarque que ce dépôt est dense, homogène et uniforme et recouvre la totalité de la surface du substrat. Le dépôt formé est de la forme de chou-fleur semblable à celui obtenu par Deepak P et al [2] sur un substrat d'acier inoxydable obtenu à partir d'un électrolyte de sulfate de cuivre à $0,1\text{M}$ et d'acide citrique à $0,1\text{M}$. La figure III.4 illustre le spectre d'analyse d'EDX correspondant au dépôt obtenu.

Rappelons que l'EDX est une analyse quantitative ce qui permet de faire des analyses élémentaires des dépôts, on remarque que le spectre montre la présence de Cu et O avec des proportions importantes et assez proches décrivent mettant en évidence la formation du cuivre et de ses oxydes. On remarque également l'apparition d'un pic correspondant à l'élément Al représentant le substrat et l'existence d'autres éléments considérés comme des impuretés tel que le carbone.

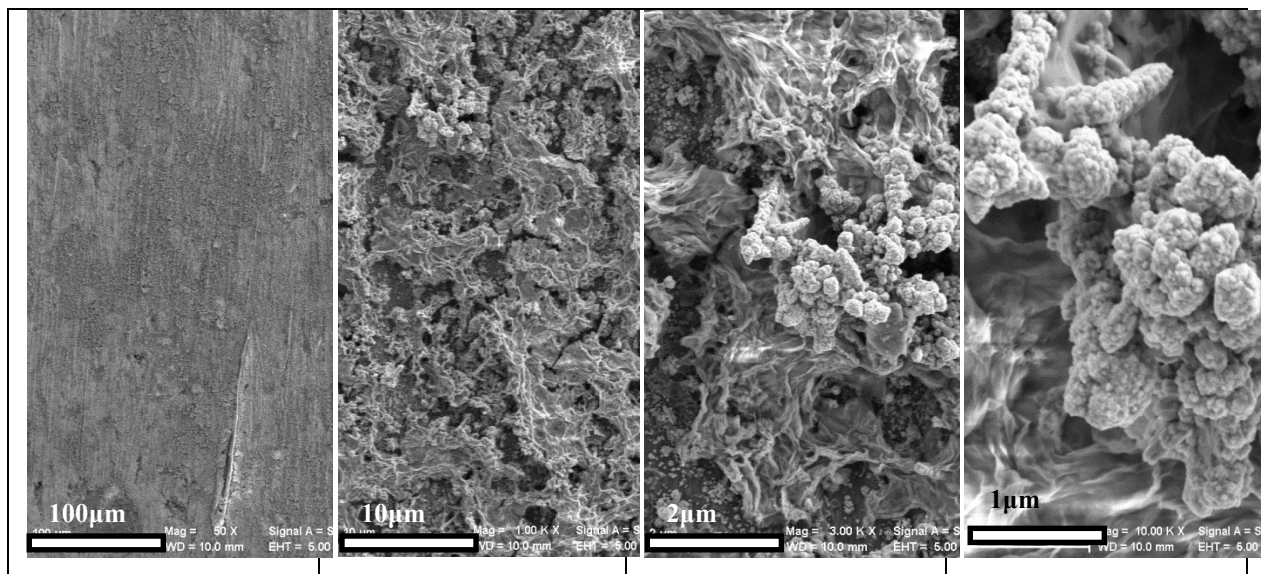


Figure III.3: Images MEB du dépôt obtenu par voltampérométrie sur le substrat d'aluminium dans une solution aqueuse $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02\text{M}$, $v_b = 8\text{mV/s}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$

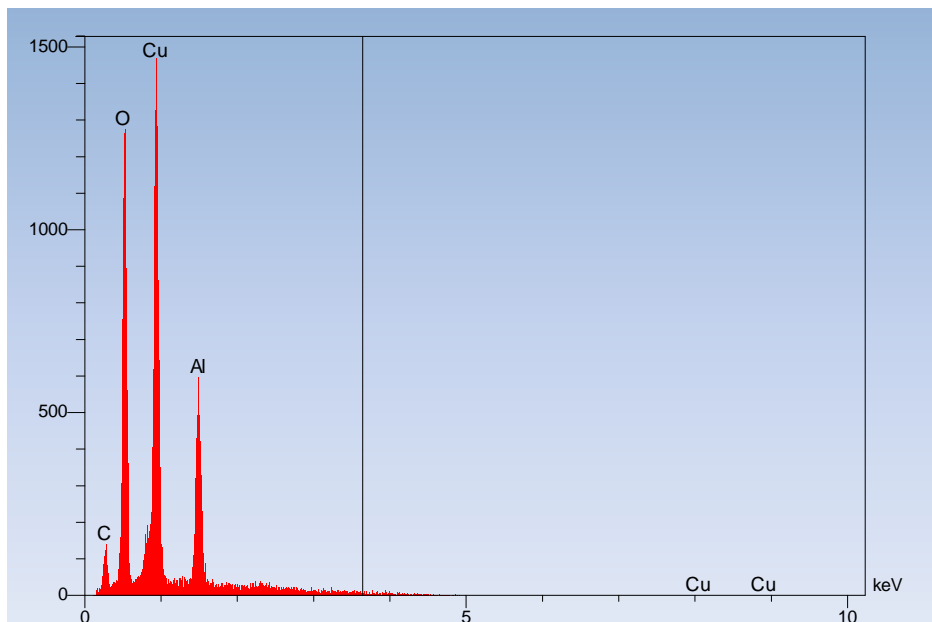


Figure III.4: Spectre EDX du dépôt obtenu par voltampérométrie sur le substrat d'aluminium dans une solution aqueuse à $[Cu^{2+}] = 0,02M$, $v_b = 8mV/s$, $T = 50^\circ C$, $pH = 6$

2. Caractérisation par DRX :

La figure III.5 montre le diffractogramme de dépôt de cuivre et de ses oxydes obtenus sur l'électrode d'aluminium par voltampérométrie cyclique dans les mêmes conditions que précédemment

L'analyse DRX montre l'existence des trois espèces à savoir, le Cu_2O , le CuO et le Cu , en accord avec l'analyse par voltampérométrie cyclique et l'EDX. En effet, on constate l'existence d'un pic correspondant à la formation de Cu_2O à $2\theta = 36,41$ correspond au plan (111) selon Xiaojiao Yu et al [5]. On constate également l'existence d'un pic correspondant à la formation de CuO à $2\theta = 58,31$ correspondant au plan 220 d'après Danfeng Qiu et al [6]. On peut également observer l'apparition de deux pics correspondant au cuivre à $2\theta = 43,29$ et à $2\theta = 50,43$. Les deux autres pic observés à $2\theta = 38,47$ et $2\theta = 44,74$ sont dûs au substrat Al.

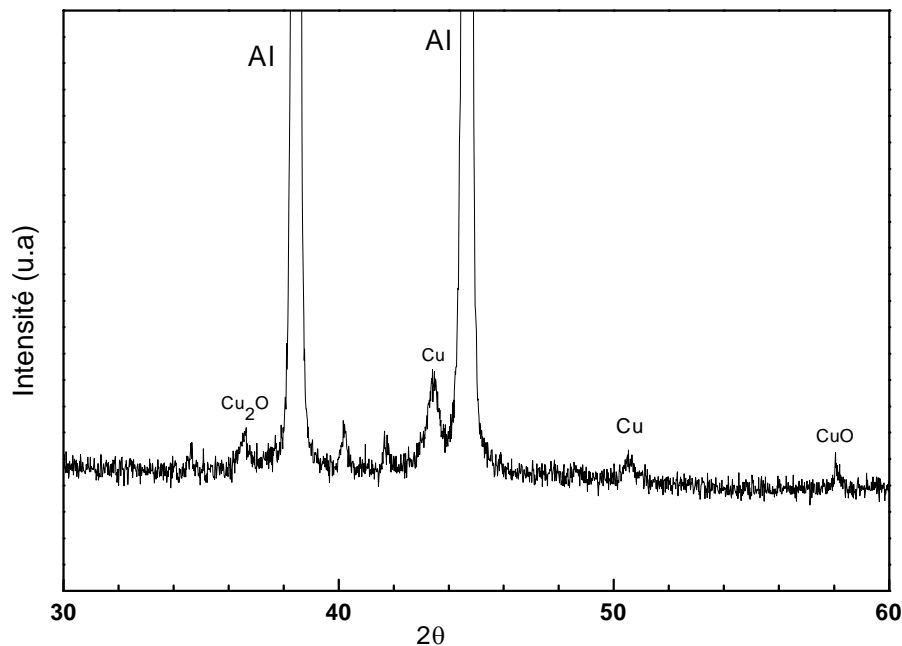


Figure III.5: Spectres DRX de dépôt de cuivre et ses oxydes sur le substrat d'aluminium obtenus par voltampérométrie une solution aqueuse à $[Cu^{2+}] = 0,02M$, $v_b = 8mV/s$, $T = 50^\circ C$, $pH = 6$

III.1.2. Caractérisation par chronoampérométrie de l'électrodéposition du cuivre et ses oxydes

Sur la figure (III.1), il est montré l'existence de trois pics caractéristiques attribués aux dépôts de deux oxydes de cuivre et du cuivre métallique. On impose ces valeurs de potentiel potentiels (-0,6; -0,8 et -1,1 V/ECS) et on suit la variation du courant en fonction du temps dans le but d'étudier le mécanisme de nucléation et d'identifier les éléments formés à chaque pic de la voltampérométrie.

La figure III.6 montre les courbes chronoampérométriques obtenus à (-0,6); (-0,8) et (-1,1) V/ECS, dans la solution contenant 0.1M d'acétate de sodium et 0.02M d'acétate de cuivre à la température de $50^\circ C$, $pH = 6$.

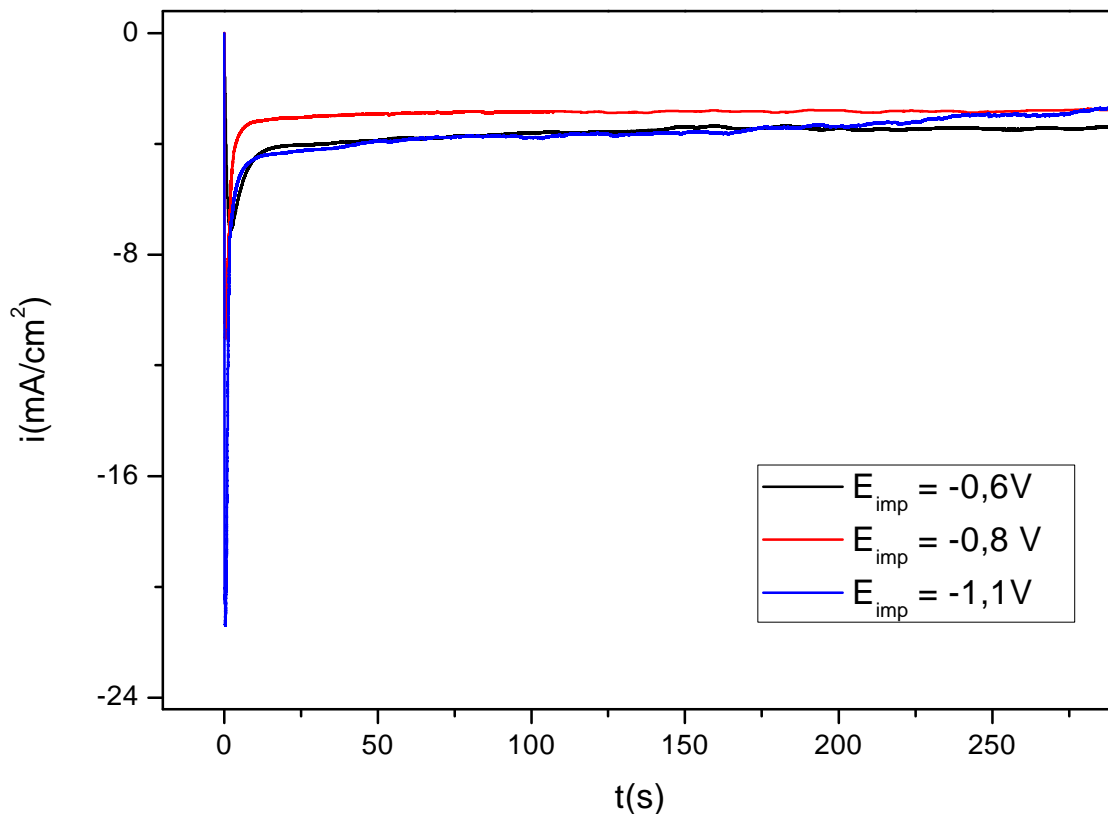


Figure III.6: Chronoampérogrammes à des E_{imp} différents du substrat d'aluminium dans une solution $[Cu^{2+}] = 0,02M$, $v_b = 8mV/s$, $T = 50^\circ C$, $pH = 6$

D'une manière générale, la même allure de variation est enregistrée pour les trois courbes et les valeurs typiques du courant sont très proches : une diminution brusque du courant pendant les premières secondes qui correspond à la charge de la double couche électrique ainsi que la formation des premiers germes suivie d'une augmentation rapide due à la croissance des germes de Cu ou de ses deux oxydes. Au cours de cette étape, le transport des espèces électroactives aux germes formés sur la surface se fait par des zones de diffusion développées autour de chaque germe. Ces germes grandissent et se regroupent avec des germes voisins localisés ce qui donne une augmentation maximale jusqu'au 20^{ème} seconde où il atteint la stabilité jusqu'à la fin ce qui signifie que la surface est recouverte et la diffusion impose un courant limite [7].

a. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse :**1. Analyse morphologique par MEB et analyse EDX****➤ $E_{\text{imposé}} = -0,6 \text{ V}$:**

La figure III.7 présente les photographies MEB à différents grossissements prises sur l'état de surface de dépôt sur l'aluminium après avoir imposé le potentiel de (-0,6 V/ECS). Aux forts grossissements, on peut observer que les dépôts obtenus sont sous forme d'îlots de particules.

La figure III.8 montre le spectre EDX du même dépôt. Sur le spectre EDX, on relève la présence de Cu et de O où les proportions de Cu sont plus importantes que l'oxygène. Ces quantités peuvent être caractéristiques de l'oxyde de cuivre (I) et la présence de Na provient d'acétate de sodium de l'électrolyte.

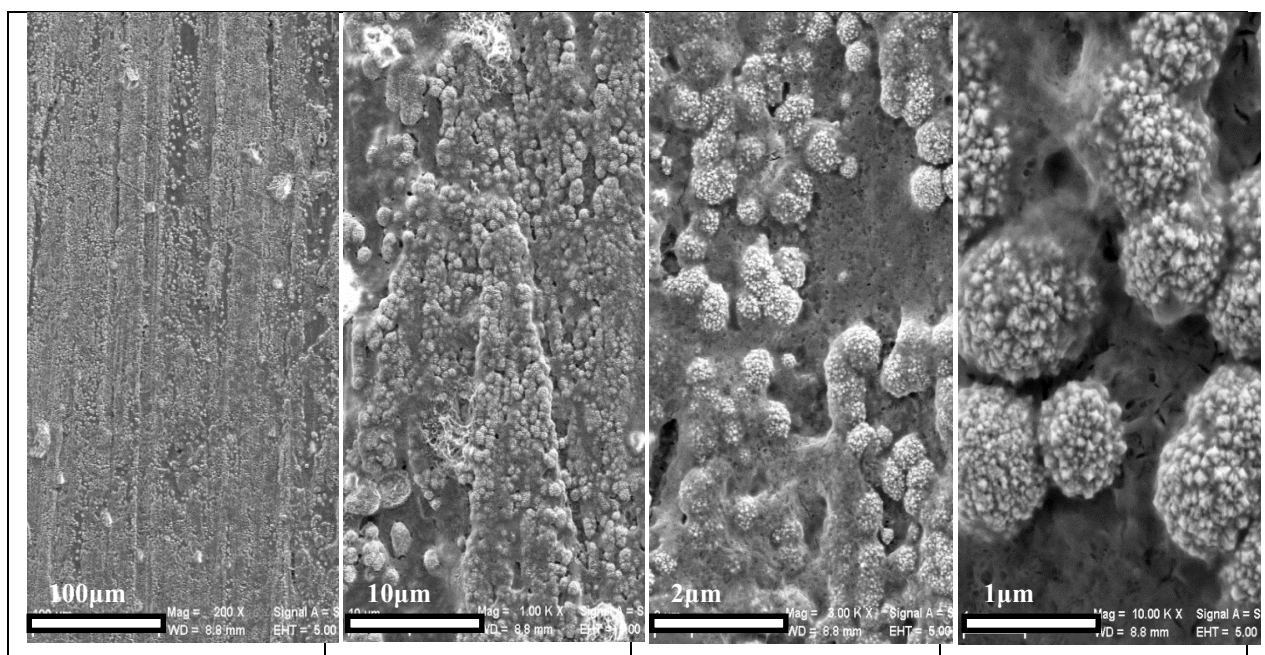


Figure III.7: Images MEB du dépôt obtenu à -0,6 V sur substrat d'aluminium dans une solution à $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02\text{M}$, $v_b = 8\text{mV/s}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$

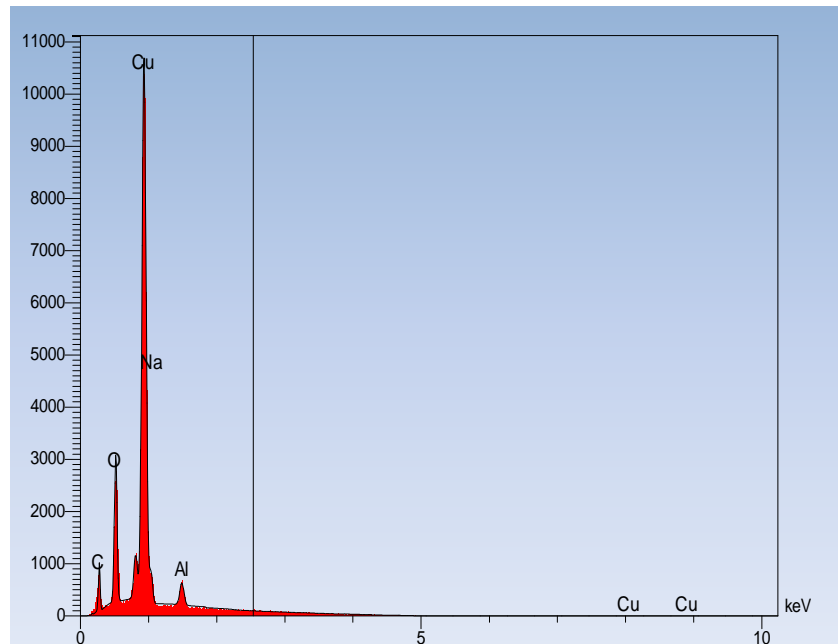


Figure III.8: Spectre EDX du dépôt obtenu à $E = -0,6 \text{ V}$ de substrat d'aluminium dans une solution à $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$, $v_b = 8 \text{ mV/s}$, $T = 50^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6$

➤ **$E_{\text{imposé}} = -0,8 \text{ V}$:**

La figure III.9: présente les images MEB du dépôt sur le substrat d'aluminium obtenu à un potentiel imposé de -0.8 V/ECS , On constate que le dépôt n'est pas uniforme et est formé de particules qui tendent à s'agglomérer pour former des amas en fleurs dispersés sur la surface du substrat. Cette dispersion du dépôt peut être due à l'activité de dégagement d'hydrogène à ce potentiel.

Le spectre EDX correspondant (figure III.10), montre la présence de Cu et O avec des proportions assez proches caractéristiques de l'oxyde de cuivre (II), la présence de Na est due à l'acétate de sodium et Mg, Si sont des impuretés qui peuvent être présentées dans la solution d'étude.

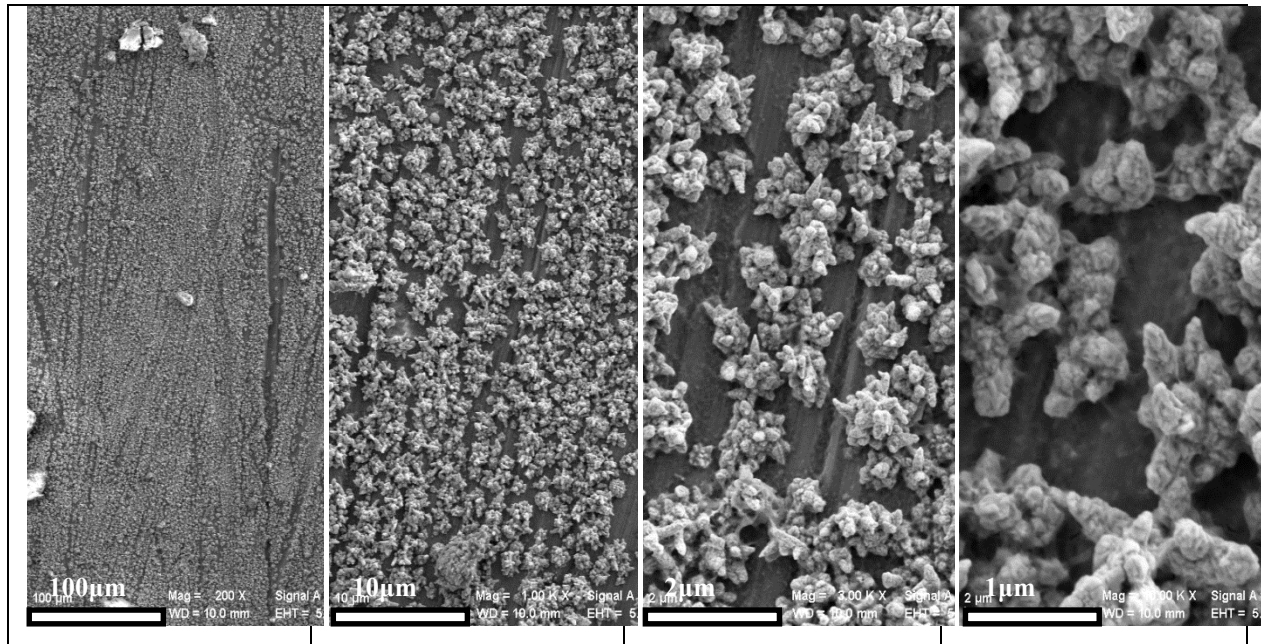


Figure III.9: Images MEB du dépôt obtenu à $E = -0.8$ V sur le substrat d'aluminium dans une solution à $[Cu^{2+}] = 0.02$ M, $v_b = 8$ mV/s, $T = 50^\circ$ C, $pH = 6$

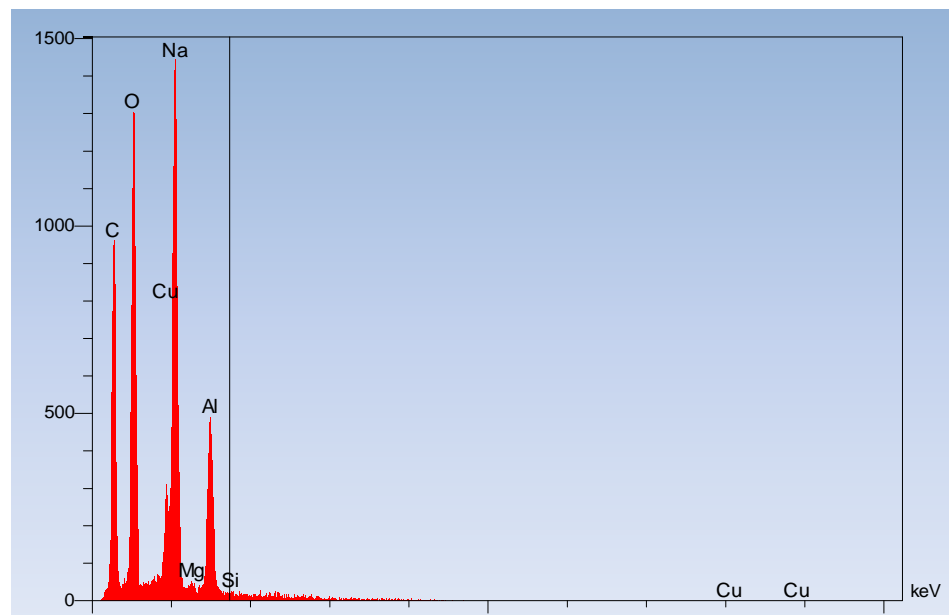


Figure III.10: Spectre EDX du dépôt obtenu à $E = -0.8$ V sur le substrat d'aluminium dans une solution à $[Cu^{2+}] = 0.02$ M, $v_b = 8$ mV/s, $T = 50^\circ$ C, $pH = 6$

2. Caractérisation par DRX :

Dans le but de confirmer les résultats obtenus par EDX concernant l'identification des pics obtenus par la voltampérométrie cyclique, on a procédé à l'analyse des échantillons obtenus par spectroscopie DRX et les résultats sont rapportés sur la figure III.11

Les trois spectres montrent l'apparition du cuivre à $2\theta = 50,43$ ainsi l'apparition des deux pics correspondent à la formation de Cu_2O localisé à $2\theta = 36,65^\circ$ et à $2\theta = 61,345^\circ$ (pour

$E_{\text{imp}} = -0,6\text{V}$) et un pic correspond à la formation de CuO à $2\theta = 36,191^\circ$ (pour $E_{\text{imp}} = -0,8\text{V}$)

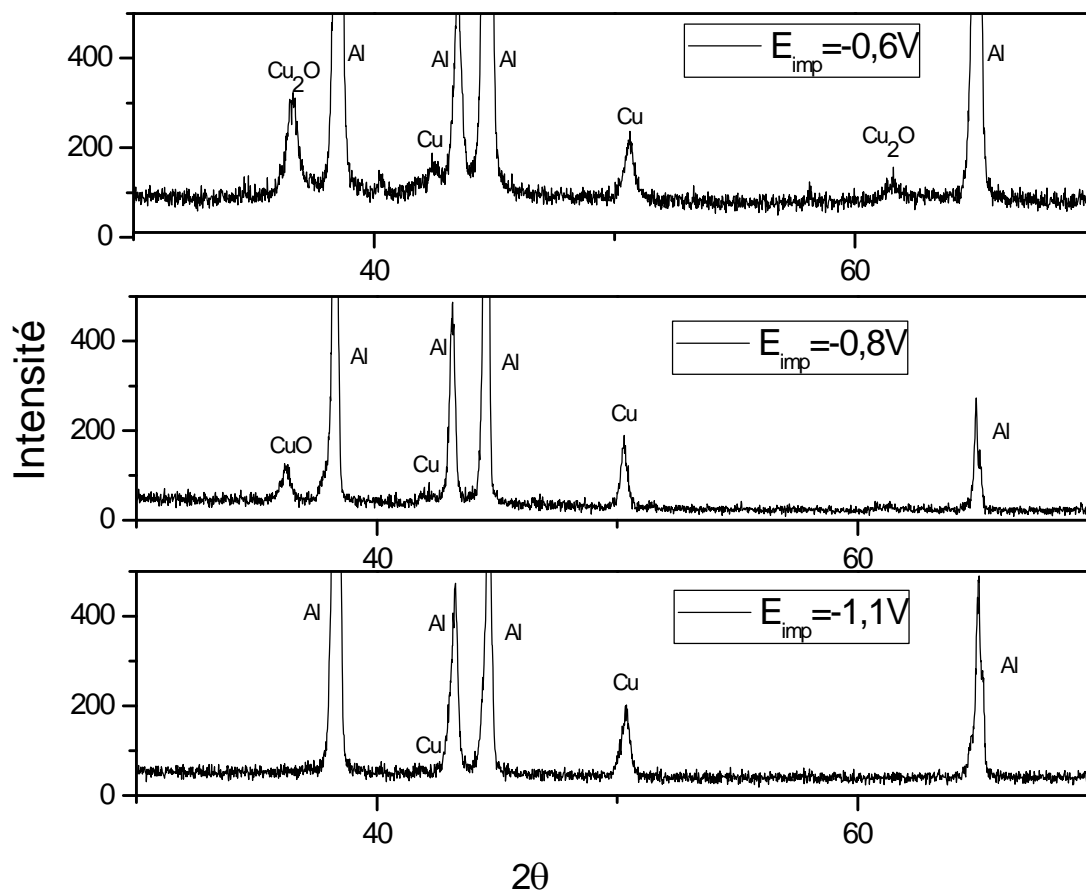


Figure III.11: Spectres DRX de dépôt de cuivre et ses oxydes sur le substrat d'aluminium obtenus par chronoampérométrie à différents E_{imp} avec $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02\text{M}$, $v_b = 8\text{mV/s}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$

Conclusion :

A la lumière des résultats obtenus par l'analyse EDX et DRX, on peut conclure que Cu_2O est électrodéposé à $-0,6$ V/ECS, alors que le CuO est obtenu à $-0,8$ V/ECS. Pour des potentiels plus cathodiques le cuivre métallique est obtenu, comme l'a illustré les dépôts obtenus par voltampérométrie jusqu'au potentiel de $-1,1$ V/ECS.

III.1.3. Effet de la température de l'électrolyte sur les dépôts:

Nous évaluons dans ce qui suit l'effet de la température sur l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes dans la solution contenant $0,1\text{M}$ d'acétate de sodium et $0,02\text{M}$ d'acétate de cuivre. Comme nous l'avons montré plus haut, c'est dans ces conditions que nous avons pu déposer simultanément les deux oxydes de cuivre (Cu_2O , CuO) et le cuivre métallique.

La figure III.12 illustre les courbes voltampérométriques obtenues dans l'intervalle de température entre 30 et 60°C , dans une solution de pH égal à 6 et avec une vitesse de balayage de 8 mV/s.

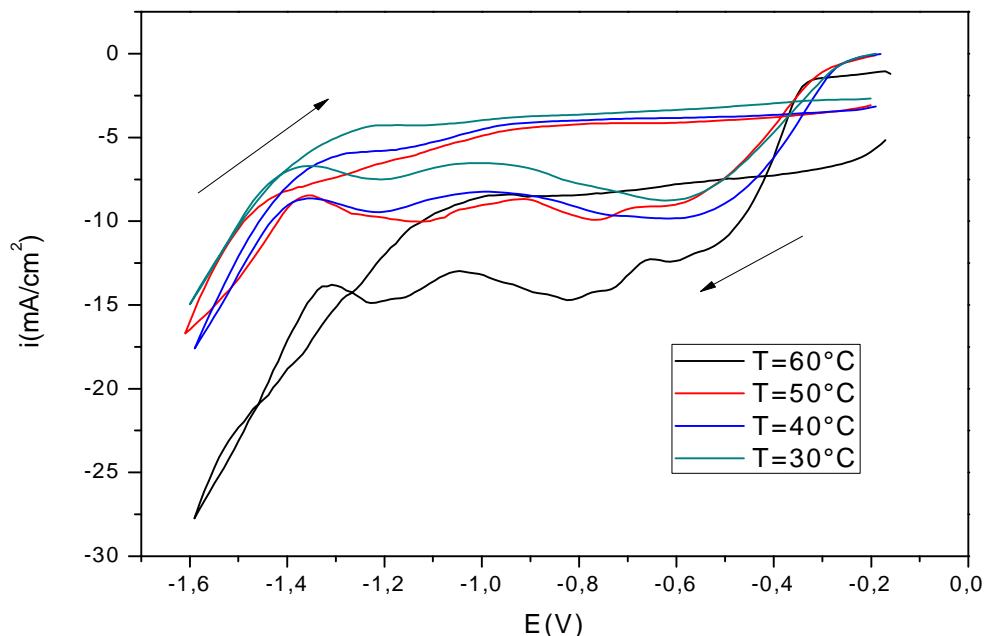


Figure III.12: Courbes voltampérométriques de l'électrode d'aluminium à différentes températures dans une cellule électrochimique contenant une solution aqueuse de $0,02\text{M}$ d'acétate de cuivre à avec $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$

On remarque que le courant de dépôt a légèrement augmenté et les pics sont légèrement décalés vers des valeurs moins cathodiques lorsque la température augmente. Un résultat similaire a été rapporté dans le cas de l'électrodeposition de Cu_2O sur des films d'oxydes de TiO_2 , par Yiwen Tang et al [8], ils ont montré que le taux de croissance présente également une dépendance significative avec la température et que l'épaisseur du film augmente avec la température pendant le temps de déposition. Ce phénomène peut être expliqué par l'activation du processus de réduction avec l'augmentation de la température. Par conséquent, la déposition des films minces d'oxydes à des températures plus élevées est préférée. Mais quand la température est encore plus forte (60°C) on observe des fluctuations sur la courbe voltampérométrique ce qui peut être expliqué à la fois par une dégradation du dépôt et aussi par un fort dégagement de l'hydrogène sur l'électrode.

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que nous avons mis en évidence l'effet bénéfique de la température sur la formation des dépôts d'oxydes de cuivre et du cuivre métallique mais il y'a un seuil où les dépôts deviennent friables à la suite d'un dégagement d'hydrogène, ce qui nous conduit à prendre la valeur de $T=50^\circ\text{C}$ comme valeur optimale.

III.1.4. Effet du pH de l'électrolyte sur les dépôts :

La figure III.13 montre la dépendance des courbes voltampérométriques avec le pH du bain de déposition. La concentration, la température et la vitesse de balayage sont fixés à 0,02M, 50°C et 8 mV/s respectivement. Nous avons choisi d'appliquer deux valeurs de pH de part et d'autre de la valeur utilisée ci-dessus (pH=6). Pour la valeur du pH égale à 5 (pH plus acide) on voit clairement l'existence d'un seul pic probablement attribuable à la déposition de Cu qui est déplacé dans le sens des potentiels anodiques à une valeur aux alentours de 0.7 V. En effet, ce résultat est similaire à celui obtenu par R.P. Wijesundera et al [1] qui ont indiqué que le bain de pH acide favorise la déposition de Cu que de la déposition des oxydes. La disparition des pics correspondant aux oxydes de cuivre soit le CuO et le Cu_2O est également observée dans le cas du pH=7.

Donc ici aussi, il est mis clairement en évidence que l'ajustement du pH peut nous orienter sur le choix des produits déposés (à pH 6 il y'a à la fois dépôt d'oxydes de cuivre et de cuivre métallique, tandis que aux pH supérieures ou inférieures à cette valeur, le dépôt du cuivre métallique semble être favorisé.

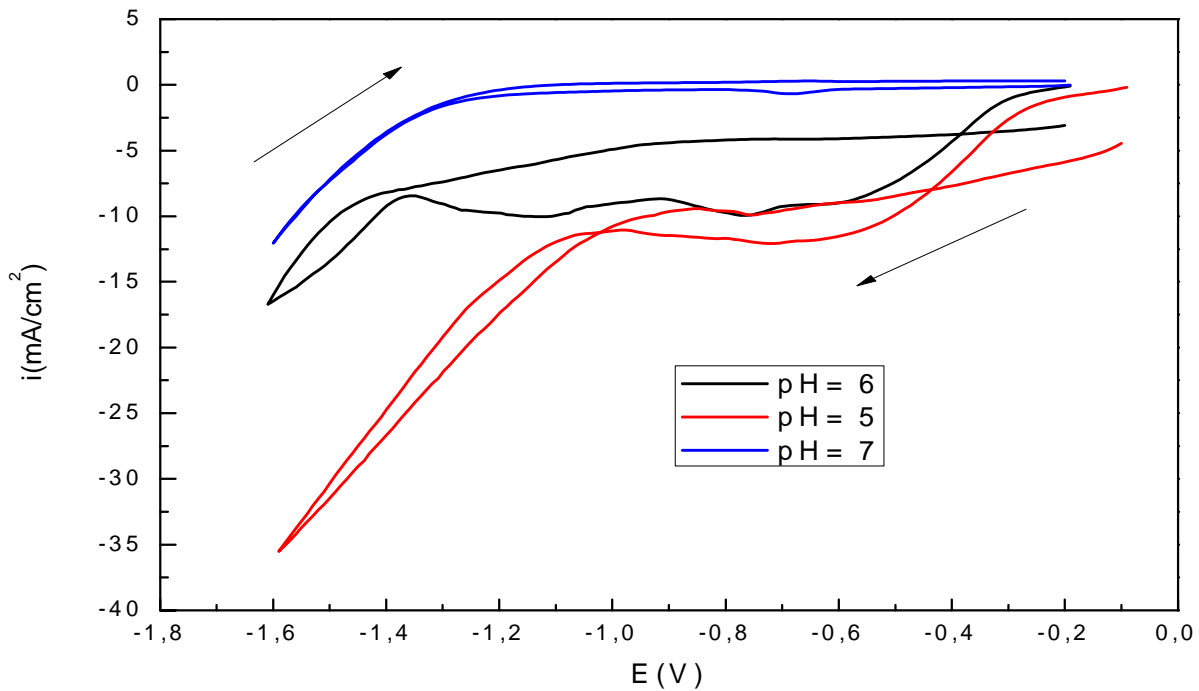


Figure III.13: Courbes voltampérométriques de la solution aqueuse à 0.02M d'acétate de cuivre aux différents pH avec $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$

III.1.5. Effet de la vitesse du balayage sur les dépôts:

L'effet de la vitesse de balayage sur la réponse électrochimique du substrat d'aluminium immergé dans l'électrolyte de 0,02 M d'acétate de cuivre, à $T = 50^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6$ est investi par les courbes voltampérométriques montrées dans la figure III.14. En augmentant la vitesse de balayage de 4 à 20 mV/s , on remarque que les pics de formations de cuivre et de ses oxydes sont légèrement décalés vers le sens cathodiques à l'exception de la vitesse de balayage de 4 mV/s où on observe que les pics de formation de CuO et de Cu sont très proches. Les vitesses ont un effet direct sur la formation des dépôts dans la mesure où la diminution de la vitesse de balayage n'offre pas suffisamment du temps pour la formation séparés des éléments formés et par conséquent des pics sont plus proches [10,11].

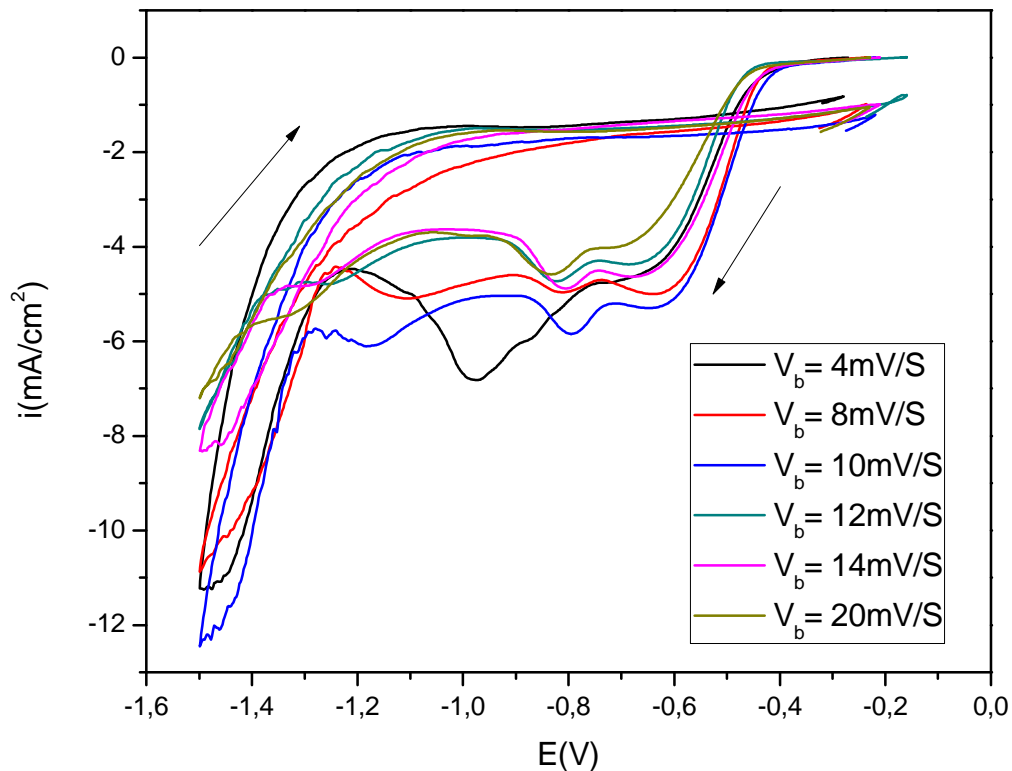


Figure III.14: Courbes voltampérométriques de l'électrode d'aluminium à différentes vitesses de balayage dans une cellule électrochimique contenant une solution aqueuse 0.02M d'acétate de cuivre avec T=50°C, pH=6

On peut conclure que la vitesse de balayage idéale pour ce dépôt est celle de $V_b = 8$ mV/s où on peut remarquer l'apparition des trois pics sur le voltampérogramme et un dépôt qui s'adhère bien sur le substrat d'aluminium.

III.1.6. Effet du traitement de la surface du substrat sur les dépôts:

La figure III.15 montre l'effet du traitement du substrat d'aluminium sur l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes dans la solution contenant 0,1M d'acétate de sodium et 0,02M d'acétate de cuivre à la température de 50°C, pH= 6 et à la vitesse de balayage de 8 mV/s.

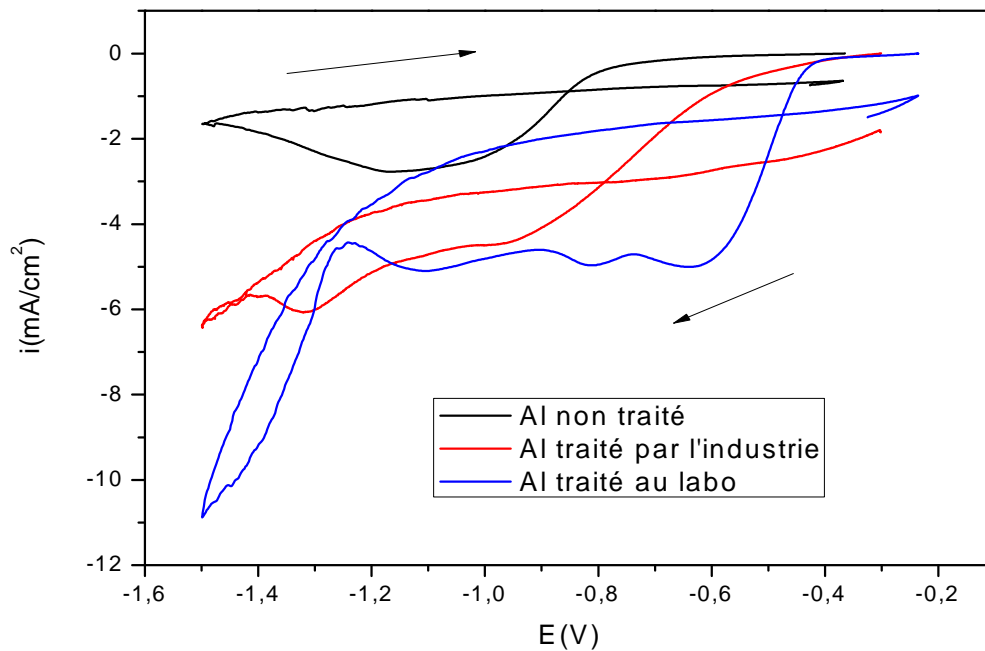


Figure III.15: Courbes voltampérométriques obtenues dans la solution aqueuse de 0,02M d'acétate de cuivre avec différents substrats avec $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$

Le substrat d'aluminium traité au laboratoire a subi un traitement mécanique par polissage avec papier abrasif, de différents grades, suivi d'un traitement chimique obtenu en émergeant le substrat d'aluminium dans une solution d'éthanol sous effet d'ultrason pendant quelques minutes. Ce traitement permet de rendre la surface du substrat plus active et permettre aux espèces chimiques de se déposer sur les sites actifs ainsi créés.

Le substrat traité par l'industrie est recouvert d'un film mince pour le protéger contre la corrosion. A titre de comparaison, la même étude est conduite sur un substrat d'aluminium non traité.

Nous constatons que la nature du substrat a un effet direct sur la nature des produits formés. En effet lorsque le substrat d'aluminium subi le traitement mécanique au laboratoire décrit plus haut, nous pouvons observer l'apparition de 3 pics cathodiques distincts bien définis aux potentiels de -0,6, -0,8 et -1,1V/ECS, attribuables à la formation de Cu_2O , CuO et Cu respectivement. Lorsque l'aluminium est utilisé sans traitement préalable nous remarquons l'existence d'une vague cathodique dans la gamme de potentiel entre -0,8 et -1,1 V,

probablement attribuable au dépôt du cuivre métallique. Dans le cas du cuivre traité par l'industrie nous remarquons l'existence de deux pics aux alentours de -0.95 V et -1.3 V qui pourraient être dus au dépôt du cuivre métallique ou encore au déplacement des potentiels de dépôts des deux oxydes vers des valeurs cathodiques. Si cette hypothèse est justifiée, il est à conclure que sur le substrat traité industriellement, il faut beaucoup plus d'énergie, comparativement au substrat traité au laboratoire, pour arriver à déposer les espèces recherchées ; d'où le choix du traitement dit «au laboratoire» qui est le plus efficace pour ce genre de dépôts.

a. Analyse morphologique des dépôts de substrat d'aluminium non traité par MEB et analyse EDX :

La figure III.16 présente les images MEB et la morphologie des dépôts obtenus sur le substrat d'aluminium non traité dans une solution à $0,02\text{M}$ d'acétate de cuivre, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$ et $V_b = 8\text{ mV/s}$. On voit clairement que le dépôt élaboré sur le substrat non traité diffère de celui obtenu quand l'aluminium est traité mécaniquement. On constate que le dépôt montre une homogénéité et il recouvre toute la surface de l'électrode. La morphologie de ce dernier se présente sous forme d'un sapin et d'autres formes indéfinies

Des analyses élémentaires de la composition des films élaborés sont réalisées par l'EDX (figure III.17). Le spectre confirme clairement que la surface du film est composée majoritairement par l'élément Cu ainsi que d'autres impuretés telles que C..

La présence de O et Na peut être expliqué par leurs existence dans les produits réactifs d'acétate de sodium et l'acétate de cuivre. L'oxygène détecté par l'EDX ne peut pas être celui de l'oxyde car dans la courbe $i = f(E)$, le potentiel du pic se trouve dans la zone de formation de cuivre métallique ($E \approx -1,1\text{ V/ESC}$)

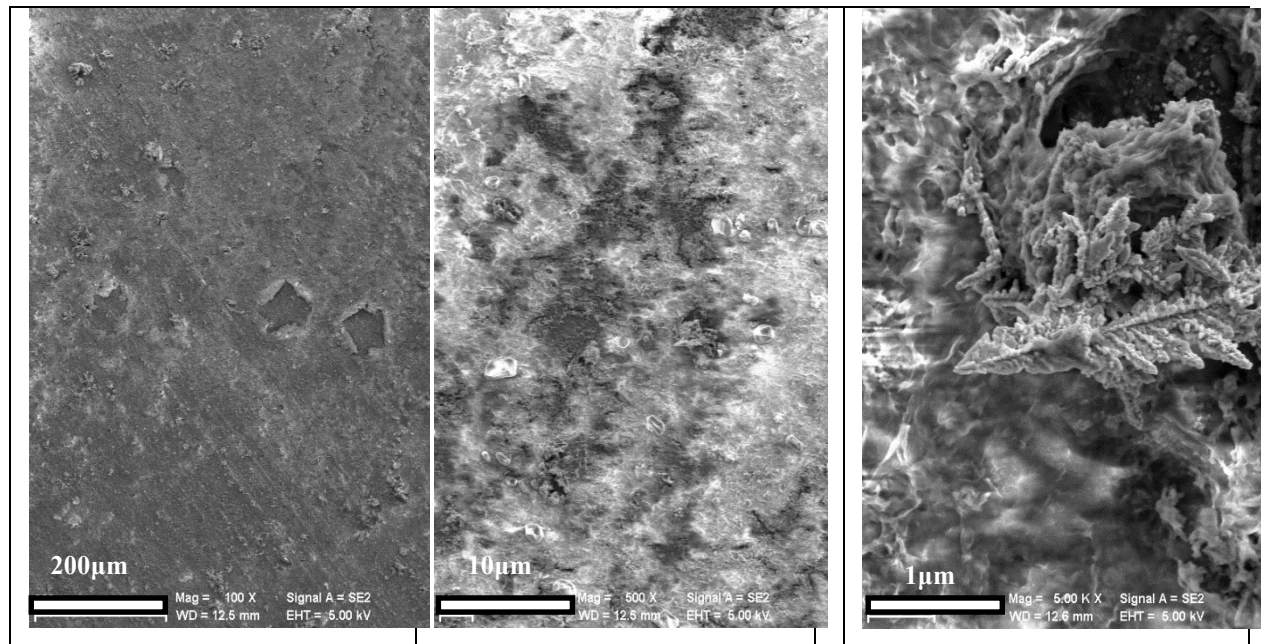


Figure III.16: Images MEB de dépôt de cuivre et de ses oxydes sur le substrat d'aluminium non traité $[Cu^{2+}] = 0,02M$, $v_b = 8mV/s$, $T = 50^\circ C$, $pH = 6$

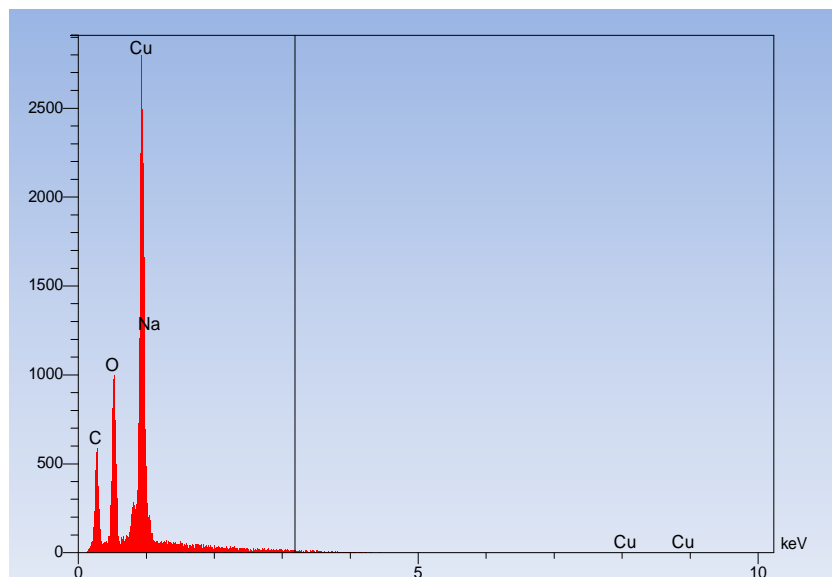


Figure III.17: Spectre EDX de dépôt de cuivre sur le substrat d'aluminium non traité avec $[Cu^{2+}] = 0,02M$, $v_b = 8mV/s$, $T = 50^\circ C$, $pH = 6$

III.1.7. Effet du potentiel de retour sur les dépôts obtenus:

L'allure des Voltampérogrammes obtenus en fonction de la valeur du potentiel de retour différent pour la solution à la concentration de 0.02 M, température de 50°C, vitesse de balayage de 8mV/s et pH=6 sont schématisés à la figure III.18.

Dans le but de déterminer le comportement d'électrodéposition et la possibilité de déposer d'autres espèces chimiques à au-delà de -1,1 V/ECS, on a fait varier le potentiel de retour de -1.1V à -2.5V/ECS. On remarque que les pics existent toujours pour les différentes valeurs de potentiel retour mais plus on s'éloigne de l'équilibre, plus les pics se déplacent 'légèrement' vers potentiels cathodiques.

Au delà de la valeur de potentiel de retour de -1,6V, le système électrochimique favorise l'électrodéposition de cuivre métalliques au dépens des oxydes de cuivre. Ceci nous amène à dire qu'il ne faut pas dépasser la valeur de $E_{\text{retour}} = -1,6\text{V/ECS}$ pour obtenir les oxydes recherchés.

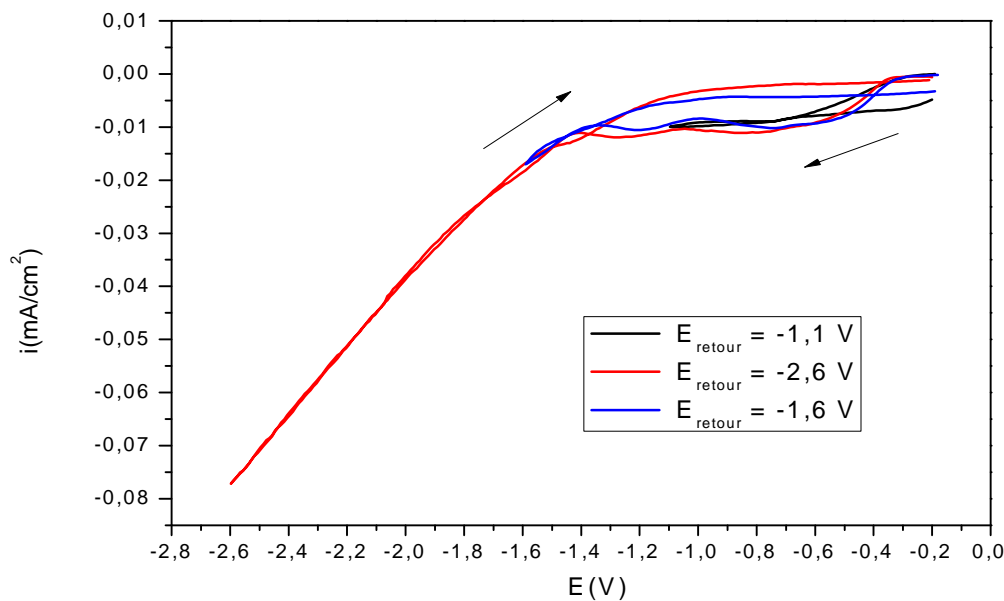


Figure III.18: Courbes voltampérométriques de la solution aqueuse de 0,02M d'acétate de cuivre avec différents potentiels de retour avec $v_b=8\text{mV/s}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$ et substrat d'aluminium traité au laboratoire

III.1.8. Caractérisation par chronopotentiométrie de l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes :

Les chronopotentiogrammes obtenus à partir de la solution 2.10^{-2} M de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, à 50°C et $\text{pH} = 6$ sur le substrat de Al traité au labo à différents I_{imp} sont représentés sur la figure III.19. On constate que le potentiel du premier plateau sur les courbes chronopotentiométriques est décalé dans le sens des potentiels négatifs avec l'augmentation de l'intensité du courant.

On remarque que pour les faibles intensités de $E(\text{V})$ courant, la valeur du potentiel varie entre $-0,6$ et $-1,5$ V. La courbe à $I = -5$ mA présente deux vagues à $-1,2$ et à $-1,5$ V/ECS qui devraient être associées à la formation des oxydes de cuivre, par la suite le potentiel de l'électrode tend à atteindre une valeur limite correspondant au dépôt de métal de cuivre métallique [11].

Au vu de l'allure des chronopotentiostatiques et aux valeurs assez fortes de $E(\text{V})$, il n'y a pas la présence de vagues, ce qui nous mène à conclure qu'aux fortes densités de courant l'électrodéposition du cuivre métallique est favorisée au dépens des oxydes Cu_2O et CuO .

Il aussi à noter les fortes fluctuations enregistrées aux courants imposés importants, ceci est dû au dégagement d'hydrogène.

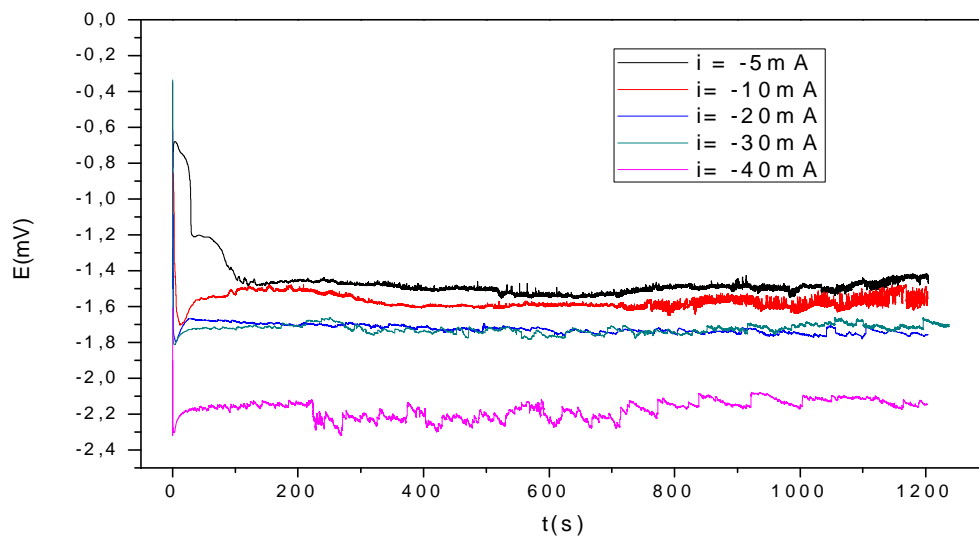


Figure III.19: Chronopotentiogrammes à différents I_{imp} et à 50°C , de la solution de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ à 0.02M , $\text{pH} 6$

III.1.9. Caractérisation par chronpotentiométrie impulsionnelle de l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes :

La figure III.20 présente des exemples de transitoire $I(t)$ obtenus en régime pulsé dans la solution de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ à 0.02M, $\text{pH} = 6$, $T = 50^\circ\text{C}$ avec $I_p = -100$ mA avec variation des valeurs de t_{on} , t_{off} et n (le dépôt n'apparaît qu'à $t_{\text{on}} = 20$ ms et $t_{\text{off}} = 80$ ms et il est stable pour $n = 1800$). A un faible t_{on} , il est possible d'imposer une forte valeur de I_p , ce qui aurait pour effet d'affiner la morphologie de surface et la taille de grain. De même, il semble que le t_{off} ait une influence sur la morphologie des dépôts et en particulier la croissance des grains (morphologie plus grossière).

Nous pouvons constater que le potentiel est stable pendant le t_{on} mais que celui-ci est en constante augmentation pendant le t_{off} . Cette évolution peut s'expliquer par une modification de la capacité de double couche pendant le réapprovisionnement en espèces électroactives.

Le segment anodique de charge n'est pas symétrique à la décharge cathodique correspondante ce qui indique par conséquent le comportement pseudo-capacitif de dépôt formé [2].

Les courbes affichent deux types de propriétés: une variation quasi linéaire de la dépendance temporelle du potentiel indique que la charge se transfère de façon continue et constante entre l'interface de l'électrode et de l'électrolyte, et la petite partie d'arc indique un comportement typique de pseudocapacité qui résulte des réactions de réduction du cuivre ou ses oxydes et l'électrolyte [12].

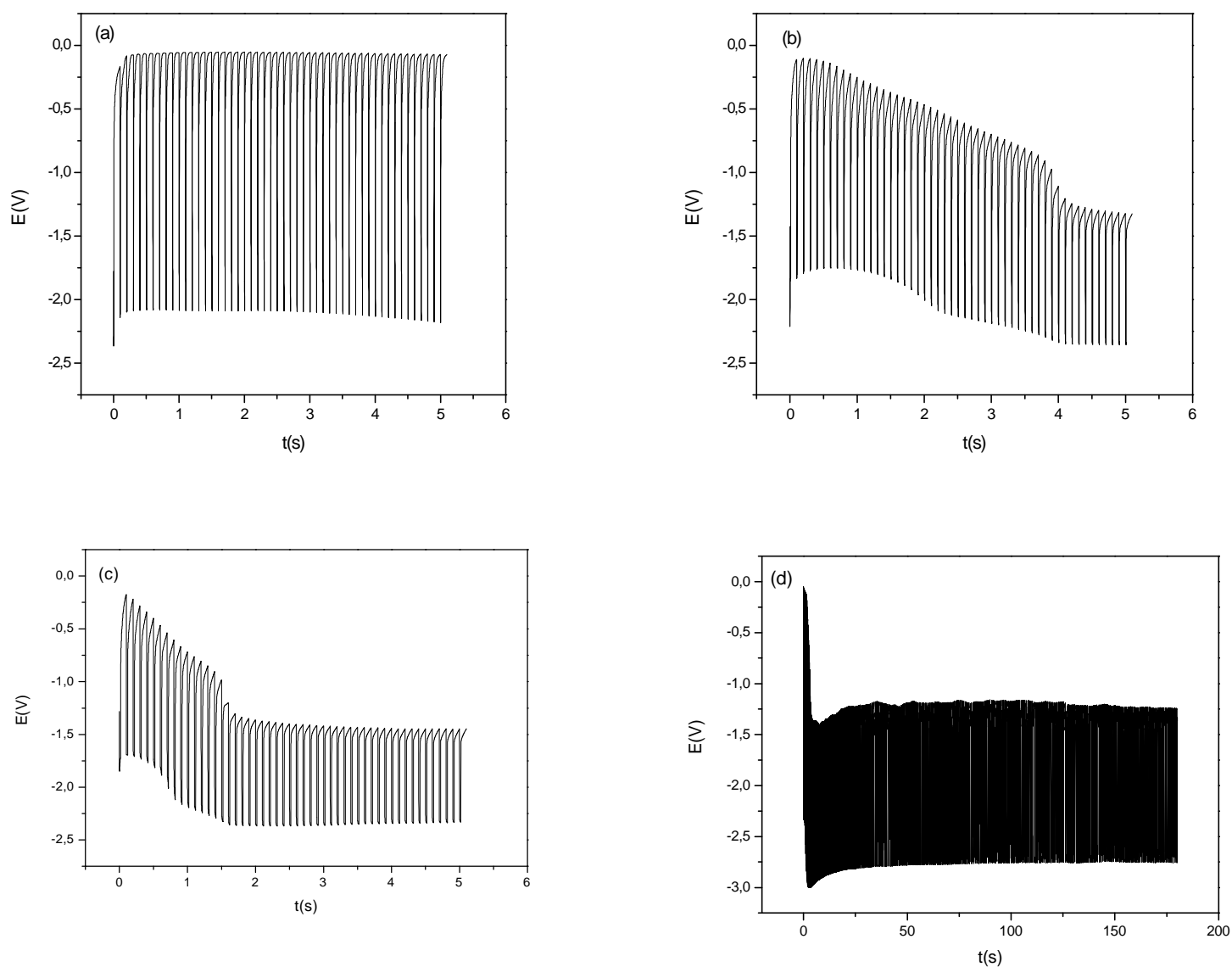


Figure III.20 Chronopotentiogrammes impulsionnels dans une solution $[Cu^{2+}] = 0.02M$,

pH = 6, $T = 50^{\circ}C$: (a): $I_p = -100$ mA, $t_{on} = 5$ mS, $t_{off} = 95$ ms, $n = 50$ implulsion

(b): $I_p = -100$ mA, $t_{on} = 10$ mS, $t_{off} = 90$ ms, $n = 50$ implulsion

(c): $I_p = -100$ mA, $t_{on} = 20$ mS, $t_{off} = 80$ ms, $n = 50$ implulsion

(d): $I_p = -100$ mA, $t_{on} = 20$ mS, $t_{off} = 80$ ms, $n = 1800$ implulsion

III.1.10. tests d'oxydations préliminaires (en terme de protection contre la corrosion):

Dans le but d'étudier le comportement du dépôt élaboré (dans les conditions de $[\text{Cu}^{2+}] = 0.02\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $T = 50^\circ\text{C}$ et $v_b = 8\text{mV/s}$) vis-à-vis d'une réaction d'oxydation (donc en terme de protection contre la corrosion), on a testé différents milieux à savoir KOH à 1M, méthanol à 1M et Na_2SO_4 à 1M à la température ambiante. Le balayage est initié à partir du potentiel d'abandon vers des valeurs anodiques.

➤ Oxydation dans une solution de KOH à 1M, pH = 12:

Le comportement voltampérométrique des électrodes de Al recouvertes de Cu_2O , CuO ou Cu élaboré à partir de la solution 2.10^{-2}M de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, $\text{pH} = 6$, $T = 50^\circ\text{C}$ et $v_b = 8\text{mV/s}$ est étudié par voltampérométrie cyclique en milieu KOH 1 M (figure III.21). Nous remarquons que l'allure des deux courbes est semblable néanmoins on constate que le courant obtenu sur la courbe correspondant au dépôt de Cu_2O , CuO ou Cu diminue considérablement comparé au substrat nu, ce qui indique que le dépôt formé est résistant à la corrosion de Al en milieu KOH.

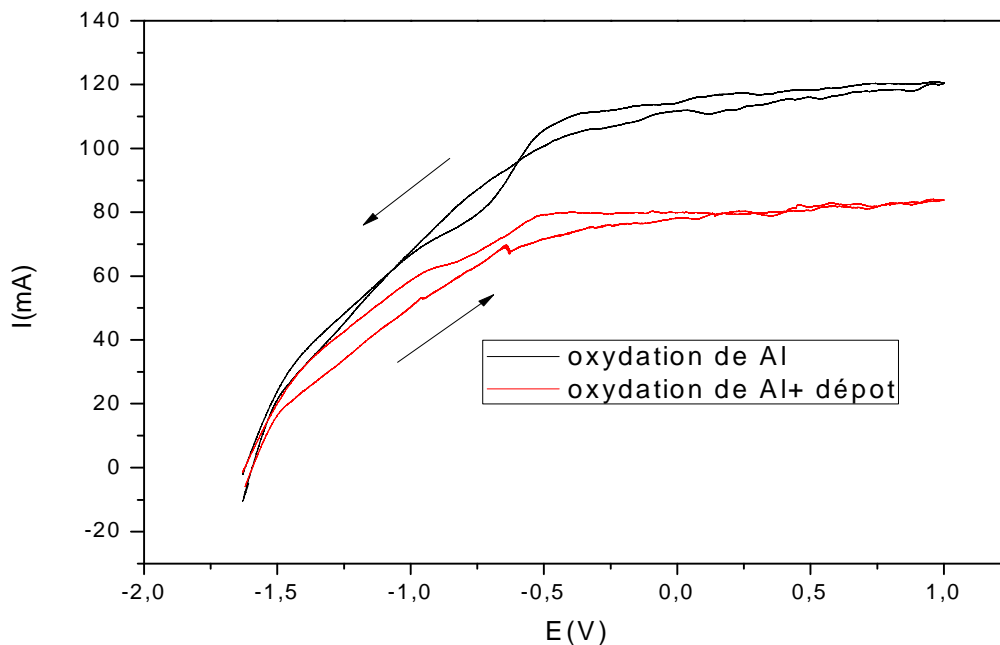


Figure III.21: Voltampérogramme d'oxydation du dépôt obtenu à partir de la solution $[\text{Cu}^{2+}] = 0.02\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $T = 50^\circ\text{C}$ et $v_b = 8\text{mV/s}$ par KOH à 1M

➤ **Oxydation dans une solution de méthanol 1M, pH = 5:**

Le comportement voltampérométrique des électrodes de Al recouvertes de Cu_2O , CuO ou Cu élaboré à partir de la solution $[\text{Cu}^{2+}] = 0.02\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $T = 50^\circ\text{C}$ et $v_b = 8\text{mV/s}$ est étudié par voltampérométrie cyclique en milieu contenant du méthanol 1 M (figure III.22). Nous remarquons que l'allure des deux courbes est semblable néanmoins on constate que le courant obtenu sur la courbe correspondant au dépôt de Cu_2O , CuO et Cu diminue comparée à celle du substrat nu, ce qui indique que la réaction d'oxydation du méthanol est inhibée sur la surface de Al modifiée par l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes.

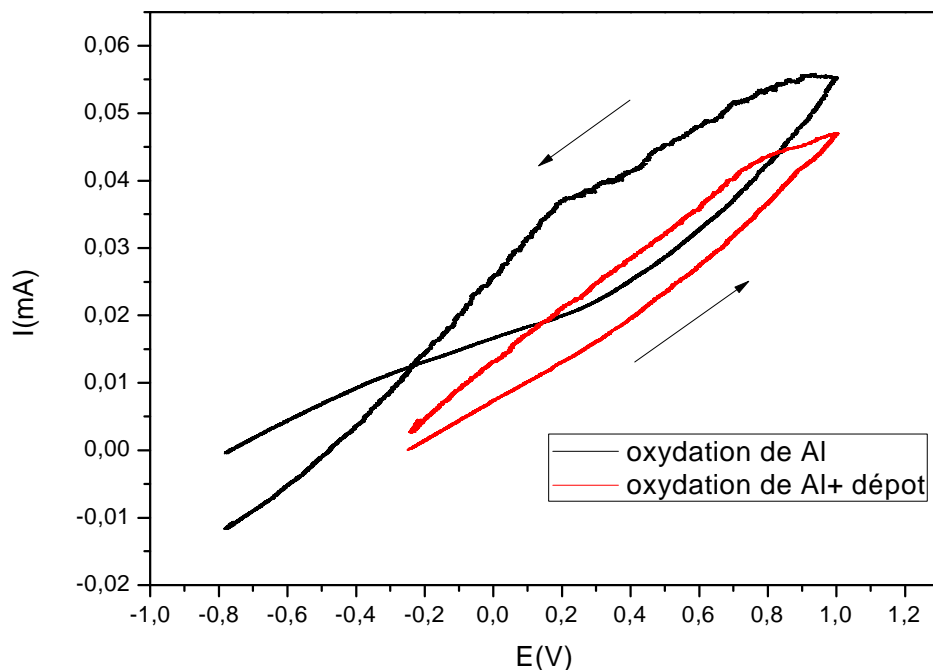


Figure III.22: Voltampérogramme dans le méthanol 1M de l'oxydation du dépôt obtenu à partir de la solution $[\text{Cu}^{2+}] = 0.02\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $T = 50^\circ\text{C}$ et $v_b = 8\text{mV/s}$

➤ **Oxydation dans une solution de Na_2SO_4 1M, pH = 5:**

Le comportement voltampérométrique des électrodes de Al recouvertes du dépôt élaboré à partir de la solution $[\text{Cu}^{2+}] = 0.02\text{M}$, pH = 6, $T = 50^\circ\text{C}$ et $v_b = 8\text{mV/s}$ est étudié par voltampérométrie cyclique en milieu contenant du Na_2SO_4 à 1M (figure III.23). Nous remarquons que l'allure des deux courbes est semblable avec la présence d'un pic d'oxydation aigu aux environs de 0,1 V. Ceci peut être expliqué par une corrosion par pique. En effet la susceptibilité de l'aluminium à la corrosion par pique est rapportée par certains auteurs [13-15].

Cependant la hauteur du pic est plus importante sur la courbe correspondant au dépôt de Cu_2O , CuO et Cu , ce qui indique le dépôt est moins résistant à l'attaque des ions sulfate que l'aluminium pur. Cependant on remarque que le courant obtenu après passivation est plus faible sur le substrat d'aluminium recouvert par le cuivre et ses oxydes

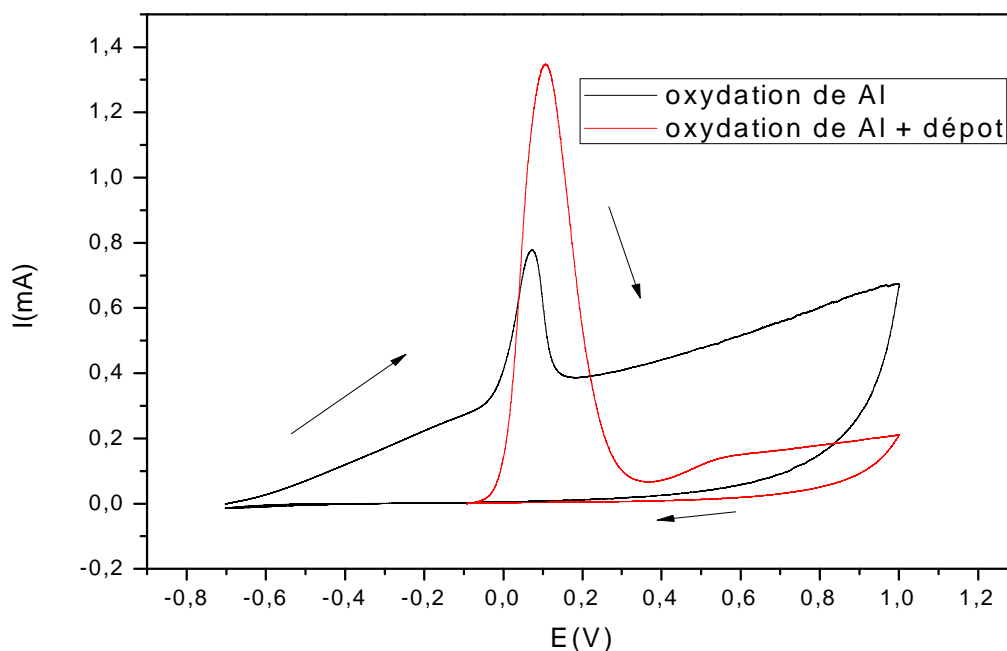


Figure III.23: Voltampérogramme d'oxydation du dépôt obtenu à partir de la solution $[\text{Cu}^{2+}] = 0.02\text{M}$, pH = 6, $T = 50^\circ\text{C}$ et $v_b = 8\text{mV/s}$ par Na_2SO_4 à 1M

Références bibliographiques :

- [1]: R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala « **Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films** » Thin Solid Films 500 (2006) 241–246
- [2]: Deepak P. Dubal, Girish S. Gund, Chandrakant D. Lokhande, Rudolf Holze « **CuO cauliflowers for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition** » Materials Research Bulletin 48 (2013) 923–928
- [3]: F. Bayansal, H.A. Çetinkara, S. Kahraman, H.M. Çakmak, H.S. Güder « **Nano-structured CuO films prepared by simple solution methods: Plate-like, needle-like and network-like architectures** » Ceramics International 38 (2012) 1859–1866
- [4]: C. Christophe « **Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies ‘silicium et polymères’ pour étude de stress oxydant. Application à la biochimie cutanée** » thèse de doctorat, université de Toulouse, France, 2010
- [5]: X. Yu, X. Li, G. Zheng, Y. Wei, A. Zhang, B. Yao « **Preparation and properties of KCl-doped Cu₂O thin film by electrodeposition** » Applied Surface Science 270 (2013) 340–345
- [6]: D. Qiu, B. Zhao, Z. Lin, L. Pu, L. Pan, Y. Shi « **In situ growth of CuO nanoparticles on graphene matrix as anode material for lithium-ion batteries** » Materials Letters 105 (2013) 242–245
- [7]: G.Y. ying, Z.Q. hua, Y.T. .zu, L. Wei, Z. Du-chao « **Lead electrodeposition from alkaline solutions containing xylitol** » The Transactions of Nonferrous Metals Society of China 21(2011) 1407-1413
- [8]: Y. Tang*, Z. Chen, Z. Jia, L. Zhang, J. Li « **Electrodeposition and characterization of nanocrystalline cuprous oxide thin films on TiO₂ films** » Materials Letters 59 (2005) 434–438
- [9]: M.S. Hassan, T. Amna, O-B. Yang, M.H. El-Newehy, S.S. Al-Deyab, M.S. Khil « **Smart copper oxide nanocrystals: Synthesis, characterization, electrochemical and potent antibacterial activity** » Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 97 (2012) 201–206

[10]: J.L. Yin, J.Y. Park « **Electrochemical investigation of copper/nickel oxide composites for supercapacitor applications** » hydrogen energy 39 (2014) 16562-16568.

[11]: Z. Chen, M.L. Zhang, W. Han, Z.Y. Hou, Y.D. Yan “**Electrodeposition of Li and electrochemical formation of Mg–Li alloys from the eutectic LiCl–KCl**” Alloys and Compounds 464 (2008) 174–178

[12]: J.L. Yin et al J.L. Yin, J.Y. Park « **Electrochemical investigation of copper/nickel oxide composites for supercapacitor applications** » hydrogen energy 39 (2014) 16562-16568

[13]: J. Bhandari, F. Khan, R. Abbassi, V. Garaniya, R. Ojeda « **Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures-A technical review**” Loss Prevention in the Process Industries 37 (2015) 39-62

[14]: , Y. Wang, G. Cheng, W. Wu, Q. Qiao, Y. Li, X. Li “**Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions** » Applied Surface Science 349(2015) 746–756

[15] : S. Sharifi-Asl, F. Mao, P. Lu, B. Kursten, D. D. Macdonald “**Exploration of the effect of chloride ion concentration and temperature on pitting corrosion of carbon steel in saturated Ca(OH)₂ solution**” Corrosion Science 98 (2015) 708–715



Partie II

*Electrodéposition du cuivre ou
ses oxydes dans un milieu de
liquide ionique*

III.2. Electrodeposition du cuivre ou ses oxydes dans le milieu de liquide ionique :

La plupart des réactions chimiques effectuées dans le laboratoire ou dans l'industrie ont lieu en solution. Cela signifie que le choix d'un solvant convenable, approprié pour la réaction étudiée, est, entre d'autres paramètres de réaction, d'une importance primordiale. L'utilisation des liquides ioniques comme solvants de réaction chimique est en plein essor ces dernières décennies et cela grâce à la stabilité chimique et électrolytique qu'offrent ces milieux.

Dans cette deuxième partie, la préparation et la caractérisation des dépôts du cuivre ou de ses oxydes par électrodeposition dans les différents liquides ioniques sont décrites. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles de milieu aqueux ($T=50^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cu}]^{2+} = 0,02\text{M}$ d'acétate de cuivre, substrat d'aluminium traité au laboratoire et la vitesse de balayage égale à 8 mV/s).

Il faut bien noter que nous n'avons pas varié le pH, ce dernier correspond à celui des milieux utilisés.

III.2.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodeposition du cuivre dans un électrolyte à base de pyrrolidinium acétate ([pyrr][CH₃COO]):

Le pyrrolidinium acétate est le premier milieu utilisé pour l'électrodeposition du cuivre, l'acétate du cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ est ajouté en concentration de $0,02\text{ M}$, $T=50^{\circ}\text{C}$, $v_b=8\text{mV/s}$ et le pH de la solution est de 6. Le Voltampérogramme obtenu est illustré sur la figure III.1.

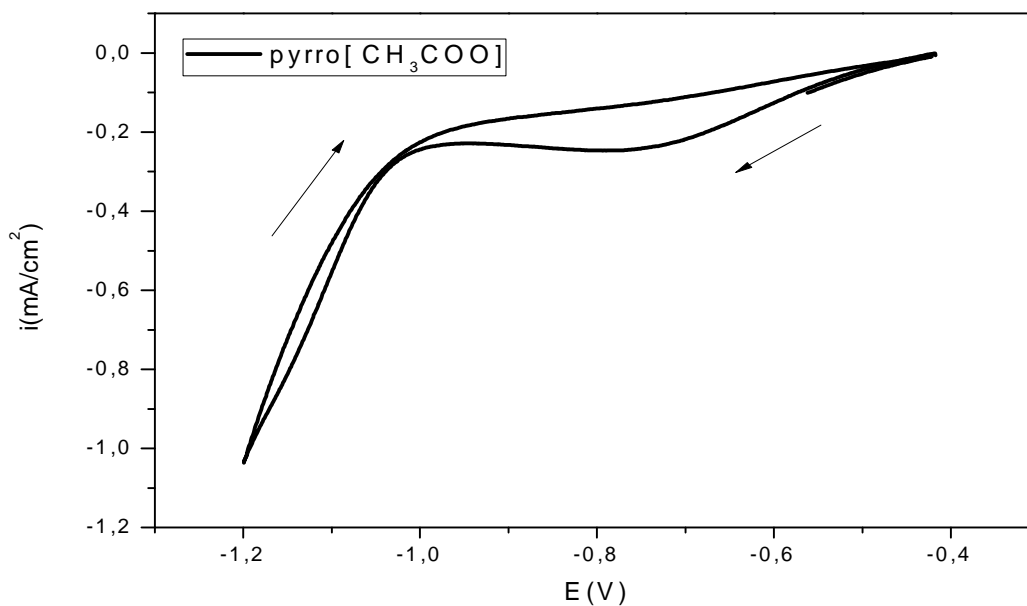
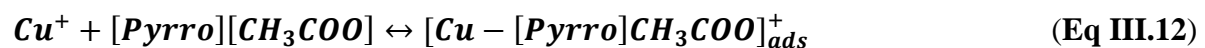


Figure III.1: Courbes voltampérométriques de l'électrode d'aluminium dans une cellule électrochimique contenant le [pyrro][CH₃COO] et 0.02M d'acétate de cuivre T=50°C, vb=8mV/s

On remarque une vague cathodique assez large distincte qui apparaît au potentiel de l'ordre -0.8 V/ECS est attribué à la réduction de Cu²⁺ en Cu selon la et qui passe par deux étapes [1]. La première étant la suivante:



Ensuite les ions Cu⁺ formés se réduisent en Cu selon les réactions suivantes:



Au delà de ce potentiel, le courant croit de nouveau où le cuivre métallique continu à se former et éventuellement il est accompagné d'un dégagement d'hydrogène à cause des traces d'eau restées dans la solution d'étude.

III.2.1.1. Caractérisation morphologique des dépôts par MEB suivie d'analyse EDX :

✚ Nous avons également réalisé une analyse morphologique par microscopie électronique à balayage pour le dépôt de cuivre obtenu dans le liquide inoïque [pyrro][CH₃COO] ([Cu]²⁺=0.02M, T=50°C, v_b=8mV/s) et les images correspondantes sont représentées sur la figure III.2. Avec différents agrandissements, nous avons constaté que ce dépôt ne recouvre pas la totalité du substrat et il n'est pas homogène.

✚ La figure III.3 présente les spectres d'analyse d'EDX correspondants aux dépôts de cuivre obtenus.

Les pics obtenus par l'analyse qualitative EDX nous informent que les phases obtenues, en plus de cuivre, ne contiennent comme impuretés que ceux relatifs aux produits initialement introduits au départ en solution.

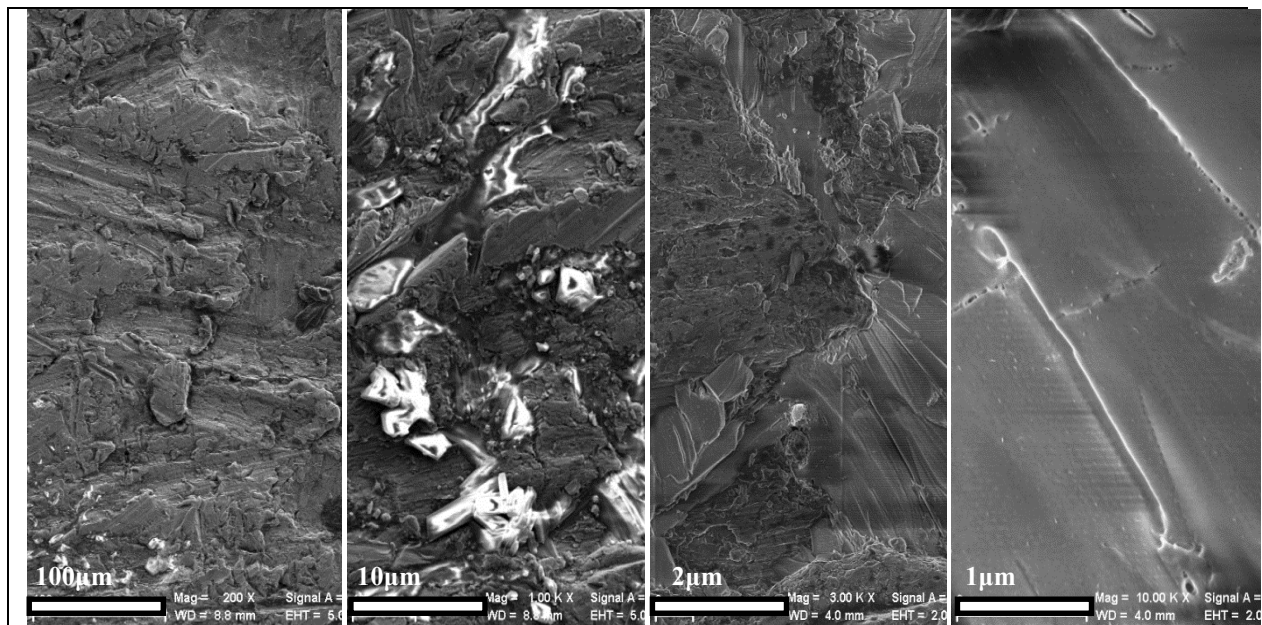


Figure III.2: Images MEB à balayage du dépôt de cuivre dans l'électrolyte [pyrro][CH₃COO], [Cu]²⁺=0.02M à T=50°C, v_b=8mV/s

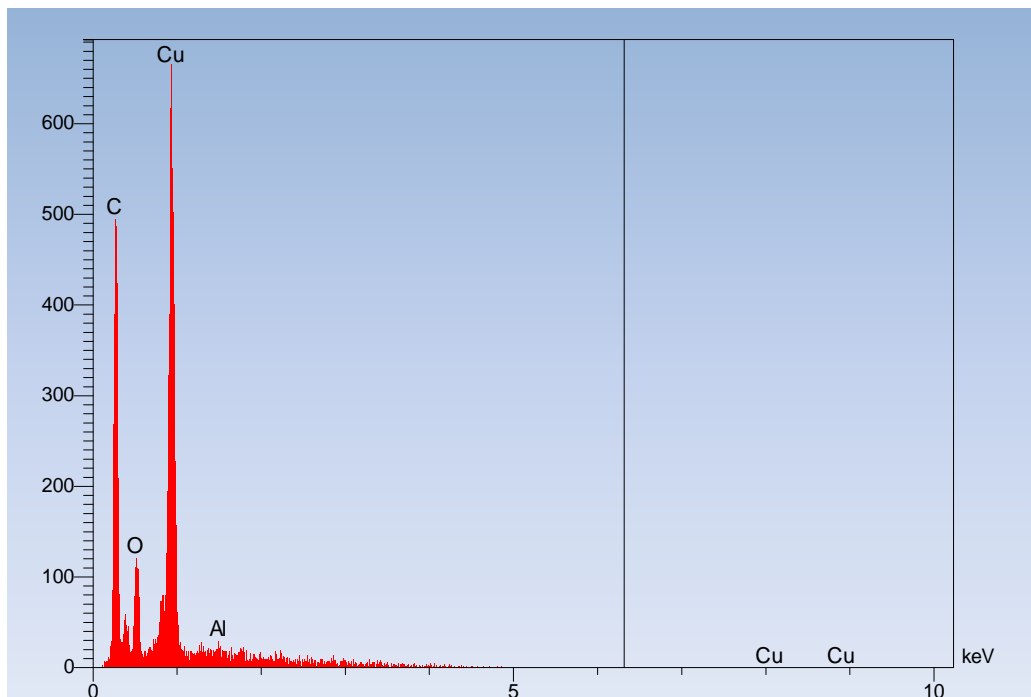


Figure III.3: Spectre EDX du dépôt de cuivre dans l'électrolyte à base de [Pyrro][CH₃COO], Cu(CH₃COO)₂ à 0.02M, T=50°C, v_b=8mV/s

III.2.2. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition du cuivre et l'oxyde de cuivre(II) dans un électrolyte de: [pyrr][HSO₄] :

A) Etape 1 : Synthèse du dépôt de cuivre sur substrat d'aluminium :

Le [pyrr][HSO₄] est également testé comme électrolyte pour l'électrodéposition d'oxydes du cuivre sur un support d'aluminium traité au laboratoire dans les conditions de [Cu]²⁺=0.02M, T=50°C, v_b=8mV/s, le pH de la solution égale à 4. Cet électrolyte étant visqueux, il a été proposé de le diluer avec des fractions d'eau. Dans un premier cas, une composition de 25% en eau et 75% en pyrro[HSO₄] a été entreprise. D'après la voltamétrie cyclique (Fig III.4), aucun dépôt n'a été décelé, cela pourrait probablement être expliqué par la persistance de forte viscosité du liquide ionique utilisé. Cependant, l'augmentation de la teneur en eau allant jusqu'au 50 et 75% conduit à la formation d'un dépôt rouge homogène et uniforme.

S. Zein El Abedin et al [2], ont expliqué ce phénomène par le fait que la teneur en eau a une influence directe sur les propriétés physiques du liquide ionique utilisé. Par exemple, l'augmentation de la teneur en eau dans un LI conduit à une diminution significative de la

viscosité et une légère diminution de la densité et ceci influe légèrement sur la tension superficielle des liquides ioniques adsorption plus facile.

On peut dire que la présence de l'eau augmente l'adsorption du cuivre sur l'aluminium et par conséquent, la qualité du dépôt est améliorée.

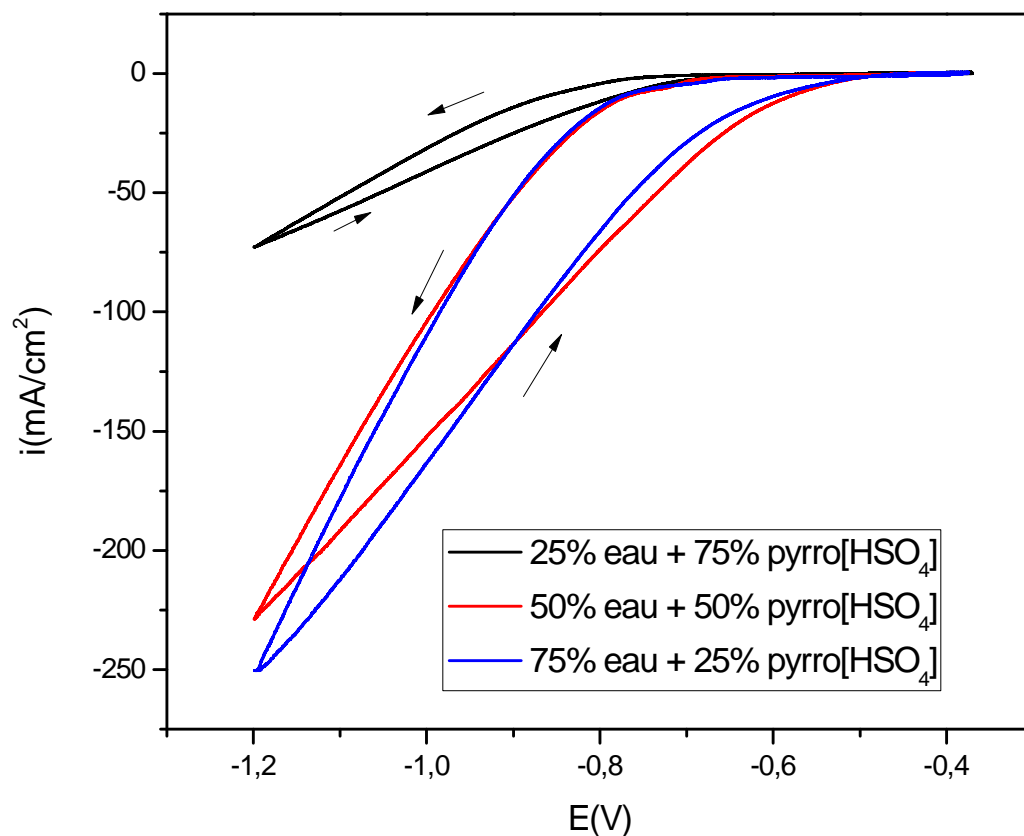


Figure III.4: Courbes voltampérométriques de dépôt de cuivre dans un électrolyte de [pyrro][HSO₄] et Cu(CH₃COO)₂ à 0.02M, T=50°C, vb=8mV/s

A.1. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse :

➤ Analyse morphologique par MEB suivie d'analyse EDX

Les différents dépôts réalisés ont également été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés correspondants sont présentés, ci-dessous, à différents grossissements (figure III.5).

Aux faibles grossissements, les micrographes montrent un dépôt uniforme et homogène sur la totalité de la surface du substrat mais pour des agrandissements plus forts, les images obtenues indiquent que le dépôt obtenu se compose de particules ayant des différentes formes.

La figure III.6 présente les spectres d'analyse EDX pour les dépôts de cuivre obtenus dans ce milieu. Les spectres montrent la présence majoritaire de cuivre en très grandes quantités.

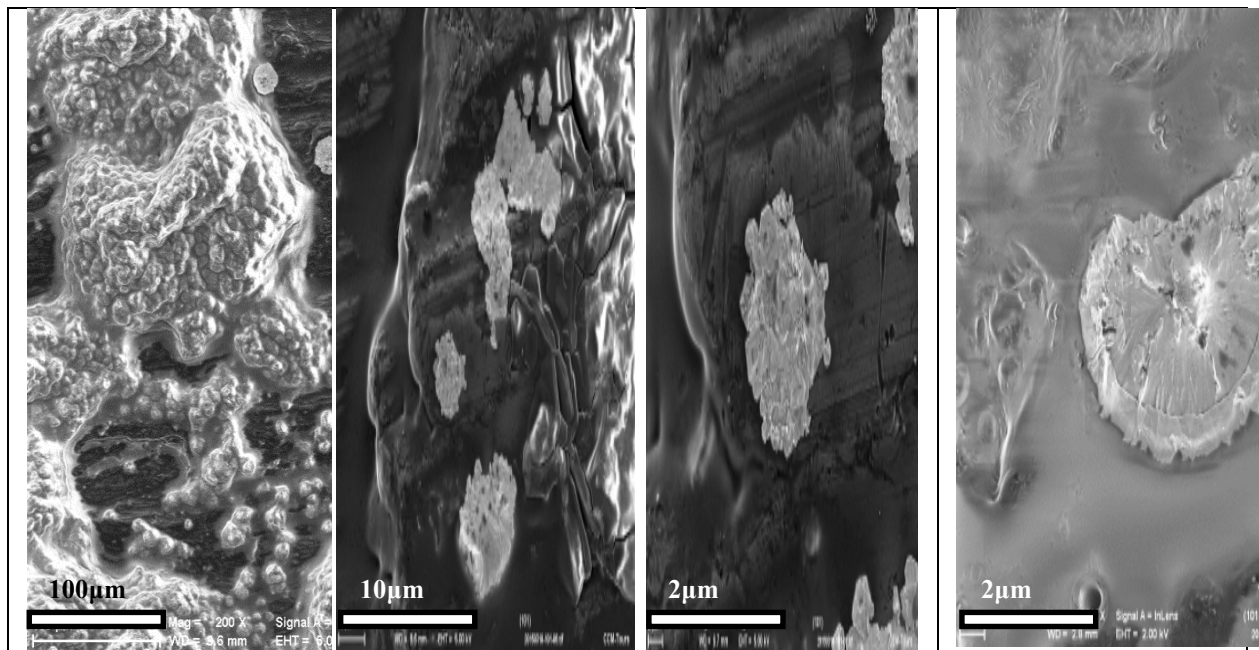


Figure III.5: Images de MEB du dépôt obtenu dans un électrolyte de [pyrro][HSO₄] et Cu(CH₃COO)₂ à 0.02M, T=50°C, vb=8mV/s

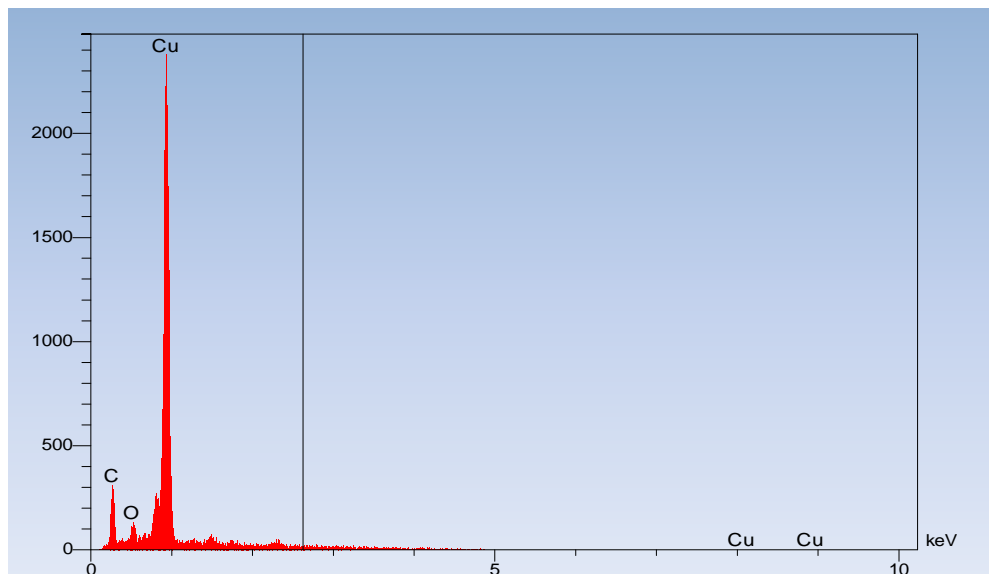


Figure III.6: Spectre EDX du dépôt obtenu dans un électrolyte de [pyrro][HSO₄] et Cu(CH₃COO)₂ à 0.02M, T=50°C, vb=8mV/s

B) Etape 2: Calcination du dépôt de cuivre obtenus en vue de sa transformation en oxydes:

Le dépôt des films minces de cuivre métallique obtenu précédemment à partir d'une solution de liquide ionique [pyrro][HSO₄] ont subi une calcination sous air atmosphérique et recuit à 600°C pendant 30 min, pour les transformer en CuO [3].

Nous avons constaté que le dépôt rouge se transforme en dépôt noir ce qui confirme que le cuivre métallique se transforme en CuO selon la réaction de calcination suivante :



Les analyses suivantes notamment l'EDX et la DRX sont conduits pour confirmer ce résultat.

III.2.2.1. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse :

1. Analyse morphologique par MEB suivie d'analyse EDX

La figure III.7 présente des photos MEB du dépôt d'oxyde de cuivre recuit sur un substrat d'aluminium suivie des spectres EDX correspondants (figure III.8)

Le dépôt obtenu est uniforme, homogène et très fin (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres).

Les spectres EDX montrent la présence du cuivre et d'oxygène et des impuretés comme le fluor.

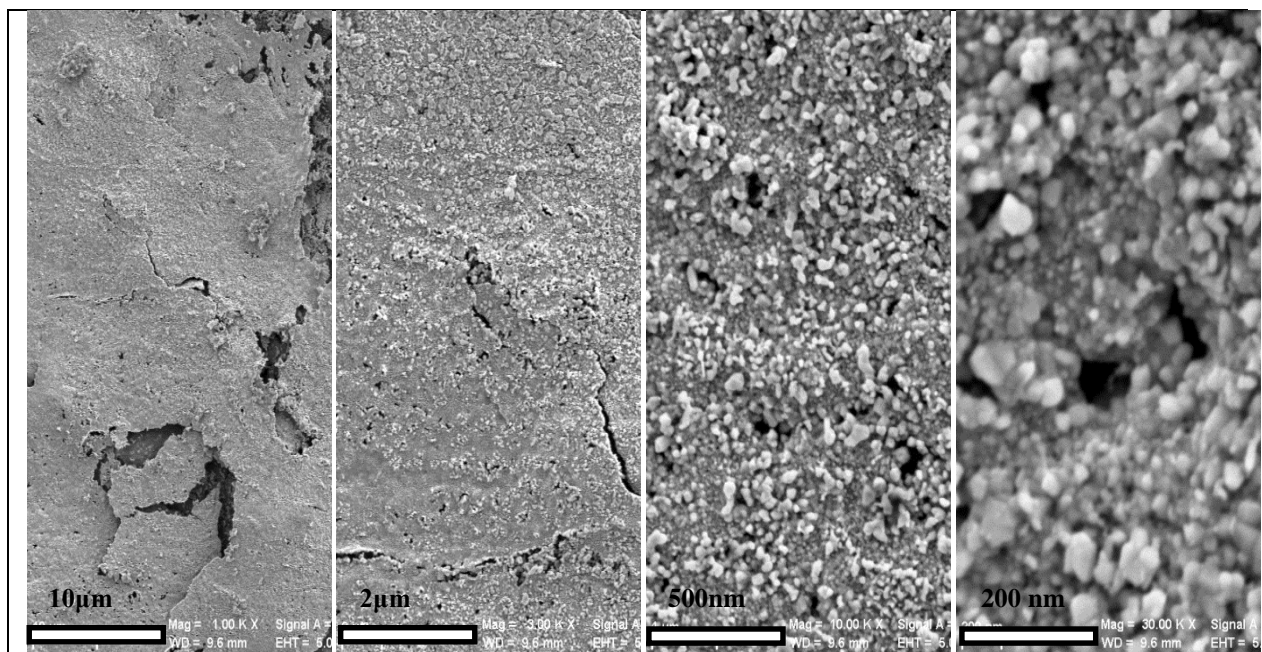


Figure III.7: Images MEB du dépôt obtenu dans le [pyrro][HSO₄], [Cu]²⁺=0,02M, T=50°C, vb=8mV/s, recuit sous air à 600°C pour t=30min

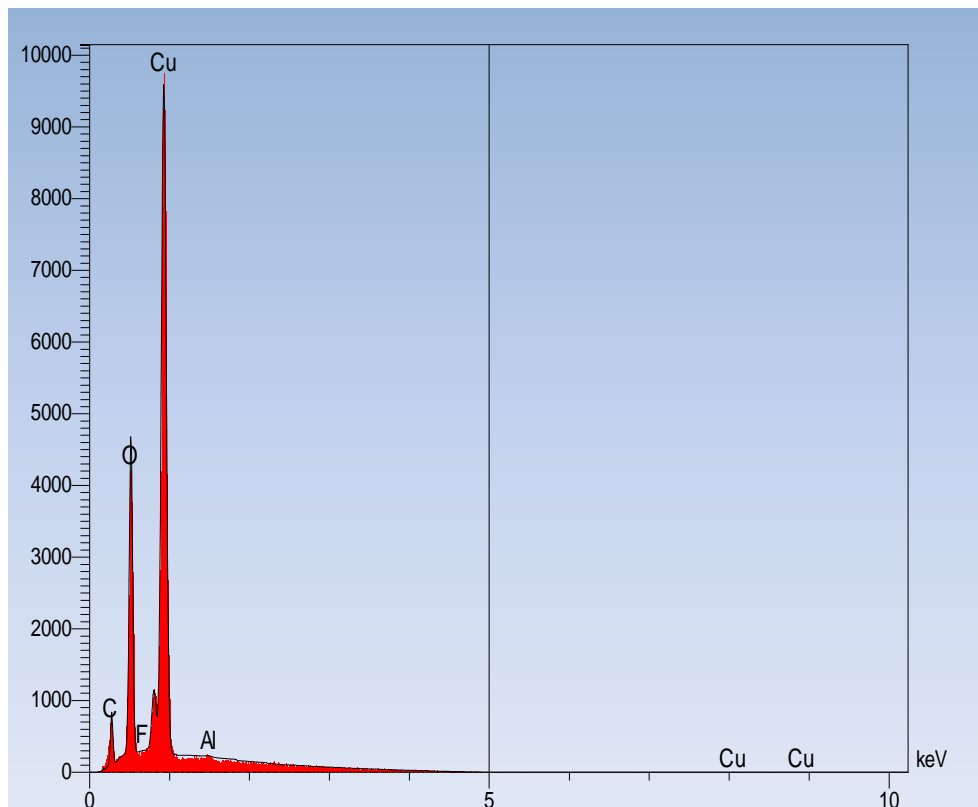


Figure III.8: Spectre EDX du dépôt obtenu dans le [pyrro][HSO₄], [Cu]²⁺=0,02M, T=50°C, vb=8mV/s, recuit sous air à 600°C pour t=30min

2. Caractérisation par DRX :

La diffraction des rayons X effectuée sur l'échantillon avant et après le recuit est reportée sur la figure III.9. Le diffractogramme du dépôt non recuit montre bien la présence de plusieurs pics correspondants au cuivre et dont le pic le plus intense est aux environs de l'angle $2\theta = 43,298^\circ$ (selon les fiches ASTM) de structure cubique. Le dépôt réalisé qui a subi un recuit à 600 °C pendant 30 minutes, se transforme en CuO de phase cubique comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X d'où la position des plans de diffraction est en bon accord avec la littérature [3]. Aucune trace de cuivre métallique ou d'autres oxydes de cuivre comme Cu₂O, Cu₃O₄, n'est détectée. Dans ce cas, le diagramme indique une transformation complète de cuivre en oxyde de cuivre (CuO), et donc la pureté recherchée du film est atteinte.

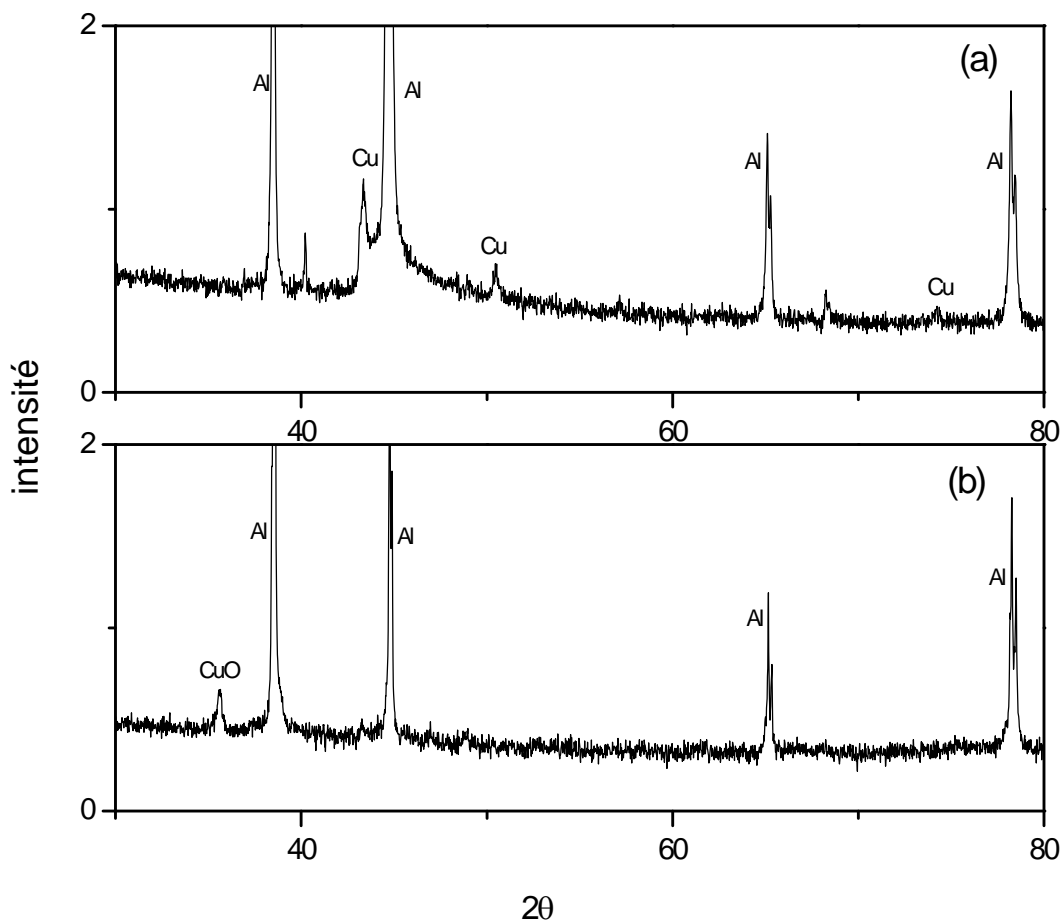


Figure III.9: Spectres DRX des dépôts obtenus à partir de [pyrro][HSO₄] et [Cu]²⁺=0,02M, T=50°C, vb=8mV/s:(a): dépôt non recuit, (b): dépôt recuit à l'air à 600°C pour t=30min

3. Caractérisation par spectroscopie Raman :

La figure III.10 engendre les spectres Raman des dépôts élaborés dans les milieux de LI: [pyrro][HSO₄] recuit et non recuit et avec [Cu]²⁺ = 0.02M, T= 50°C, v_b=0.08 mV/s

- On remarque que le spectres de LI [pyrro][HSO₄] non recuit ne montre aucun pic cela peut être expliqué que l'électrodéposition dans ce milieu est basée sur un processus complexe d'où la difficulté d'établir des modèles mathématiques basés sur des données expérimentales [4].

- L'analyse de [pyrro][HSO₄] recuit montre des pics à 295, 345, 632 cm⁻¹ qui ne peuvent être que des pics identifiant le CuO selon la littérature [5, 6].

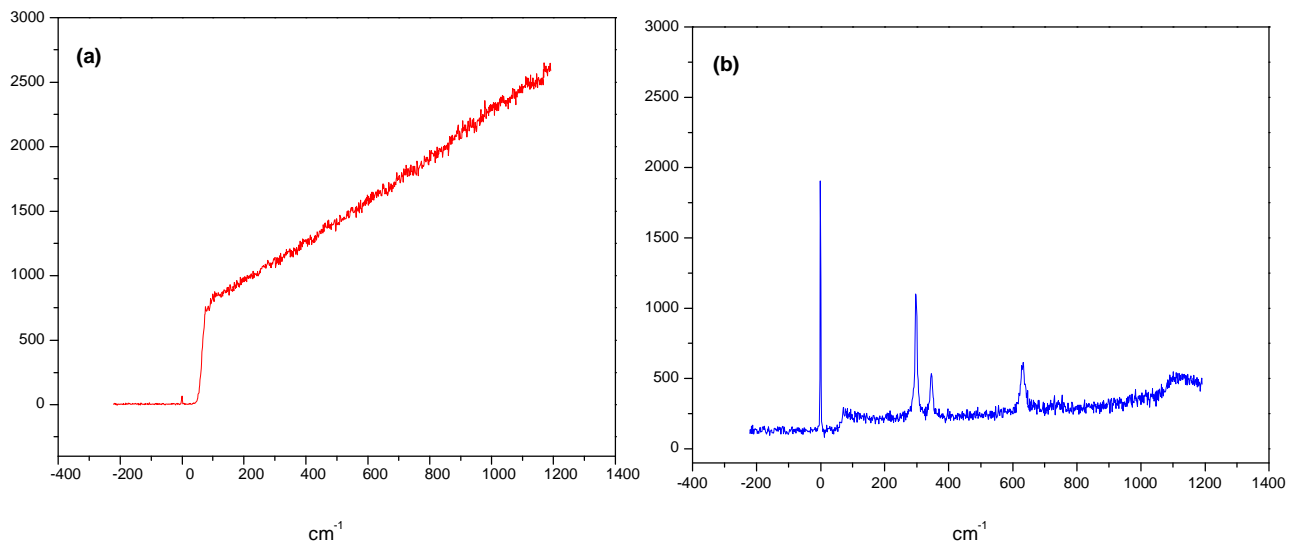


Figure III.10: Spectres Ramans de dépôt de cuivre dans tout les milieux à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V_b= 8mV/s: (a): pyrro][HSO₄] non recuit, (b): pyrro][HSO₄] recuit

Références bibliographiques :

- [1]: Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Y.T. Wang, H.J. Lu, X.Y. Zhang « **Effects of ionic liquid additive [BMIM]HSO₄ on copper electro-deposition from acidic sulfate electrolyte** » Hydrometallurgy 98 (2009) 291–297.
- [2]: S. Zein El Abedin, A. Prowald, F. Endres « **Fabrication of highly ordered macroporous copper films using template-assisted electrodeposition in an ionic liquid** » Electrochemistry Communications 18 (2012) 70–73.
- [3]: N. Mukherjee, B. Show, S.K. Maji, U. Madhu, S.K. Bhar, B.C. Mitra, G.G. Khan, A. Mondal « **CuO nano-whiskers: Electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity** » Materials Letters 65 (2011) 3248–3250.
- [4]: Sokolov A.P., Kisliuk A., Quitmann D.« **Evaluation of Density of Vibrational States of Glasses From Low-Frequency Raman Spectra** », The American Physical Society, 48 (1993), 7692-7695.
- [5] : J. F. Xu, W. Ji, Z. X. Shen, W. S. Li, S. H. Tang, X. R. Ye, D. Z. Jia , X. Q. Xin, « **Raman Spectra of CuO nanocrystals** », Raman Spectroscopy 30 (1999) 413
- [6]: J. C. Irwin, J. Chrzanowski, T. Wei, D. J. Lockwood, X. Q. Xin, « **Raman scattering from single crystals of cupric oxide** », Physica C 166 (1990) 456-464



Partie III

*Electrodéposition du cuivre ou
ses oxydes dans le milieu de
Deep Eutectic Solvents*

III.3. Electrodeposition du cuivre ou de ses oxydes dans le milieu des DES :

Dans le cadre de la chimie verte, les solvants occupent une place stratégique. Pour être qualifié comme un milieu vert, ces solvants doivent répondre à différents critères tels que la disponibilité, la non-toxicité, biodégradabilité, recyclabilité, ininflammabilité, et un prix bas.

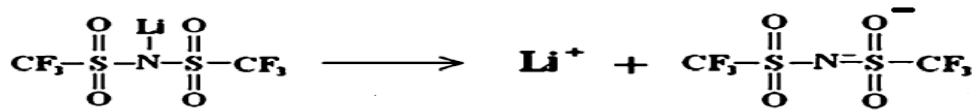
Jusqu'à présent, le nombre de solvants écologiques disponibles sont plutôt limitées. Ici, nous voulons discuter d'une nouvelle famille de fluides ioniques, dite solvants eutectiques profondes (DES: Deep Eutectic Solvents), qui sont maintenant en train de se croître rapidement dans la littérature actuelle.

III.3.1. Electrolyte de DES (LiTFSI/NMA):

Les DES formés à partir d'un mélange de LiTFSI et d'acétamide sont prometteurs pour les électrolytes de l'électrochimie en raison de leur excellente stabilité thermique, leur faible viscosité (même à température ambiante) leur conductivité ionique élevée et leurs stabilité électrochimique. En effet les cations Li^+ sont liés avec le groupe CO de la structure acétamide, cette interaction affaiblit les autres liaisons ce qui améliore la dissociation des cations et des anions [1].

III.3.1.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodeposition du cuivre et de ses oxydes dans un électrolyte de DES (LiTFSI / NMA):

Pour résoudre les limitations des solvants aqueux, des efforts initiaux ont été effectués en intégrant le lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI), un type de sel ionique qui est d'un intérêt particulier en raison de sa grande électronégativité et sa capacité de délocalisation des charges. Ces propriétés contribuent à la dissociation complète de LiTFSI dans la matrice de polymère choisis (c'est le N-méthylacétamide (NMA) dans notre cas) et de permettre aux deux charges différentes d'ions à rester dans leur état ionique comme décrit ci-dessous [2] :



Tandis que le cation (Li^+) se déplace le long du groupe fonctionnel polaire, l'anion (TFSI) (qui est volumineux) ne sera pas en mesure de se déplacer librement entre les segments pour provoquer le désordre structurel massif. Par conséquent, une légère augmentation dans la région amorphe sera produite mais qui ne soit pas suffisante pour améliorer la conductivité ionique.

L'électrodéposition du cuivre est largement étudiée par certains auteurs dans les DES (Swatilekha Ghosh et al [3], P. Sebastián et al [4] et Bruno G. Pollet et al [5]), bien que la plupart de ces travaux sont consacrés aux revêtements, mais quelques-uns ont donné des informations fiables sur les premières étapes de cristallisation des métaux, récemment Abbott A P et al [6] ont démontré que l'utilisation des liquides ioniques à base de mélanges eutectiques de chlorure de choline qu'on lui ajoute de l'urée ou de l'éthylène glycol peut être utilisé en tant que solvants électrochimiques avantageuses, dans lequel la réduction de cuivre se produit en deux étapes bien séparés: (la première étape est celle de la réduction de Cu (II) en Cu (I) laquelle est suivie de la réduction de Cu(I) en Cu métallique qu'on note Cu(II)-Cu(I)-Cu), mais ces réactions électrochimiques sont assez lentes en raison de la viscosité élevée des électrolytes (faible coefficient de diffusion) ce qui réduit le transfert de masse.

Le comportement électrochimique de l'électrode d'aluminium dans une solution contenant 0.02M d'acétate de cuivre aux conditions mentionnées sur la courbe est présenté sur la figure III.1

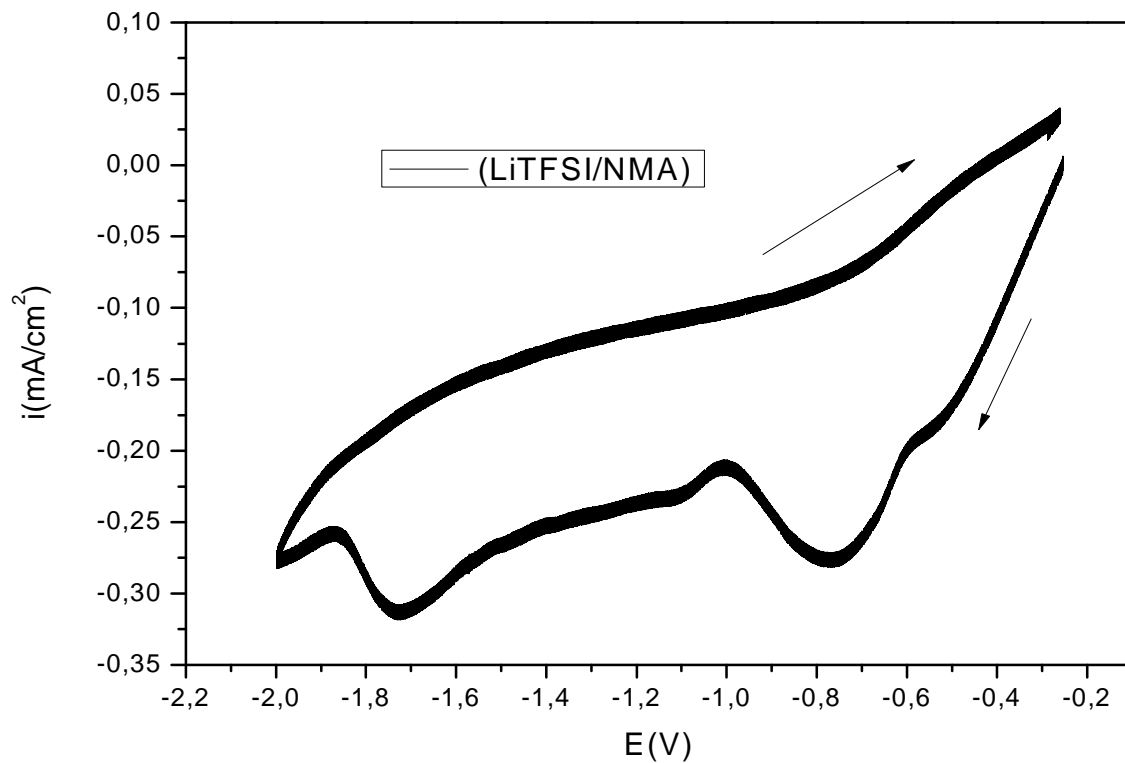


Figure III.1: Courbes voltampérométriques dans la solution DES (LITFSI dans NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T=50°C, pH = 4 Vb=8mV/s

Sur cette figure, on distingue deux zones claires liées à la réduction de Cu (II) en Cu (I) à un potentiel aux alentours de -0,75 V/ECS et à la réduction de Cu (0) à partir de Cu (I) à $E \approx -1,7$ V/ECS

Il est aussi admis dans la littérature [7] que durant ce processus, il y'a formation d'un oxyde de cuivre intermédiaire lequel est soluble dans ces solutions de DES. Il nous semble que l'épaulement enregistré sur la figure III.1 au potentiel de -0,6 V/ECS correspondant à la formation de cet oxyde

la formation intermédiaire de Cu_2O et la formation de Cu métallique sachant que les oxydes métalliques sont solubles dans les DES

L'oxyde CuO formé avec l'électrolyte peut être réduit comme le montre la réaction suivante :



III.3.1.1.2. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse :

1. Analyse morphologique par MEB suivie d'analyse EDX

L'analyse morphologique par le MEB d'un dépôt obtenu par électrodéposition du cuivre dans un mélange de DES contenant de LiTFSI+ NMA est présentée sur la figure III.2. On observe dans les micrographies, des dépôts très fins de particules de cuivre qui apparaissent comme des suspensions sur le substrat d'aluminium.

La composition du dépôt, comme l'analyse EDX l'indique dans la figure III.3, a montré que la teneur en Cu est prépondérante dans le dépôt. Des éléments de la solution DES tels que S, F, O ou N sont également décelés.

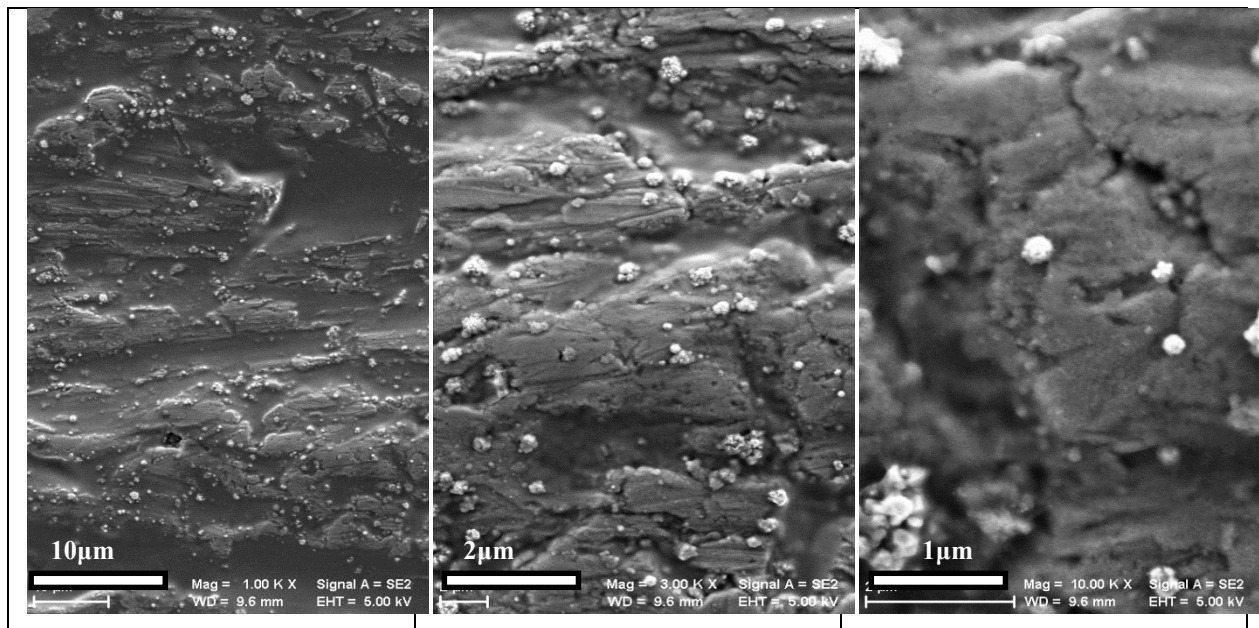


Figure III.2: Images MEB du dépôt obtenu dans un électrolyte de DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$ et $V_b = 8\text{mV/s}$

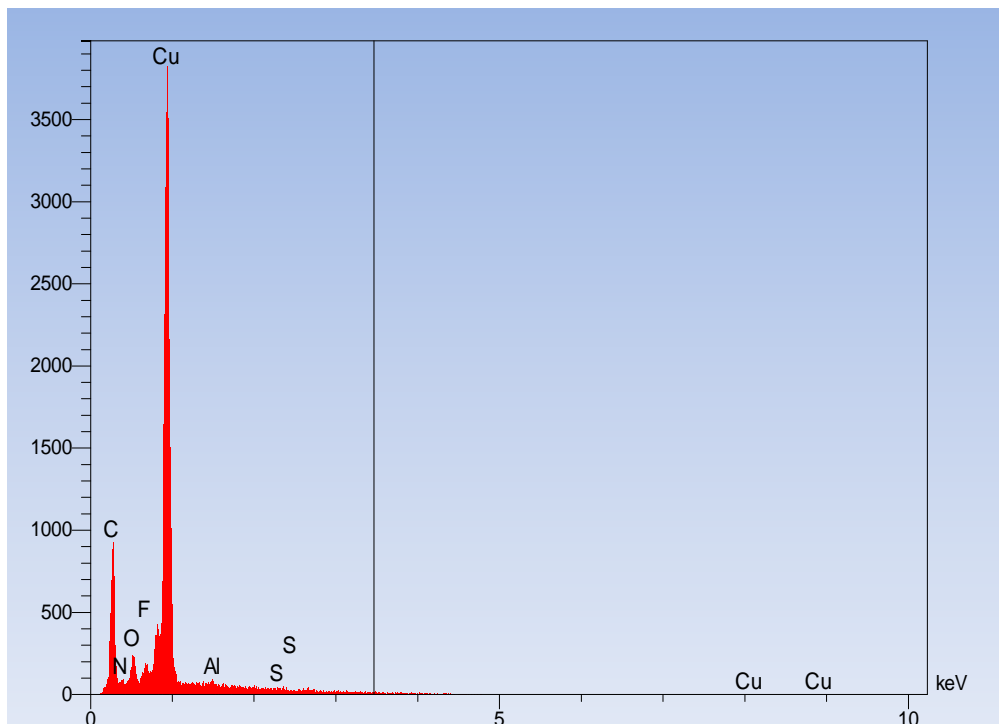


Figure III.3: Spectre EDX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$ et $V_b = 8\text{mV/s}$

2. Caractérisation par DRX :

La figure III.4 montre le diffractogramme de dépôt de cuivre et d'oxyde de cuivre sur l'électrode d'aluminium dans le DES (LiTFSI / NMA). L'analyse DRX confirme les travaux de Qibo Zhang et al [7], cités précédemment avec la formation de petites quantités de l'oxyde CuO (pics correspondants à $2\theta \approx 47^{\circ}$ et $2\theta \approx 58.3^{\circ}$), aussi on peut observer l'apparition d'un petit pic de cuivre à $2\theta = 43.29$.

L'approfondissement de l'étude de cette partie est nécessaire où il faut conduire des expériences de réduction du cuivre dans ces milieux DES en appliquant les potentiels des pics enregistrés sur la figure III.1 (c.à.d. $-0,6$; $-0,75$; $-1,7$ V/ECS) en vue de caractériser de manière formelle les espèces formées. Bien entendu cette étude sera confirmée par des analyses MEB et DRX.

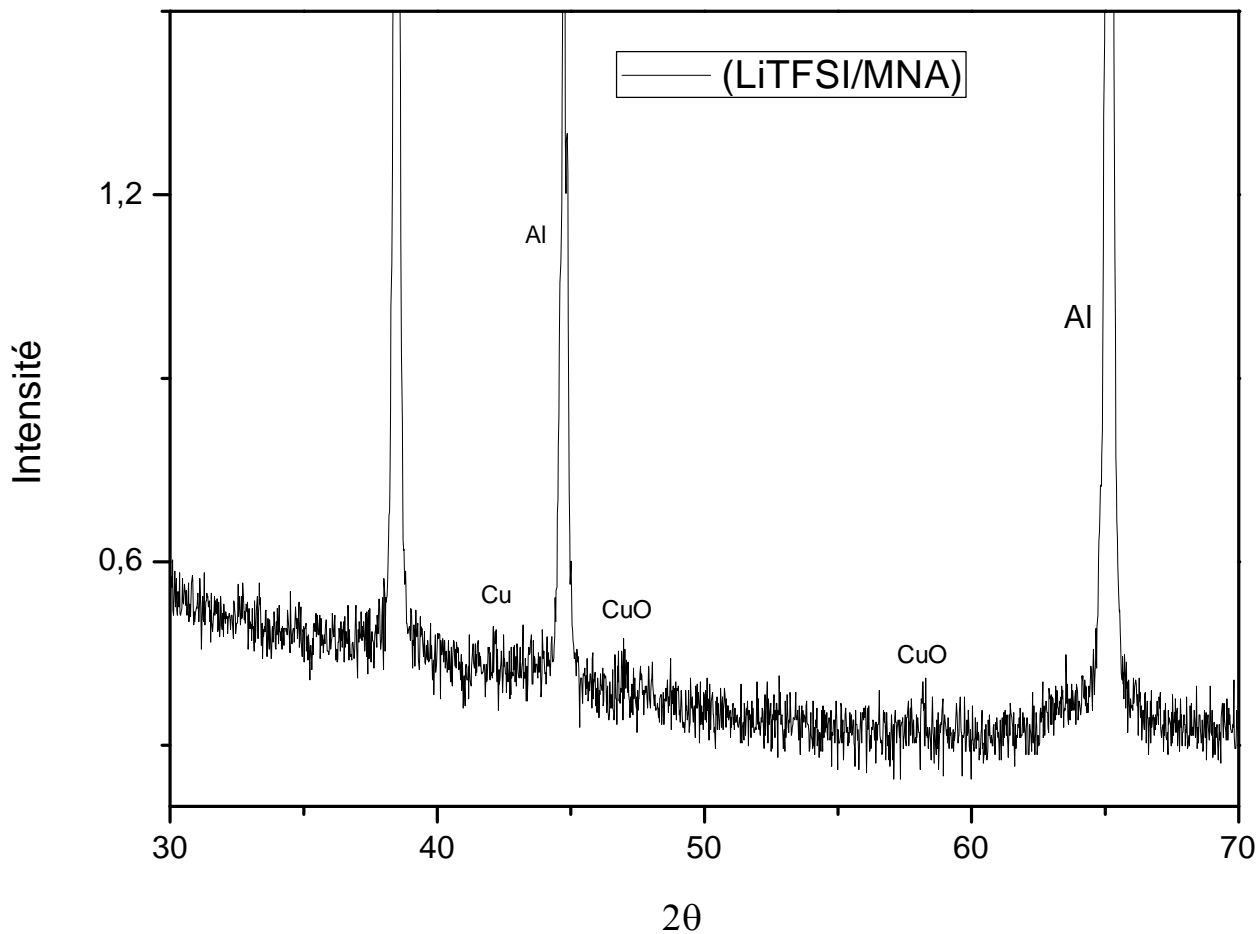


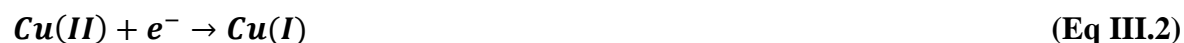
Figure III.4: Spectres DRX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, $T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$ et $V_b = 8\text{mV/s}$

III.3.1.2. Caractérisation par chronoampérométrie de l'électrodéposition du cuivre dans électrolyte de DES (LiTFSI / NMA) :

L'analyse cinétique de la réduction du cuivre dans une solution de DES contenant de LiTFSI et NMA est réalisée par une étude Chronoampérométrie illustré sur la figure III.5.

En exploitant les résultats de la voltamérométrie (figure III.1), on a appliquée deux potentiels correspondants à la réduction du système $\text{Cu (II)} - \text{Cu (I)} - \text{Cu}$. (d'après les travaux cités précédemment).

Le premier potentiel imposé à -0.75 V/ECS où seule la réduction de Cu (II) en Cu (I) a lieu suite à la réaction :



Le deuxième potentiel est imposé à -1.7V/ECS correspond à la réduction de Cu(I) en Cu métallique comme suit :



L'allure de ceux courbes obtenus semble identique avec une diminution brusque suivie d'une augmentation brutale dès les premières secondes ce qui indique que la charge de la double couche électrique ainsi que la formation et la croissance des germes se fait rapidement vue au transport de masse contrôlé par la diffusion cinétique et qui cause le problème de valeur limite [8].

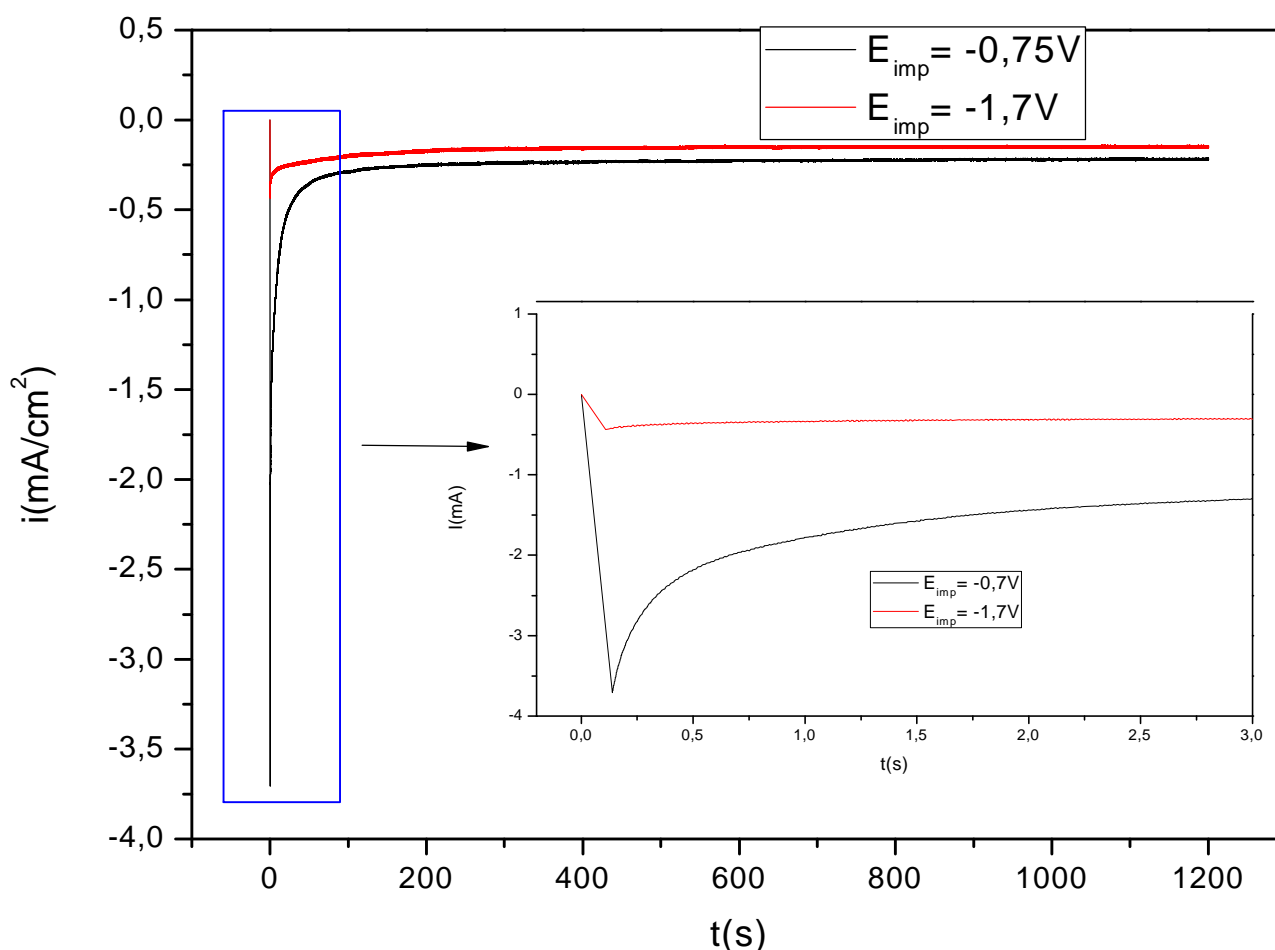


Figure III.5: Chronoampérogrammes du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$ et $V_b = 8\text{mV/s}$

➤ **Caractérisation des dépôts par DRX :**

Les diagrammes de diffraction des rayons X collectés de dépôts cuivre dans un électrolyte à base d'un DES (LiTFSI / NMA) sont présentés sur la Figure III.6.

Ces deux diffractogrammes ont été réalisés afin de déterminer la nature des produits obtenus lors de l'électrodéposition ; les deux montrent l'apparition des pics de cuivre mais le diffractogramme à $E_{imp} = -0.75V/ECS$ a révélé aussi un petit pic de Cu_2O qui est un produit intermédiaire ce qui indique que le Cu(I) formé n'est pas stable et il va vite s'attacher aux ions O^{2-} libre provenant de la dissolution de CuO pour former le Cu_2O selon la réaction :

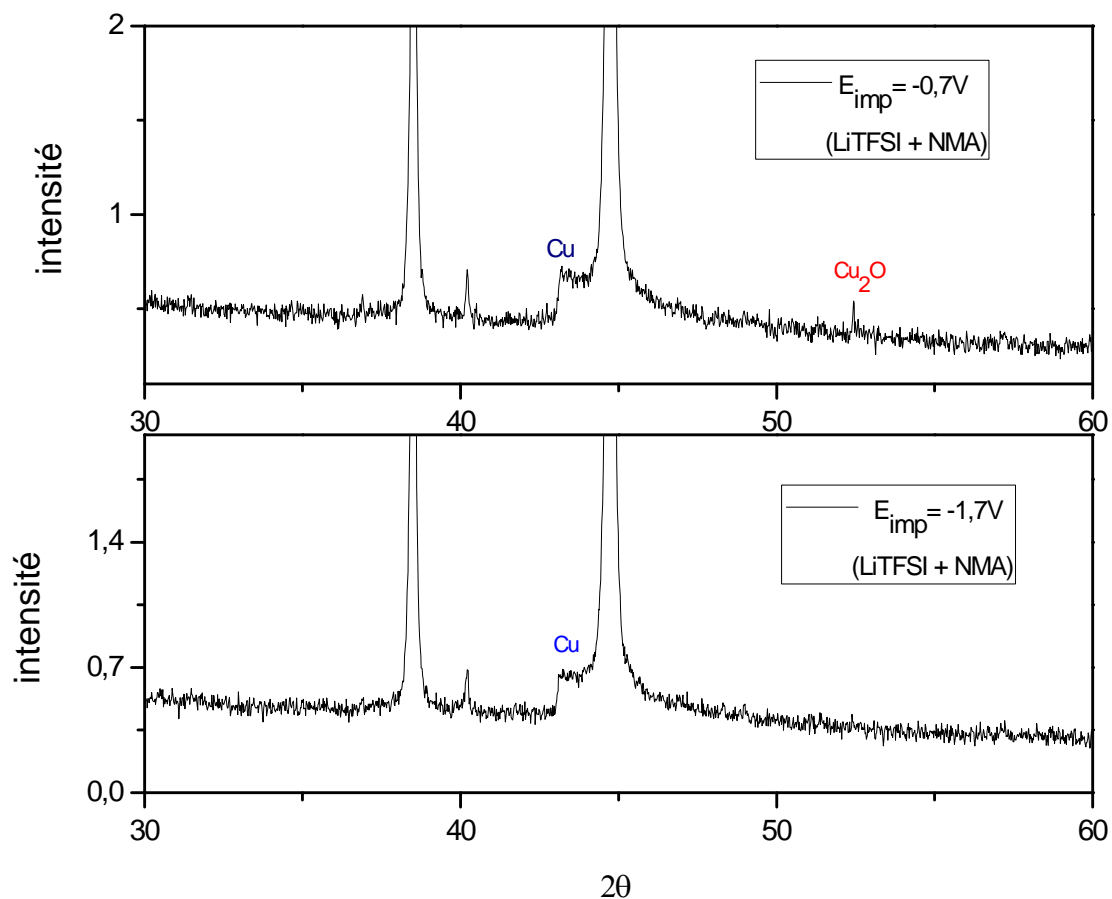


Figure III.6: Spectres DRX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 4 et $V_b = 8mV/s$

III.3.2. Electrolyte de DES (LiNO₃ / NMA) :

Dans cette partie, sera présentée l'étude concernant la réduction des ions cuivre dans un autre milieu DES en l'occurrence LiNO₃ / NMA.

III.3.2.1 Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes dans un électrolyte de DES (LiNO₃ / NMA) :

D'une manière générale, l'atome d'oxygène qui se trouve dans le groupe C=O de NMA (figure III.7) a tendance de se lier avec les cations Li⁺, parce que les atomes O sont chargés négativement et les cations Li⁺ ont une capacité d'adsorption d'électrons très élevées. Tout en ajoutant un sel LiX (X=NO₃ dans notre cas) dans ce solvant, l'interaction entre NMA et LiX affaiblit ou même brisé la liaison (N-H...O) dans la structure du NMA en raison de la compétitivité des interactions des liaisons (Li⁺...O) en solution [9].

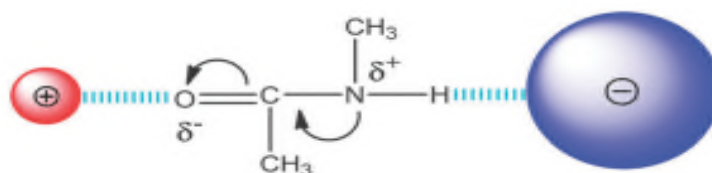


Figure III.7: Représentation schématique du système de cation-NMA-anion

La courbe Intensité/potential enregistrée lors de l'électrodéposition de cuivre dans ce milieu de DES (LiNO₃ / NMA) dans les mêmes conditions que le DES précédent (LiTFSI / NMA) est illustré sur la figure III.8

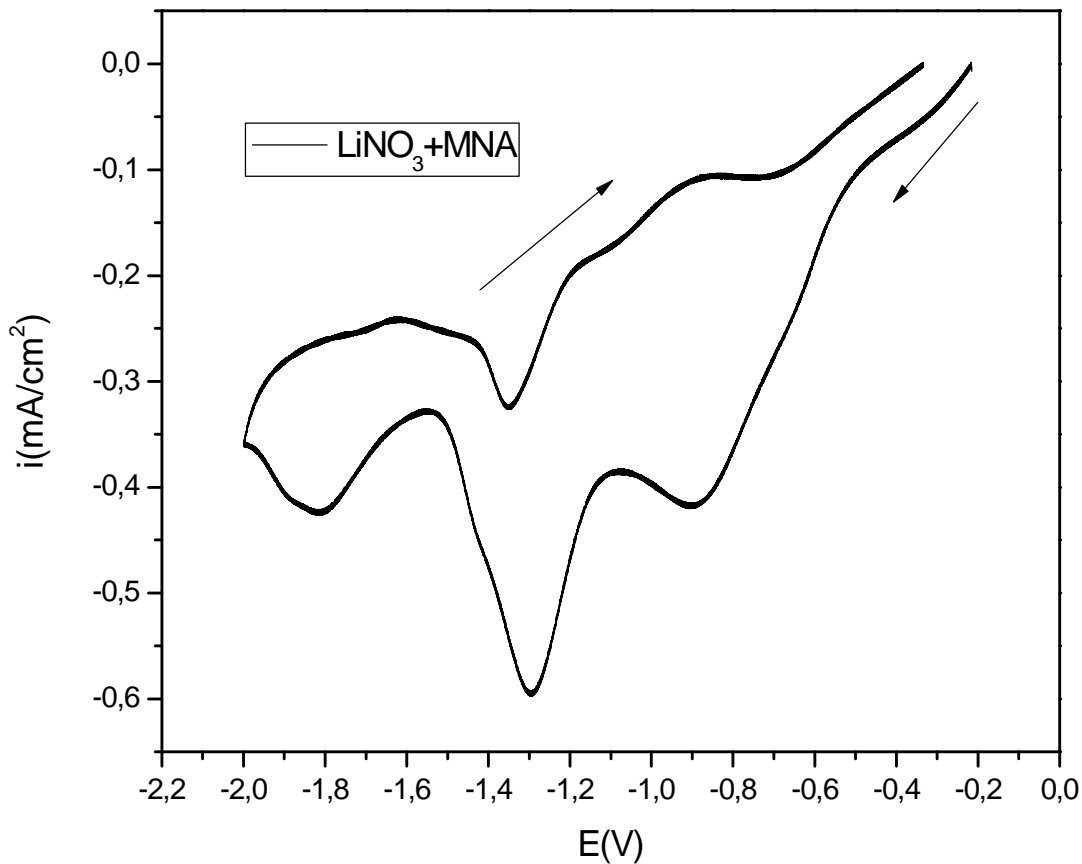
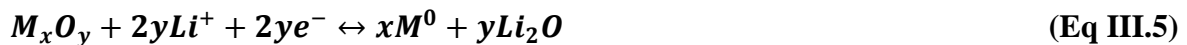


Figure III.8: Courbes voltampérométriques dans une solution DES (LiNO₃ / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T=50°C, pH = 6 Vb=8mV/S

La courbe obtenue montre la présence de deux pics intenses correspondant à la réduction du cuivre Cu (II)-Cu (I)-Cu sur la surface d'aluminium. Les deux pics ont presque le même potentiel (-1,3 V/ECS) mais le premier a lieu pendant le balayage aller et le second dans le retour. Les autres pics observés dans la partie anodique du courant indiquent la réduction des autres espèces métalliques de l'électrolyte sur la surface du substrat sachant que le LiNO₃ se comporte différemment avec le NMA par rapport au LiTFSI et ça dû aux anions TFSI⁻ qui sont les plus gros en volume, environ 5 fois plus gros que ceux des anions NO₃⁻. Dans ce cas, la densité de polarisation de charge de l'anion NO₃⁻ principalement localisée sur chaque atome d'oxygène. Alors que dans le cas des anions TFSI⁻, les distributions de polarisations de charges indiquent que les charges sont largement délocalisées sur toute la surface [10].

En outre, selon Xinxin Jiang et al [11], il est probable que LiNO_3 se décompose en Li_2O et Li_3N et d'après P.P.R.M.L. Harks et al [12], les matériaux de conversion, tels que les oxydes métalliques (M_xO_y), peuvent réagir de manière réversible avec le lithium formant des particules de métal incorporés dans une matrice d'oxyde métallique, selon la réaction suivante :



III.3.2.1.1. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse :

1. Analyse morphologique par MEB suivie d'analyse EDX :

➤ Les clichés MEB sont pris avec différents agrandissements du dépôt obtenu à partir d'un électrolyte de DES (LiNO_3 / NMA), à 0.02M d'acétate de cuivre et à 50°C dans le souci de représentativité de l'état de surface général du dépôt obtenu (figure III.9).

L'ensemble de ces micrographies montre que le dépôt obtenu présente de nombreuses hétérogénéités morphologiques. Aussi, il semble que ce dépôt ne couvre pas toute la surface du substrat mais on peut parler essentiellement des nanoparticules (dimension moyenne des particules entre de 200 et 300 nm).

➤ L'analyse du dépôt obtenu par EDX offre une information complémentaire à celle de l'analyse morphologique en identifiant les éléments présents sur le substrat. On observe sur le spectre EDX la prédominance du cuivre. Quant à l'origine du carbone, elle est plus difficile à préciser, il peut s'agir d'un élément réellement présent dans l'échantillon mais une part non déterminée provient également d'une pollution inhérente au fonctionnement de l'appareil (résidus d'huile de pompage qui s'accumulent dans la chambre d'analyse). On observe un petit pic qui représente de l'oxygène mais aussi des traces de l'azote (figure III.10).

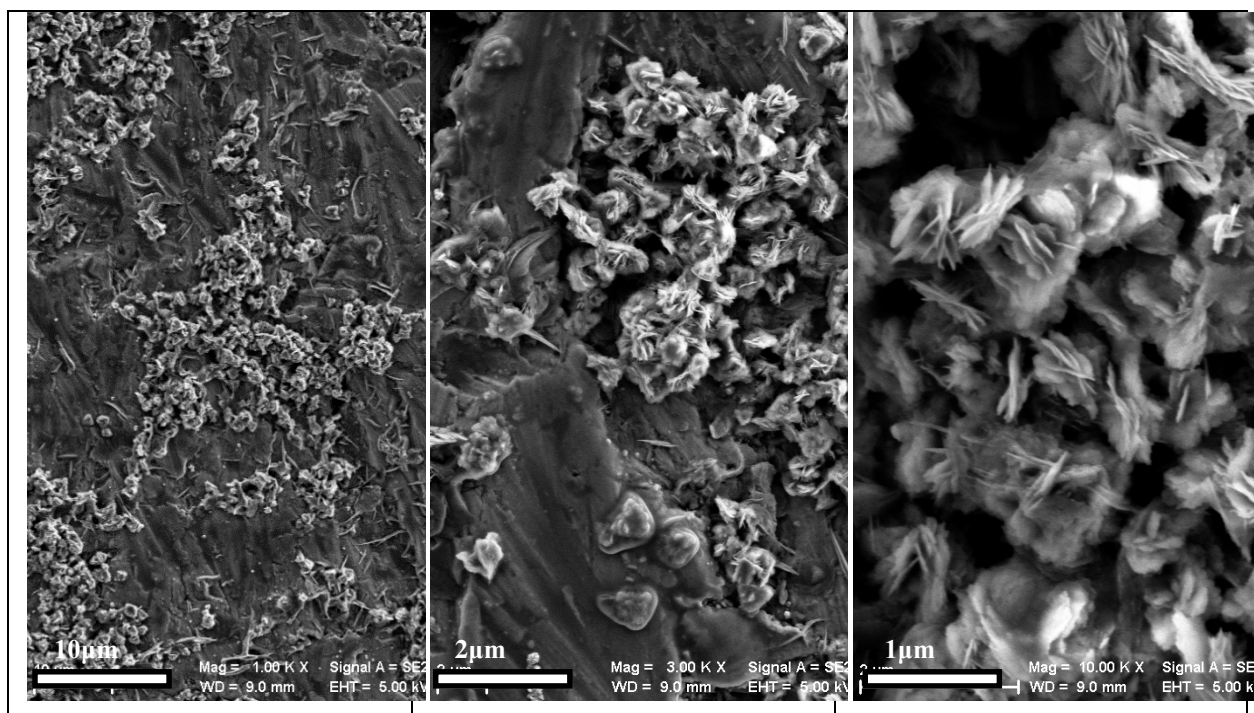


Figure III.9: Images MEB du dépôt obtenu dans un électrolyte de DES ($\text{LiNO}_3 / \text{NMA}$) à 0.02M d'acétate de cuivre, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$ et $V_b = 8\text{mV/s}$

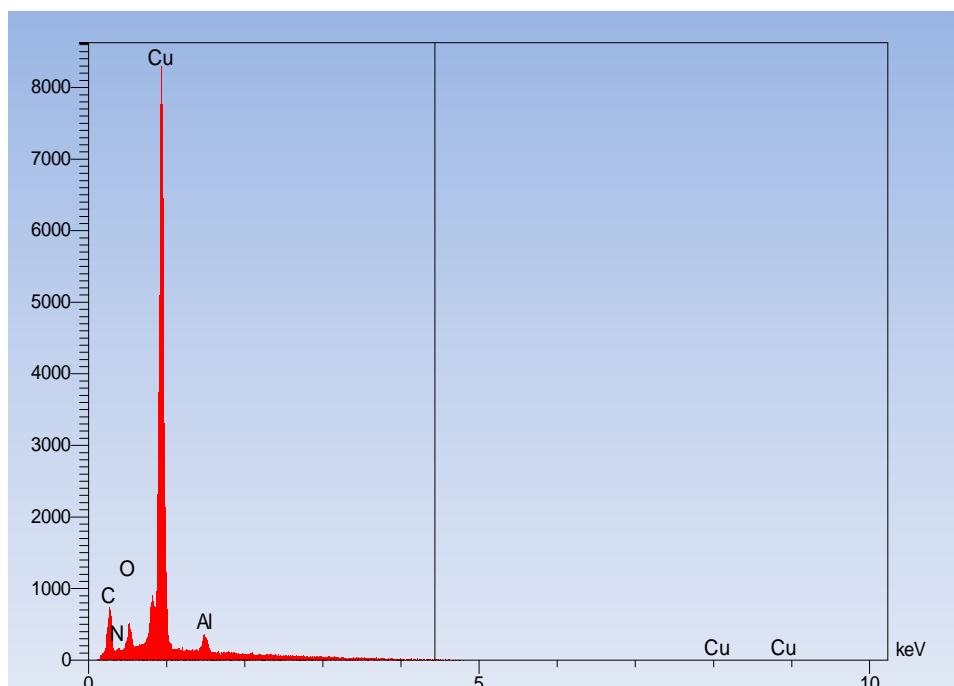


Figure III.10: Spectre EDX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES ($\text{LiNO}_3 / \text{NMA}$) à 0.02M d'acétate de cuivre, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$ et $V_b = 8\text{mV/s}$

1. Caractérisation par DRX :

D'un point de vue structural, l'identification des phases est permise grâce à l'utilisation de la technique de diffraction des rayons X. Pour notre étude, l'analyse est effectuée sur le substrat d'aluminium recouvert du dépôt obtenu par électrodéposition dans un électrolyte de DES ($\text{LiNO}_3 / \text{NMA}$) auquel on lui ajoute l'acétate de cuivre à 0.02M.

Le spectre de diffraction de rayons X (figure III.11) indique la présence d'une phase cristalline de cuivre et de Li_3N provenant de la décomposition de LiNO_3 . Quant aux autres pics présents sur le spectre, ils représentent le substrat d'aluminium.

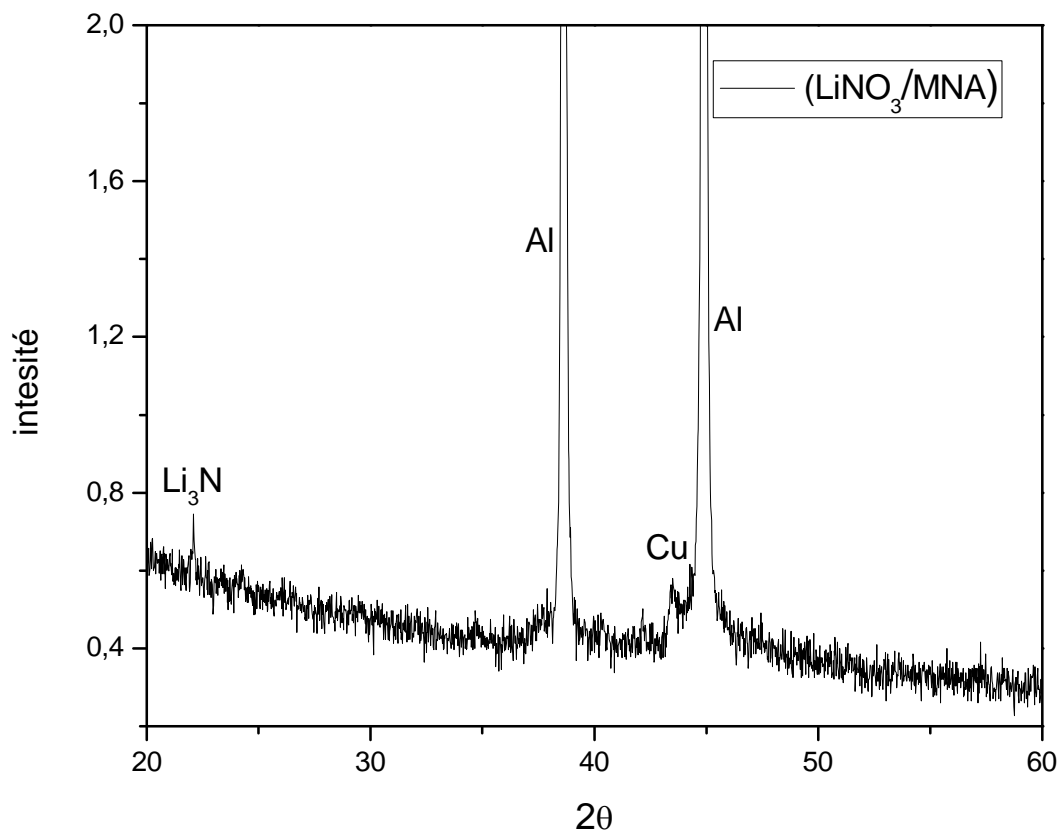


Figure III.11: Spectre DRX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES ($\text{LiNO}_3 / \text{NMA}$) à 0.02M d'acétate de cuivre, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$ et $V_b = 8\text{mV/s}$

III.3.2.2. Caractérisation par chronoampérométrie de l'électrodéposition du cuivre :

La chronoampérométrie est une technique qui révèle des informations très intéressantes sur les premiers instants de dépôts sur le substrat, qui détermine ensuite la croissance dans des étapes ultérieures.

L'évolution de l'intensité de courant en fonction du temps à un potentiel imposé à $-1.3V/ECS$ sur un substrat d'aluminium est représentée sur la figure III.12, les conditions du travail sont les mêmes que celles effectuées pour la voltampérométrie cyclique dans le DES ($LiNO_3 / NMA$) à $0.02M$ d'acétate de cuivre.

Il est clair que la courbe est caractérisée par une diminution rapide du courant en un temps très court, ce qui correspond à la charge de la double couche. Ensuite, par une augmentation du courant due à la croissance des germes du Cu et au nombre croissant de ces germes présents à la surface de l'électrode.

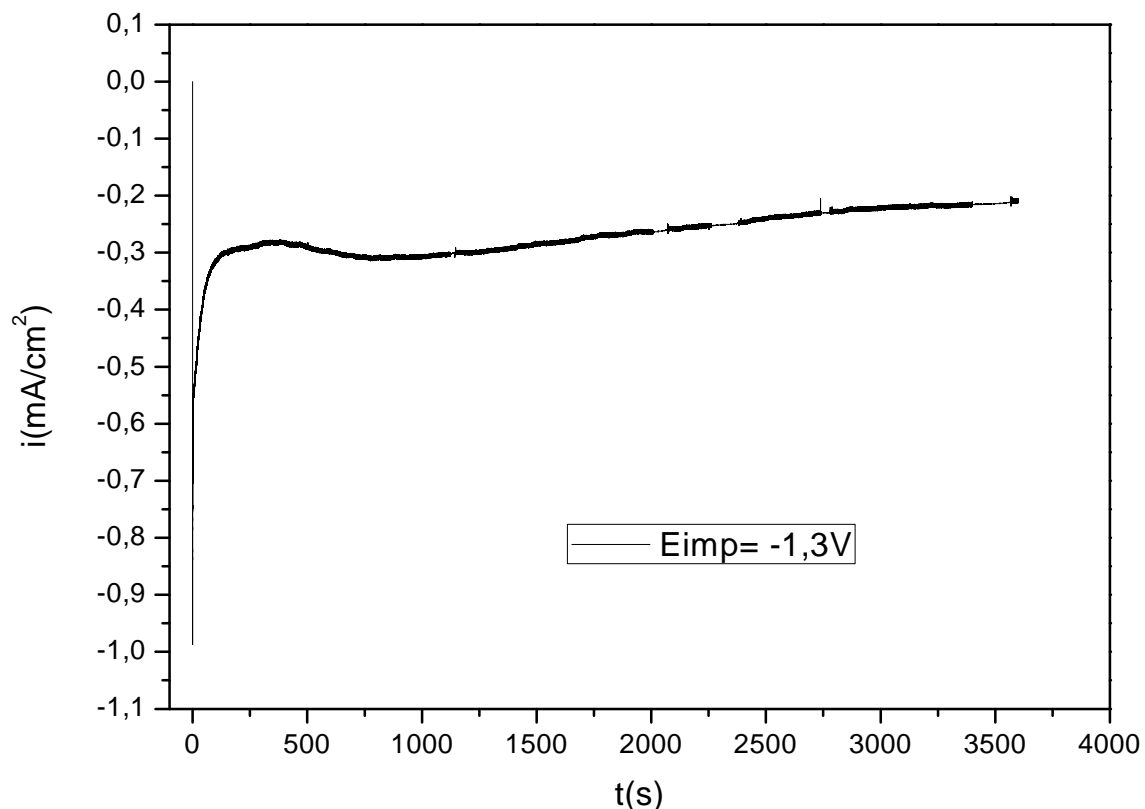


Figure III.12: Chronoampérogramme du dépôt obtenu dans l'électrolyte à base d'un DES ($LiNO_3 / NMA$) à $0.02M$ d'acétate de cuivre, $T = 50^\circ C$, $pH = 6$ et $V_b = 8mV/s$.

1. Caractérisation par DRX :

La figure III.13 illustre le diffractogramme du dépôt obtenu dans l'électrolyte à base d'un DES ($\text{LiNO}_3 / \text{NMA}$) à 0.02M d'acétate de cuivre, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$ et $V_b = 8\text{mV/s}$.

Le spectre DRX montre la présence de plusieurs pics à des valeurs de $2\theta = 38 ; 44$ et 65° respectivement correspondants au substrat d'aluminium. On peut ainsi observer un pic relatif à la présence de cuivre localisé à $2\theta = 43,298^\circ$.

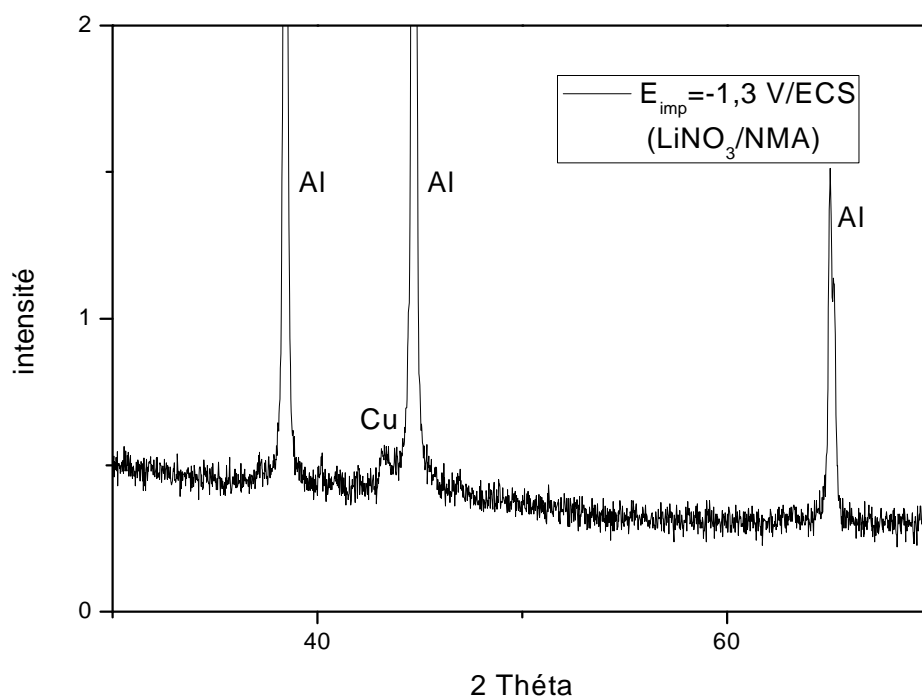


Figure III.13: Spectre DRX du dépôt obtenu dans l'électrolyte à base d'un DES ($\text{LiNO}_3 / \text{NMA}$) à 0.02M d'acétate de cuivre, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$ et $V_b = 8\text{mV/s}$.

Références bibliographiques :

- [1] : A. Boisset, J. Jacquemin, M. Anouti « **Physical properties of a new Deep Eutectic Solvent based on lithium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide and N-methylacetamide as superionic suitable electrolyte for lithium ion batteries and electric double layer capacitors** » *Electrochimica Acta* 102 (2013) 120–126
- [2] : S. Ramesh, R. Shanti, Ezra Morris « Studies on the plasticization efficiency of deep eutectic solvent in suppressing the crystallinity of corn starch based polymer electrolytes » *Carbohydrate Polymers* 87 (2012) 701–706
- [3] : S. Ghosh, S. Roy « **Codeposition of Cu-Sn from Ethaline Deep Eutectic Solvent** » *Electrochimica Acta* (2015)
- [4]: P. Sebastián, E. Vallés, E. Gómez« **Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu(I) stabilization in chloride media** » *Electrochimica Acta* 123 (2014) 285–295
- [5]: Bruno G. Pollet, Jean-Yves Hihn, Timothy J. Mason « **Sono-electrodeposition (20 and 850 kHz) of copper in aqueous and deep eutectic solvents**” *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4248–4256
- [6]: A.P.Abbott, K El Ttaib, G. Frisch, K.J. McKenzie, K.S. Ryder « **Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride**” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21 (2009) 4269-7
- [7]: Q.Z.R. Wang, K. Chen, Y. Hua « **Electrolysis of solid copper oxide to copper in Choline chloride-EG eutectic melt**” *Electrochimica Acta* 121 (2014) 78–82
- [8]: P. Sebastián, E. Torralba, E. Vallés, A. Molina, E. Gómez « **Advances in Copper Electrodeposition in Chloride Excess. A Theoretical and Experimental Approach** » *Electrochimica Acta* 164 (2015) 187–195
- [9]: A.Boisset, S. Menne, J. Jacquemin, A. Balducci, M. Anouti « **Deep eutectic solvents based on N-methylacetamide and a lithium salt as suitable electrolytes for lithium-ion batteries** » *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013), 20054--20063

[10]: W. Zaidi, A. Boisset, J. Jacquemin, L. Timperman, M. Anouti « **Deep Eutectic Solvents Based on N- Methylacetamide and a Lithium Salt as Electrolytes at Elevated Temperature for Activated Carbon-Based Supercapacitors** » . Physical Chemistry, 118 (2014), 4033 – 4042

[11]: X. Jiang, K. Wu, L. Shao, M. Shui, X. Lin, M. Lao, N. Long, Y. Ren, J. Shu « **Lithium storage mechanism in superior high capacity copper nitrate hydrate anode material** » Power Sources, 260 (2014) 218-224

[12]: P.P.R.M.L. Harks, F.M. Mulder, P.H.L. Notten « **In situ methods for Li-ion battery research: A review of recent developments** » Power Sources, 288 (2015) 92-105

A decorative border surrounds the page, featuring a repeating pattern of blue and gold floral motifs. The motifs consist of stylized flowers and scrolling vines, creating a classic and elegant frame.

Conclusion générale

Conclusion & Perspectives

Ces travaux s'intègrent dans une problématique générale de développement des couches minces à base de cuivre et de ses oxydes. Il s'agit aussi d'une contribution à la recherche des nanomatériaux qui complètent la grande famille des matériaux et apportent des avantages et des spécificités qu'il faut, certes, maîtriser.

Dans ce travail, nous nous sommes employés à élaborer des couches minces du cuivre et d'oxydes de cuivre sur un substrat d'aluminium. Ces dépôts ont été préparés au moyen de techniques de mise en œuvre généralement utilisés dans l'électrochimie qui est la méthode d'électrodéposition.

Trois différents bains d'électrodéposition ont été exposés pour l'élaboration des dépôts: le premier est un bain aqueux en utilisant l'eau comme solvant, le deuxième est un électrolyte à base de liquides ioniques où nous avons travaillé avec deux liquides ioniques différents à savoir [pyrro][CH₃COO] et [pyrro][HSO₄] ainsi que le troisième bain c'est un DES avec des sels de lithium (LiTFSI ou LiNO₃) mélangés avec le NMA.

Après une revue des différentes techniques expérimentales de caractérisation, nous nous sommes attachés à présenter les conclusions suivantes:

- ❖ Nous avons réussi à démontrer la bonne maîtrise de la méthode d'électrodéposition, la synthèse électrochimique du cuivre et d'oxydes de cuivre dans les différents milieux qui nous a permis d'obtenir des dépôts à l'échelle nanométrique par l'utilisation des différentes méthodes électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie (continue et pulsé)
- ❖ La caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé des dépôts de formes entièrement différentes du bain à l'autre.
- ❖ Nous avons également caractérisé nos dépôts par diffractométrie de rayons X (DRX) qui a montré que nos dépôts se cristallisent et forment selon le milieu électrolytique des oxydes de cuivre et du cuivre métallique.
- ❖ Nous avons ensuite consacré une partie de cette étude sur le comportement du dépôt obtenu dans des milieux plus ou moins agressifs allant du KOH à 1M puis dans le méthanol à 1M et finalement dans une solution de Na₂SO₄ à 1M. Ces premiers résultats en terme de protection contre la corrosion sont intéressants si l'on considère que notre étude a été réalisée dans des conditions extrêmes de corrosion.

L'ensemble de ce travail montre que l'électrodéposition du cuivre et ses oxydes sur le substrat d'aluminium est effectuée avec succès dans le bain aqueux d'électrodéposition mais pour les LI et les DES, les travaux effectués dans ce cadre restent préliminaires et demandent des recherches plus profondes pour faire une étude complète. Nous pouvons conclure que cette étude constitue surtout une base de travail et un outil méthodologique qui serviront à mieux appréhender et à développer l'électrodéposition des couches minces pour le cuivre et ses oxydes sur le substrat d'aluminium.

Ces travaux de mémoire soulèvent bien plus de questions qu'ils n'en résolvent, et nous sommes bien évidemment au début d'une longue aventure sur la connaissance comportementale de ces dépôts. Les perspectives à ces travaux sont, par conséquent, forts nombreuses et sans être exhaustif, nous en proposons quelques unes qui peuvent se résumer par :

- ❖ Etudier l'influence des paramètres opératoires pour les milieux de LI et DES
- ❖ Tester d'autres substrats ou d'autres réactifs dans les milieux LI et DES
- ❖ Approfondir les recherches afin d'établir l'application convenable pour les dépôts élaboré

Références bibliographiques :

Introduction :

[1] : T. BROURI « **Elaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO** », thèse de doctorat d'université Paris-est, France, 2011.

[2] : J.P. Jolivet « **de la solution à l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse**» Inter Editions/CNRS Editions, France 1994.

[3]: M.S. Hassan, T. Amna, O.B. Yang, M. H. El-Newehy, S.S. Al-Deyab, M.S. Khil «**mart copper oxide nanocrystals: Synthesis, characterization, electrochemical and potent antibacterial activity**» Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 97 (2012) 201–206.

[4]: Y. Dahmane, L. Cagnon, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim, A.Kadri «**Magnetic and structural properties of electrodeposited CoPt and FePt nanowires in nanoporous alumina templates**» Physics D: Applied Physics. 39 (2006), 4523–4528.

[5]: M. Paunovic, M. Schlesinger «**Fundamentals of electrochemical deposition** » Edition JOHN WILEY & SONS, USA, 2006

[6]: M.F. Al-Kuhaili «**Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O)**» Vacuum 82 (2008) 623–629

[7] : G. Moutiers, I. Billard « **Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie** » Technique de l'ingénieur, AF 6712, 2005

Chapitre I : Revue bibliographique :

[1]: O. Fruchart «**Couches minces et nanostructures magnétiques**», éditions T.I, France, 2007

[2]: R.J. CAVA «**Dielectric materials for applications in microwave communications**», Materials Chemistry 11 (2001), 54-62

[3]: J.P. Jolivet «**de la solution à l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse**» InterEditions/CNRS Editions, France, 1994.

- [4]: P. Petrova, B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, «**Microstructural evolution during film growth**», *Vacuum Science & Technology A*, 21, (2003), 5
- [5]: Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang «**CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications**» *Progress in Materials Science* 60 (2014) 208–337
- [6]: A. Richardt, I. Richardt «**Evaporation sous vide In: Galerie A., Traitements de surfaces en phase vapeur**» éditions Lavoisier, France, 2002
- [7]: A. M. Wrobel, I. Blaszczyk-Lezak, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, T. Aoki and J. Kulpinski «**Hard and High-Temperature-Resistant Silicon Carbonitride Coatings Based on N-Silyl-Substituted Cyclodisilazane Rings**» *Electrochemical Society* 155 (2008), 66-76
- [8]: J.K. Rajput, P. Arora, G. Kaur, M. Kaur «**CuFe₂O₄ magnetic heterogeneous nanocatalyst: Low power sonochemical-coprecipitation preparation and applications in synthesis of 4H-chromene-3-carbonitrile scaffolds**» *Ultrasonics Sonochemistry* 26 (2015) 229–240
- [9]: Z. Li, S. Yan, H. Fan «**Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts by microwave irradiation for liquid phase methanol synthesis**» *Fuel* 106 (2013) 178–186
- [10]: L. Perreux, A. Loupy «**A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations**» *Tetrahedron* 57 (2001) 9199-9223
- [11]: A. Durán, P.A.A. DeBeule, M. T. Flores-Arias, C. Bao-Varel «**Synthesis and characterization of erbium-doped SiO₂-TiO₂ thin films prepared by sol-gel and dip-coating techniques onto commercial glass substrates as a route for obtaining active GRadienT-INdex materials**» *Thin Solid Films* 583 (2015) 115
- [12]: M. Bao, D. Wang, S. Liu, L. Kuang, J. Sun, F. Wang, Y. Wen «**Electrodeposition and electrocatalytic activity of Cu₂O film on stainless steel substrate**» *Applied Surface Science* 258 (2012) 8008–8014
- [13]: M. Paunovic, M. Schlesinger, «**Fundamentals of Electrochemical Deposition**». Wiley editions, USA, 1998

- [14]: J. Amblard, « **Electrocristallisation : Aspects fondamentaux** » Techniques de l'ingénieur, D906, 1976.
- [15]: T. Watanabe, « **Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure**», Elsevier (2004) 697.
- [16]: A. Kuhn et F. Argoul. «**Revisited experimental analysis of morphological changes in thin layer electrodeposition**». J. Electroanal. Chem., 371 (1994) 93–100
- [17]: André DARCHEN « **Électrochimie appliquée : Caractérisations des systèmes électrochimiques** » Techniques de l'ingénieur, K800, 2010
- [18]: Joseph Second Borelli « **Essais sur le cuivre** » Editeur Soffietti 1813, France, 2011
- [19]: P. Sebastián, E. Vallés, E. Gómez « **Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu(I) stabilization in chloride media**» Electrochimica Acta 123 (2014) 285–295
- [20]: André Cros, Gilbert Arribet « **initiation à la chimie moderne** » édition Belin, France, 1971
- [21]: P. Blazy, E. Jdid « **Hydrométallurgie du cuivre** » technique de l'ingénieur, M2242, 2002
- [22]: A. Thobor, J.F. Pierson, « **Properties and air annealing of paramelaconite thin films**» *Materials Letters.*, 5722-23 (2003) 3676-3680.
- [23]: P A Korzhavyi, B Johansson « **Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation** » Technical Report SKB TR-11-08, Institute royale de technologie de suède, 2011
- [24] Audrey Chapelle « **Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂** » Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, France, 2012
- [25]: S. Bugarinović, M.R. Vujasinović, Z. Stević, V. Grekulović « **Cuprous Oxide as an active Material for Solar Cells- Solar Cells - New Aspects and Solutions**» Editions. In Tech, Croatie , 2011
- [26]: G. Amin « **ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications**» institute de Technologie (ITN), Sweden, 2012
- [27]: C. Reichardt « **Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes** » Green Chemistry. 7(2005), 339–351

- [28]: M. Anouti, P. Porion, C. Brigouleix, H. Galiano, D. Lemordant : « **Transport properties in two pyrrolidinium-based protic ionic liquids as determined by conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements** », *Fluid Phase Equilibria* 299 (2010) 229–237
- [29]: Olivier-Bourbigou, H.; Vallee, C. « **In Multiphase Homogeneous Catalysis**»; Wiley-VCH: Weinheim, 2 (2005) , pp 413-431.
- [30]: L. C. Tomé, M. Isik, C. S.R. Freire, D. Mecerreyes, I. M. Marrucho « **Novel pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids with cyano counter-anions: High performance membrane materials for post-combustion CO₂ separation**» *Membrane Science* 483 (2015) 155–165
- [31]: R. L. Gardas, M. G. Freire, P. J. Carvalho, I. M. Marrucho, I. M. A. Fonseca, A.G. M. Ferreira, J. A. P. Coutinho « **high-pressure densities and derived thermodynamic properties of Imidazolium-based ionic liquids**». *Chemical and Engineering Data*, 52 (2007), 1.
- [32] : Anne-laure Reveilli « **étude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement** » thèse de doctorat, université de Nancy France, 2010
- [33]: A. J. Walker, N. C. Bruce « **Chemical Communications Cofactor dependent enzyme catalysis in functionalized ionic solvents** » *Chemical Communications*, 22 (2004), 2570
- [34] : T. Gutel « **les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytiques**» thèse de doctorat, université de Lyon 1, France, 2007
- [35] : Y. Dridi « **synthèse et caractérisation physico-chimiques de liquides ioniques protiques** » mémoire d'ingénieur, université de Tours, France, 2008
- [36]: Endres, F.; Bukowski, M.; Hempelmann, R.; Natter, H. *Angew. Chem.* « **Electrodeposition of Nanocrystalline Metals and Alloys from Ionic Liquids** » *Angewandte Chemie, International Edition*, 42(2003), 3428-3430.
- [37]: E. M. Moustafa E. M.; S.Z El Abedin, A Shkurankov, A, E .Zschippang, A.Y. Saad, A. Bund, F. Endres, « **Electrodeposition of Al in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids: in situ STM and EQCM studies**», *Physical Chemistry* 111 (2007), 4693-4704.

[38] : Bachir AOUN « **Liquides ioniques: structure et dynamique** » Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, France, 2010

[39]: Q. Zhang, K. D. O. Vigier, S. Royer, F. Jérôme « **Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications** » *Chemical Society Reviews.*, 41 (2012), 7108–7146

[40]: A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, D. Wilson, «**Eutectic Based Ionic Liquids with Metal Containing Anions and Cations**» *Chemistry European Journal*, 13 (2007), 6495–6501

[41]: A. P. Abbott, G. Capper, S. Gray, «**Design of Improved Deep Eutectic Solvents Using Hole Theory**» *physical chemistry and chemical physics*, 7 (2006), 803–806.

[42]: A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed «**Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids**» *American Chemical Society*, 126 (2004), 9142–9147

Chapitre II : Méthodologie et caractérisation :

[1]: A. Godon «**Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique** » thèse de doctorat d'université de La Rochelle, France, 2010

[2] :R. Modolo, M. Traore, O. Vittori « **Electrodéposition et électrodissolution de sélénium sur électrode de platine en milieu neutre** » *Electrochimica Acta*, 31 (1986), 859-867, 1986

[3]: C. Vargel « **propriétés générales d'aluminium et ses alliages** » Article de Technique de l'ingénieur, M4661, 2005

[4]: R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala « **Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films** » *Thin Solid Films* 500 (2006), 241 – 246.

[5]: L.D.R.D. Perera, W.Siripala, K.T.L. De Silva « **potrntiostatic electrodeposition of cuprous oxide thin films** » *National Science Council of SriLanka*, 24(1996), 299-308

[6]: M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, Y. Dridi, H. Galiano, D. Lemordant « **Synthesis and characterization of new pyrrolidinium based protic ionic liquids. Good and superionic liquids**» *Physical Chemistry*, 112 (2008), 112, 13335

- [7]: M. Anouti, L. Timperman « **A pyrrolidinium nitrate protic ionic liquid-based electrolyte for very low-temperature electrical double-layer capacitors** » *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(2013), 6539
- [8]: M. Anouti, P. Porion, C. Brigouleix, H. Galiano, D. Lemordant « **Transport properties in two pyrrolidinium-based protic ionic liquids as determined by conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements** » *Fluid Phase Equilibria* 299 (2010) 229–237
- [9]: A. Boisset, J. Jacquemin, M. Anouti « **Physical properties of a new Deep Eutectic Solvent based on lithium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide and N-methylacetamide as superionic suitable electrolyte for lithium ion batteries and electric double layer capacitors** » *Electrochimica Acta*, 102 (2013) 120–126
- [10]: W. Zaidi, A. Boisset, J. Jacquemin, L. Timperman, M. Anouti « **Deep Eutectic Solvents Based on N-Methylacetamide and a Lithium Salt as Electrolytes at Elevated Temperature for Activated Carbon-Based Supercapacitors** » *Physical Chemistry*, 118 (2014), 4033–4042
- [11]: H. Girault « **Electrochimie physique et analytique** » presse polytechniques et universitaires romandes, Suisse, 2007
- [12]: A.J. Bard, L. R. Faulkner, « **Electrochimie: principes, méthodes et applications** » éditions Masson, Paris, 1983
- [13]: B.W. Rossiter, J.F. Hamilton « **Electrochemical methods** ». éditions J Wiley, USA, 1986
- [14]: F. Bedioui « **Voltampérométrie. Perfectionnement des techniques** ». *Techniques de l'ingénieur*, P2128, 1999.
- [15]: K.C. Chan, N.S. Qu, D. Zhu « **Quantitative texture analysis in pulse reverse current electroforming of nickel** » *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) 69-73
- [16]: A. A. Pasa, W. Schwarzacher « **Electrodeposition of Thin Films and Multilayers on Silicon** » *physica status solidi*, 173 (1999) 73-84
- [17]: T.G. Rochow, P.A. Tucker « **Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X Rays, or Acoustic** » Plenum Press, New York, 1994

[18]: D.P. Tunstall, S. Patou, R.S. Liu «**Size effects in the NMR of SnO₂ powders**». Materials Research Bulletin, 34 (1999), 1513-1520.

[19]: I.R. Lewis, H.G.M. Edwards “**Handbook of Raman spectroscopy**” Editions Marcel Dekker, New York, USA, 2001

[20]: D. A. Long, “**Raman spectroscopy**” Editions McGraw-Hill, New York, USA, 1977

Chapitre III : Partie I :

[1]: R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala «**Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films** » Thin Solid Films 500 (2006) 241–246

[2]: Deepak P. Dubal, Girish S. Gund, Chandrakant D. Lokhande, Rudolf Holze «**CuO cauliflowers for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition** » Materials Research Bulletin 48 (2013) 923–928

[3]: F. Bayansal, H.A. Çetinkara, S. Kahraman, H.M. Çakmak, H.S. Güder «**Nano-structured CuO films prepared by simple solution methods: Plate-like, needle-like and network-like architectures** » Ceramics International 38 (2012) 1859–1866

[4]: C. Christophe «**Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies ‘silicium et polymères’ pour étude de stress oxydant. Application à la biochimie cutanée**» thèse de doctorat, université de Toulouse, France, 2010

[5]: X. Yu, X. Li, G. Zheng, Y. Wei, A. Zhang, B. Yao «**Preparation and properties of KCl-doped Cu₂O thin film by electrodeposition** » Applied Surface Science 270 (2013) 340–345

[6]: D. Qiu, B. Zhao, Z. Lin, L. Pu, L. Pan, Y. Shi «**In situ growth of CuO nanoparticles on graphene matrix as anode material for lithium-ion batteries** » Materials Letters 105 (2013) 242–245

[7]: G.Y. ying, Z.Q. hua, Y.T. .zu, L. Wei, Z. Du-chao «**Lead electrodeposition from alkaline solutions containing xylitol** » The Transactions of Nonferrous Metals Society of China 21(2011) 1407-1413

- [8]: Y. Tang*, Z. Chen, Z. Jia, L. Zhang, J. Li « **Electrodeposition and characterization of nanocrystalline cuprous oxide thin films on TiO₂ films** » Materials Letters 59 (2005) 434–438
- [9]: M.S. Hassan, T. Amna, O-B. Yang, M.H. El-Newehy, S.S. Al-Deyab, M.S. Khil « **Smart copper oxide nanocrystals: Synthesis, characterization, electrochemical and potent antibacterial activity** » Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 97 (2012) 201–206
- [10]: J.L. Yin, J.Y. Park « **Electrochemical investigation of copper/nickel oxide composites for supercapacitor applications** » hydrogen energy 39 (2014) 16562-16568.
- [11]: Z. Chen, M.L. Zhang, W. Han, Z.Y. Hou, Y.D. Yan “**Electrodeposition of Li and electrochemical formation of Mg–Li alloys from the eutectic LiCl–KCl**” Alloys and Compounds 464 (2008) 174–178
- [12]: J.L. Yin et al J.L. Yin, J.Y. Park « **Electrochemical investigation of copper/nickel oxide composites for supercapacitor applications** » hydrogen energy 39 (2014) 16562-16568
- [13]: J. Bhandari, F. Khan, R. Abbassi, V. Garaniya, R. Ojeda « **Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures-A technical review**” Loss Prevention in the Process Industries 37 (2015) 39-62
- [14]: , Y. Wang, G. Cheng, W. Wu, Q. Qiao, Y. Li, X. Li “**Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions** » Applied Surface Science 349(2015) 746–756
- [15] : S. Sharifi-Asl, F. Mao, P. Lu, B. Kursten, D. D. Macdonald “**Exploration of the effect of chloride ion concentration and temperature on pitting corrosion of carbon steel in saturated Ca(OH)₂ solution**” Corrosion Science 98 (2015) 708–715

Chapitre III: Partie II:

- [1]: Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Y.T. Wang, H.J. Lu, X.Y. Zhang « **Effects of ionic liquid additive [BMIM]HSO₄ on copper electro-deposition from acidic sulfate electrolyte** » Hydrometallurgy 98 (2009) 291–297.
- [2]: S. Zein El Abedin, A. Prowald, F. Endres « **Fabrication of highly ordered macroporous copper films using template-assisted electrodeposition in an ionic liquid** » Electrochemistry Communications 18 (2012) 70–73.
- [3]: N. Mukherjee, B. Show, S.K. Maji, U. Madhu, S.K. Bhar, B.C. Mitra, G.G. Khan, A. Mondal « **CuO nano-whiskers: Electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity** » Materials Letters 65 (2011) 3248–3250.
- [4]: Sokolov A.P., Kisliuk A., Quitmann D.« **Evaluation of Density of Vibrational States of Glasses From Low-Frequency Raman Spectra** », The American Physical Society, 48 (1993), 7692-7695.
- [5]: J. F. Xu, W. Ji, Z. X. Shen, W. S. Li, S. H. Tang, X. R. Ye, D. Z. Jia, X. Q. Xin, « **Raman Spectra of CuO nanocrystals** », Raman Spectroscopy 30 (1999) 413
- [6]: J. C. Irwin, J. Chrzanowski, T. Wei, D. J. Lockwood, X. Q. Xin, « **Raman scattering from single crystals of cupric oxide** », Physica C 166 (1990) 456-464

Chapitre III: Partie III:

[1] : .A. Boisset, J. Jacquemin, M. Anouti « **Physical properties of a new Deep Eutectic Solvent based on lithium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide and N-methylacetamide as superionic suitable electrolyte for lithium ion batteries and electric double layer capacitors** » *Electrochimica Acta* 102 (2013) 120–126

[2] : **S. Ramesh, R. Shanti, Ezra Morris** « Studies on the plasticization efficiency of deep eutectic solvent in suppressing the crystallinity of corn starch based polymer electrolytes » *Carbohydrate Polymers* 87 (2012) 701–706

[3] : S. Ghosh, S. Roy « **Codeposition of Cu-Sn from Ethaline Deep Eutectic Solvent** » *Electrochimica Acta* (2015)

[4]: P. Sebastián, E. Vallés, E. Gómez« **Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu(I) stabilization in chloride media** » *Electrochimica Acta* 123 (2014) 285–295

[5]: Bruno G. Pollet, Jean-Yves Hihn, Timothy J. Mason « **Sono-electrodeposition (20 and 850 kHz) of copper in aqueous and deep eutectic solvents**» *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4248–4256

[6]: A.P.Abbott, K El Ttaib, G. Frisch, K.J. McKenzie, K.S. Ryder « **Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride**» *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21 (2009) 4269-7

[7]: Q.Z.R. Wang, K. Chen, Y. Hua « **Electrolysis of solid copper oxide to copper in Choline chloride-EG eutectic melt**» *Electrochimica Acta* 121 (2014) 78–82

[8]: P. Sebastián, E. Torralba, E. Vallés, A. Molina, E. Gómez « **Advances in Copper Electrodeposition in Chloride Excess. A Theoretical and Experimental Approach** » *Electrochimica Acta* 164 (2015) 187–195

[9]: A.Boisset, S. Menne, J. Jacquemin, A. Balducci, M. Anouti « **Deep eutectic solvents based on N-methylacetamide and a lithium salt as suitable electrolytes for lithium-ion batteries** » *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013), 20054--20063

[10]: W. Zaidi, A. Boisset, J. Jacquemin, L. Timperman, M. Anouti « **Deep Eutectic Solvents Based on N- Methylacetamide and a Lithium Salt as Electrolytes at Elevated Temperature for Activated Carbon-Based Supercapacitors** » . Physical Chemistry, 118 (2014), 4033 – 4042

[11]: X. Jiang, K. Wu, L. Shao, M. Shui, X. Lin, M. Lao, N. Long, Y. Ren, J. Shu « **Lithium storage mechanism in superior high capacity copper nitrate hydrate anode material** » Power Sources, 260 (2014) 218-224

[12]: P.P.R.M.L. Harks, F.M. Mulder, P.H.L. Notten « **In situ methods for Li-ion battery research: A review of recent developments** » Power Sources, 288 (2015) 92-105

Résumé :

Ce travail a pour but de d'élaborer des dépôts le cuivre ou ses oxydes sur un substrat d'aluminium dans différents milieux par la méthode d'électrodéposition. Les électrolytes aqueux neutres à base de sels d'acétate de cuivre montrent les meilleures performances électrochimiques. Les électrolytes non aqueux originaux ont été également testés pour la synthèse de ces dépôts et plus particulièrement, les LI à base de la pyrrolidine et un acide et les solvants « Deep Eutectic » à base de N-méthylacétamide et de sels de Lithium. Ces derniers semblent prometteurs comme électrolytes pour des applications en électrochimie et ils donnent de bons résultats.

Mots clés: Electrodéposition, Cuivre, CuO, Cu₂O, LI, DES

Abstract:

The aim of this work was to elaborate deposits copper or its oxide on aluminium substrate with different electrolyte using the electrodeposition method. The neutral aqueous electrolyte based on copper acetate salt shows the best electrochemical performances. The original non-aqueous electrolytes were also tested for the synthesis of these deposits in particular, the LI based on pyrrolidine with acid and the solvents "Deep Eutectic" based on N-methylacetamide with lithium salts. They look promising as electrolyte for applications in electrochemistry and they give good results

Key words: Electrodéposition, Cuivre,

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو ترسيب النحاس او اكسيد النحاس على ركيزة من الالمنيوم في بيئات مختلفة باستخدام طريقة الترسيب الكهربائي. الشوارد المائية المحايدة المعدة على اساس املاح خلات النحاس تعطي افضل العروض الكهروكيميائية . لقد تم ايضا اختبار الشوارد غير المائية لتركيب هذه الرواسب و بالاخص السوائل الايونية و المذيبات سهلة الانصهار و النتائج المحصلة تبدو واعدة للتطبيقات الكهروكيميائية و تعطي نتائج حسنة

كلمات البحث: الترسيب الكهربائي النحاس, CuO, Cu₂O, LI, DES