



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A.MIRA-BEJAIA

Faculté de Technologie  
Département Génie des Procédés  
Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE)

# THÈSE

Présentée par

**ZAIDI Nadia**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES**

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**Electrodéposition des couches minces d'oxydes de cuivre sur un substrat d'aluminium dans différents milieux : Simulation de la vitesse de dépôt**

Soutenue le : .....

Devant le Jury composé de :

| Nom et Prénom          | Grade      |                      |            |
|------------------------|------------|----------------------|------------|
| Mr Hafit KHIREDDINE    | Professeur | Univ. de Béjaïa      | Président  |
| Mr Laïd MAKHLOUFI      | Professeur | Univ. de Béjaïa      | Rapporteur |
| Mr Amor AZIZI          | Professeur | Univ. de Sétif       | Examineur  |
| Mr Abdelhafid DIB      | Professeur | Univ. de Béjaïa      | Examineur  |
| Mr. Ahmed-zaid TOUDERT | Professeur | ENP Alger            | Examineur  |
| Mr. Hakim LOUNICI      | Professeur | Univ. de Bouira      | Examineur  |
| Mr Philippe MANDIN     | Professeur | Univ. de UBS, France | Invité     |

Année Universitaire : 2022/2023

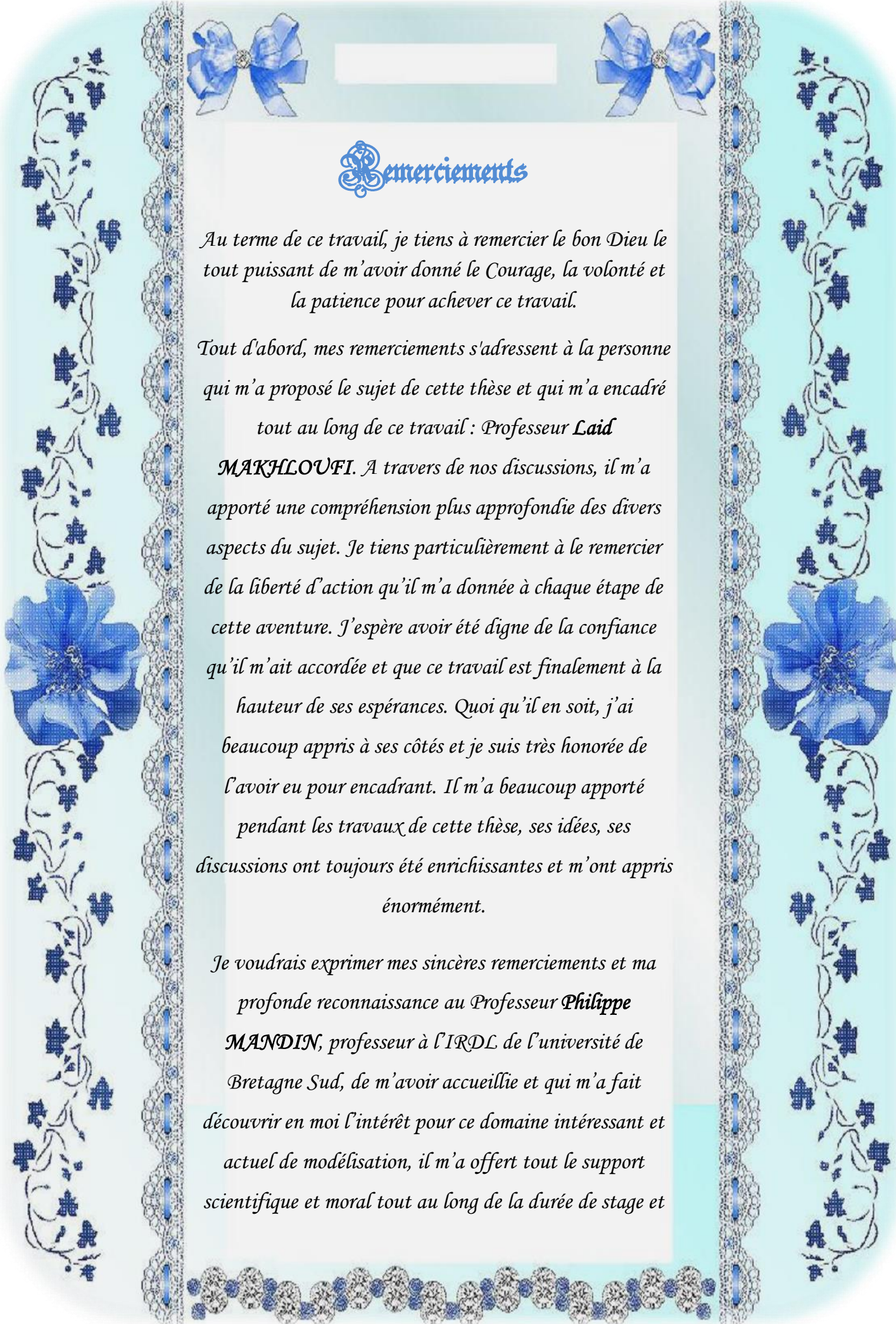


## Remerciements

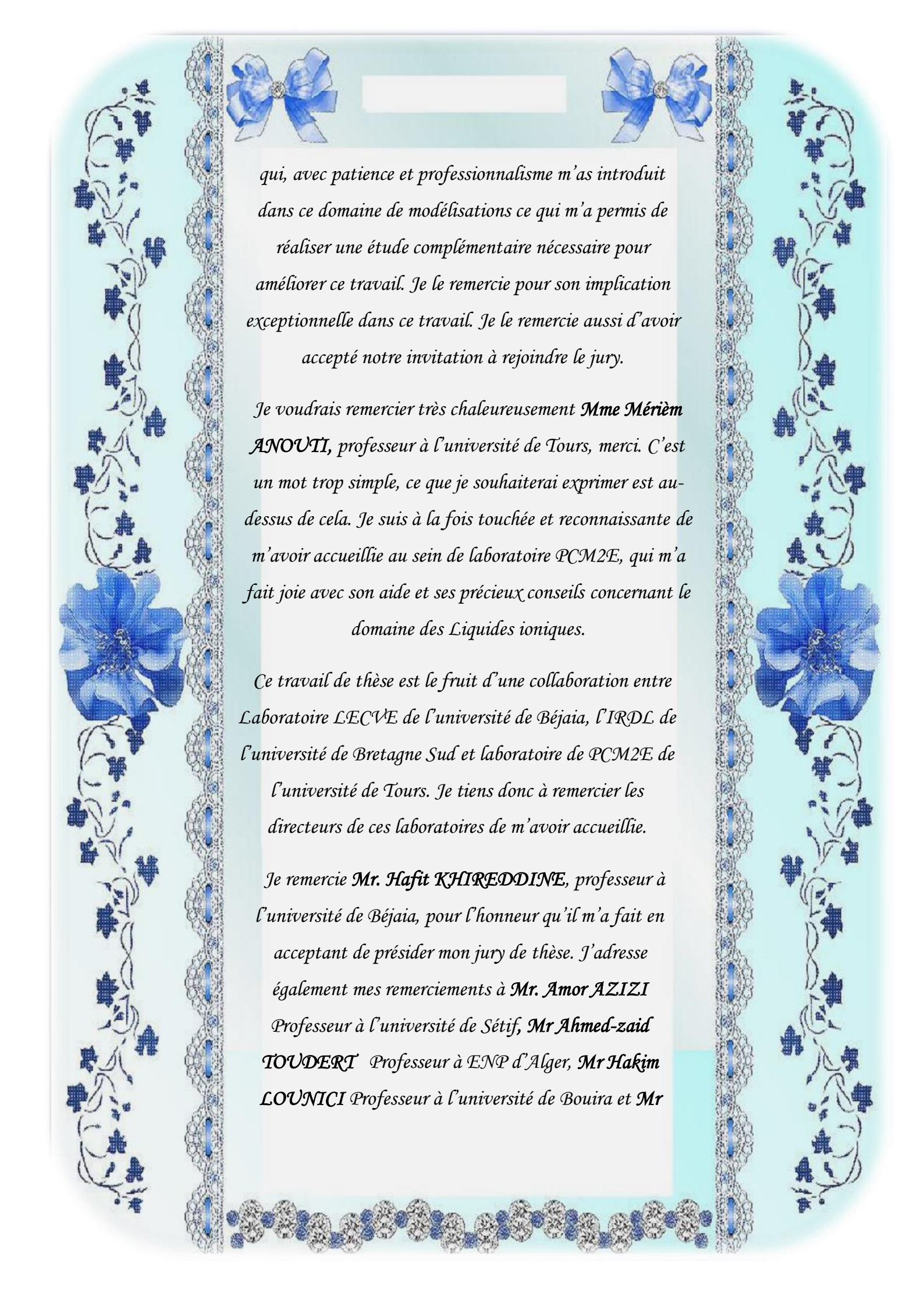
*Au terme de ce travail, je tiens à remercier le bon Dieu le tout puissant de m'avoir donné le Courage, la volonté et la patience pour achever ce travail.*

*Tout d'abord, mes remerciements s'adressent à la personne qui m'a proposé le sujet de cette thèse et qui m'a encadré tout au long de ce travail : Professeur **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. Quoiqu'il en soit, j'ai beaucoup appris à ses côtés et je suis très honorée de l'avoir eu pour encadrant. Il m'a beaucoup apporté pendant les travaux de cette thèse, ses idées, ses discussions ont toujours été enrichissantes et m'ont appris énormément.*

*Je voudrais exprimer mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance au Professeur **Philippe MANDIN**, professeur à l'IRDLD de l'université de Bretagne Sud, de m'avoir accueillie et qui m'a fait découvrir en moi l'intérêt pour ce domaine intéressant et actuel de modélisation, il m'a offert tout le support scientifique et moral tout au long de la durée de stage et*








qui, avec patience et professionnalisme m'as introduit dans ce domaine de modélisations ce qui m'a permis de réaliser une étude complémentaire nécessaire pour améliorer ce travail. Je le remercie pour son implication exceptionnelle dans ce travail. Je le remercie aussi d'avoir accepté notre invitation à rejoindre le jury.

Je voudrais remercier très chaleureusement **Mme Mérièm ANOUI**, professeur à l'université de Tours, 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 de m'avoir accueillie au sein de laboratoire PCM2E, qui m'a fait joie avec son aide et ses précieux conseils concernant le domaine des Liquides ioniques.

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre Laboratoire LECVE de l'université de Béjaia, l'IRDL de l'université de Bretagne Sud et laboratoire de PCM2E de l'université de Tours. Je tiens donc à remercier les directeurs de ces laboratoires de m'avoir accueillie.

Je remercie **Mr. Hafit KHIREDDINE**, professeur à l'université de Béjaia, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse. J'adresse également mes remerciements à **Mr. Amor AZIZI** Professeur à l'université de Sétif, **Mr Ahmed-zaid TOUDERT** Professeur à ENP d'Alger, **Mr Hakim LOUNICI** Professeur à l'université de Bouira et **Mr**





*Abdelhafid DIB, professeur à l'université de Béjaia, pour leur participation au jury, l'intérêt porté à ces travaux de recherche, leurs observations et commentaires constructifs.*

*Je tiens à remercier **les membres de famille** qui ont cru en moi et m'ont beaucoup aidé. J'ai de nombreuses fois apprécié leurs présence et leurs tendresse et je suis très reconnaissante pour leurs patience, également pour leurs conseils et d'être toujours présents pour l'écoute qu'ils m'ont accordée, je cite particulièrement : **Warda, Khaled, Nassim, Azdine, Assma, Sylvia**, et notre petite ange **Ayline (Nouna)**.*

*Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu de travailler au sein des laboratoires PCM2E et l'IRD, 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 suis très reconnaissante au **Pr Houa MAKHLOUFI** pour l'aide qu'elle m'a apporté...et je ne pourrai jamais la remercier assez.*

*Un énorme **MERCI** pour des personnes tout simplement géniales : l'équipe de laboratoire L'ECVE qui m'a aidée, soutenue, et encouragée pour la réalisation de cette thèse en particulier **Mme Souad TOUAZI**.*





*Ce travail doit également beaucoup aux membres du département de Génie des procédés et de la faculté Technologie en particulier **Nora OUALAH**. ....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 bloc génie des procédés de m'avoir apporté l'aide dont j'avais besoin.*

*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.*

*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 tous les gens qui m'ont aidé de loin ou de près pour la réalisation de ce travail.*





## Dédicaces

*A ma mère...*

*Toutefois, après ces brefs instants d'illusions ou de déni, la dure réalité me frappe en plein visage et mon cœur éclate, laissant la douleur s'emparer de tout mon être, des larmes qui ne cessent jamais de couler, des vides qui ne se combent pas, des personnes qu'on ne remplace jamais. Tu n'es plus là ma maman adorée, ma meilleure amie, ma complice de tout moment. Pourquoi faut-il que tes caresses cessent ? Ton départ soudain est comme un monde qui s'éteint, cette maudite maladie qui t'as emporté trop vite me fait effondrer mon monde, maintenant que tu es partie je ne comprends plus la vie et j'ai l'impression que les sourires viennent uniquement pour masquer nos peines. Alors voilà ma Maman adorée pourquoi aujourd'hui je pleure ton départ, tu me manques autant que je souffre de ton absence*

*"Tu n'es plus là où tu étais, mais tu es partout là où je suis"*

*Victor hugo*

لا فراق يكسر حنايا القلب إلا فقدان الأم بعد رحيل الأم لا حزن ينتهي  
ولا فرح يكتمل ولا سعادة مكتملة

اللهم ارحم أمي، واغفر لها واجعل قبرها روضة من رياض الجنة



# *Liste des abréviations*

*LI* : Liquide ionique.

*DES* : Deep Eutectic solvants.

*PVD*: Physical Vapor Deposition

*CVD* : Chemical Vapor Deposition.

*ECS* : Electrode au Calomel Saturée en  $\text{Cl}^-$

*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][NO<sub>3</sub>]*: pyrrolydinium nitrate

*[Pyrro][CH<sub>3</sub>COO]*: pyrrolydinium acétate

*[Pyrro][HSO<sub>4</sub>]*: pyrrolydinium hydrogène sulfate.

*LiTFSI*: lithium trifluoromethylsulfonylimide.

*NMA* : N-méthylacétamide

*RDE* : Rotating Disc Electrode

*PIV* : vélocimétrie par images de particules

*DCE* : Dichloroéthane

# *Liste des tableaux*

## *Chapitre I :*

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tableau I.1.</b> Données cristallographiques du cuivre métallique     | <b>22</b> |
| <b>Tableau I.2 :</b> Paramètres cristallographiques de Cu <sub>2</sub> O | <b>26</b> |
| <b>Tableau I.3 :</b> Paramètres cristallographiques de CuO               | <b>28</b> |
| <b>Tableau I.4 :</b> Exemples d'anions des LI                            | <b>34</b> |

## *Chapitre III :*

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tableau III. 1 :</b> détermination des valeurs des coefficients de diffusion de L'élément électroactif (Cu <sup>2+</sup> ) par la méthode de Cottrell | <b>98</b> |
|--|-----------|

## *Chapitre V :*

|  |            |
|--|------------|
| <b>Tableau V. 1 :</b> détermination des valeurs de D à partir de la pente de Levich pour Cu                | <b>140</b> |
| <b>Tableau V. 2 :</b> détermination des valeurs de D à partir de la pente de Levich pour Cu <sub>2</sub> O | <b>142</b> |
| <b>Tableau V. 3 :</b> détermination des valeurs de D à partir de la pente de Levich pour CuO               | <b>143</b> |
| <b>Tableau V. 4 :</b> Valeurs de Nombres de Reynolds calculées   | <b>145</b> |
| <b>Tableau V.5 :</b> Tableau récapitulatif de tous les calculs relatifs aux vitesses de dépôt du cuivre    | <b>149</b> |
| <b>Tableau V. 6 :</b> Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle                           | <b>151</b> |
| <b>Tableau V. 7 :</b> Tableau récapitulatif des calculs de vitesse   | <b>154</b> |
| <b>Tableau V. 8 :</b> Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle                           | <b>155</b> |
| <b>Tableau V. 9 :</b> Tableau récapitulatif des calculs de vitesse   | <b>157</b> |
| <b>Tableau V. 10 :</b> Comparaison entre les résultats expérimentaux et le model                           | <b>158</b> |



# Figures

## Chapitre I

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I. 1 :</b> Diagramme Eh-pH pour le système Mn-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O à 25°C  | 9  |
| <b>Figure I. 2 :</b> Diagrammes de niveau d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant  | 13 |
| <b>Figure I. 3:</b> les trois modes de croissance d'une couche mince   | 16 |
| <b>Figure I. 4 :</b> Représentation schématique de la structure cristallographique du cuivre métallique  | 22 |
| <b>Figure I. 5 :</b> diagramme E-pH du cuivre dans l'eau   | 24 |
| <b>Figure I. 6 :</b> Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu <sub>2</sub> O  | 26 |
| <b>Figure I. 7 :</b> Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO : les sphères grises représentent les ions Cu <sup>2+</sup> et les sphères rouges les ions O <sup>2-</sup>     | 29 |
| <b>Figure I. 8 :</b> Classification des solvants selon le type de liaisons chimiques mis en jeu  | 32 |
| <b>Figure I. 9 :</b> Cations des liquides ioniques   | 34 |
| <b>Figure I. 10 :</b> Diagramme de phase du système N-méthylacétamide (MAc)-nitrate de lithium (LiNO <sub>3</sub> ) ; la courbe en rouge correspond aux températures de transition vitreuse des mélanges | 37 |

## Chapitre II

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure II. 1 :</b> Dispositif expérimental utilisé.   | 47 |
| <b>Figure II. 2 :</b> Cellule électrochimique  | 48 |
| <b>Figure II. 3 :</b> Les substrats d'aluminium  | 50 |
| <b>Figure II. 4 :</b> Potentiostat   | 50 |
| <b>Figure II. 5 :</b> Solution aqueuse d'acétate de cuivre   | 51 |
| <b>Figure II. 6 :</b> Le dispositif expérimental   | 52 |
| <b>Figure II. 7 :</b> Le dispositif de distillation par évaporation  | 53 |
| <b>Figure II. 8:</b> (a): [pyrr][CH <sub>3</sub> COO] pur , (b) : [pyrr][ CH <sub>3</sub> COO] <sup>+</sup> Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> | 54 |
| <b>Figure II. 9:</b> [pyrr][ CH <sub>3</sub> COO] <sup>+</sup> Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>  | 54 |
| <b>Figure II. 10 :</b> (a) : LiTFSI/NMA pur, (b) : LITFSI/NMA <sup>+</sup> Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                                  | 55 |

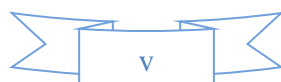
|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figure II. 11 :</b> Caractéristiques du régime continu et du régime pulsé | <b>57</b> |
| <b>Figure II. 12 :</b> Courbe obtenue par chronoamperometrie                 | <b>59</b> |
| <b>Figure II. 13 :</b> le dispositif de la PIV utilisé                       | <b>60</b> |
| <b>Figure II. 14 :</b> Microscope électronique à balayage                    | <b>62</b> |
| <b>Figure II. 15 :</b> Schéma de la loi de Bragg                             | <b>63</b> |
| <b>Figure II. 16 :</b> Diffractomètre de type BRUKER D8 ADVANCE X            | <b>64</b> |
| <b>Figure II. 17 :</b> Schéma de principe d'un spectromètre Raman            | <b>65</b> |
| <b>Figure II. 18 :</b> conductimètre de type METTLER-TOLEDO                  | <b>66</b> |

### ***Chapitre III :***

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figure III. 1 :</b> 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, $v_b=8\text{mV/s}$ , $T=50^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=6$                | <b>72</b> |
| <b>Figure III. 2 :</b> Images MEB du dépôt obtenu par voltampérométrie sur le substrat d'aluminium dans une solution aqueuse $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$ , $v_b=8\text{mV/s}$ , $T=50^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=6$   | <b>75</b> |
| <b>Figure III. 3 :</b> Spectre EDX du dépôt obtenu par voltampérométrie sur le substrat d'aluminium dans une solution aqueuse à $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$ , $v_b=8\text{mV/s}$ , $T=50^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=6$  | <b>75</b> |
| <b>Figure III. 4 :</b> la pénétration des électrons d'énergie initiale focalisés sur un substrat d'aluminium   | <b>76</b> |
| <b>Figure III. 5 :</b> Diagramme de diffraction des rayons X de dépôt de cuivre et ses oxydes sur le substrat d'aluminium obtenus par voltampérométrie dans une solution aqueuse à $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$ , $v_b=8\text{mV/s}$ , $T=50^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=6$ | <b>77</b> |
| <b>Figure III. 6 :</b> Chronoampérogrammes à différents potentiels imposés sur le substrat d'aluminium dans une solution $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$ , $v_b=8\text{mV/s}$ , $T=50^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=6$   | <b>78</b> |
| <b>Figure III. 7 :</b> Images MEB du dépôt obtenu à $-0,6\text{ V}$ sur substrat d'aluminium dans une solution à $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$ , $v_b=8\text{mV/s}$ , $T=50^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=6$   | <b>79</b> |
| <b>Figure III. 8 :</b> Spectre EDX du dépôt obtenu à $E= -0,6\text{ V}$ de substrat d'aluminium dans une solution à $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$ , $v_b=8\text{mV/s}$ , $T=50^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=6$  | <b>80</b> |
| <b>Figure III. 9 :</b> Images MEB du dépôt obtenu à $E= -0,8\text{ V}$ sur le substrat d'aluminium dans une solution à $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$ , $v_b=8\text{mV/s}$ , $T=50^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=6$   | <b>81</b> |
| <b>Figure III. 10 :</b> Spectre EDX du dépôt obtenu à $E= -0,8\text{V}$ sur le substrat d'aluminium dans une solution à $[\text{Cu}^{2+}]=0,02\text{M}$ , $v_b=8\text{mV/s}$ , $T=50^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=6$  | <b>81</b> |



|   |            |
|---|------------|
| <b>Figure III. 11</b> : Spectres DRX de dépôt de cuivre et ses oxydes sur le substrat d'aluminium obtenus par chronoampérométrie à différents $E_{imp}$ avec $[Cu^{2+}] = 0,02M$ , $v_b = 8mV/s$ , $T = 50^\circ C$ , $pH = 6$                              | <b>82</b>  |
| <b>Figure III. 12</b> : 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 $V_b = 8mV/s$ , $T = 50^\circ C$ , $pH = 6$ | <b>83</b>  |
| <b>Figure III. 13</b> : Effet de la température sur les conductivités électriques pour la solution aqueuse de $0,02M$ d'acétate de cuivre à avec $v_b = 8mV/s$ , $T = 50^\circ C$ , $pH = 6$  | <b>85</b>  |
| <b>Figure III. 14</b> : Courbes voltampérométriques de la solution aqueuse à $0.02M$ d'acétate de cuivre aux différents $pH$ avec $v_b = 8mV/s$ , $T = 50^\circ C$  | <b>86</b>  |
| <b>Figure III. 15</b> : Variation du $pH$ en fonction de la température   | <b>87</b>  |
| <b>Figure III. 16</b> : 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 $T = 50^\circ C$ , $pH = 6$              | <b>88</b>  |
| <b>Figure III. 17</b> : Courbes voltampérométriques obtenues dans la solution aqueuse de $0,02M$ d'acétate de cuivre avec différents substrats avec $V_b = 8mV/s$ , $T = 50^\circ C$ , $pH = 6$   | <b>89</b>  |
| <b>Figure III. 18</b> : Images MEB de dépôt de cuivre et de ses oxydes sur le substrat d'aluminium non traité $[Cu^{2+}] = 0,02M$ , $V_b = 8mV/s$ , $T = 50^\circ C$ , $pH = 6$   | <b>91</b>  |
| <b>Figure III. 19</b> : Spectre EDX de dépôt de cuivre sur le substrat d'aluminium non traité avec $[Cu^{2+}] = 0,02M$ , $v_b = 8mV/s$ , $T = 50^\circ C$ , $pH = 6$  | <b>91</b>  |
| <b>Figure III. 20</b> : Chronopotentiogrammes à différentes concentrations de l'ion $Cu^{2+}$ en solution, à $i_{imp} = 2,5 A.m^{-2}$ , $50^\circ C$ , à $0.02M$ , $pH = 6$   | <b>93</b>  |
| <b>Figure III. 21</b> : Chronopotentiogrammes impulsionnels dans une solution $[Cu^{2+}] = 0.02M$   | <b>94</b>  |
| <b>Figure III. 22</b> : La voltammétrie à plusieurs cycles sur une électrode d'aluminium dans la solution aqueuse de $0,02M$ d'acétate de cuivre, $V_b = 8mV/s$ , $T = 50^\circ C$ , $pH = 6$   | <b>96</b>  |
| <b>Figure III. 23</b> : Tracés des droites de Cottrell dans la solution de $[Cu^{2+}] = 0.02M$ , $50^\circ C$ , à et $pH$ de $6$  | <b>97</b>  |
| <b>Figure III. 24</b> : droite de Sand : la racine carrée des temps de transition en fonction de la concentration   | <b>99</b>  |
| <b>Figure III. 25</b> : Voltammétrie de dépôt cuivre et ses oxydes sur un substrat d'aluminium comme anode et le carbone actif poreux comme cathode à différentes vitesses de balayage de $0.1$ à $2 V.s^{-1}$  | <b>101</b> |



## **Chapitre IV :**

- Figure V.1 :** Courbes voltampérométriques de l'électrode d'aluminium dans une cellule électrochimique contenant le [pyrro][CH<sub>3</sub>COO] et 0.02M d'acétate de cuivre T=50°C, V<sub>b</sub>=8mV **107**
- Figure IV. 2 (a) : Images MEB (b) :** Spectre EDX du dépôt de cuivre dans l'électrolyte [pyrro][CH<sub>3</sub>COO], [Cu]<sup>2+</sup>=0.02M à T=50°C, V<sub>b</sub>=8mV/s **109**
- Figure III.3 :** Courbes voltampérométriques de dépôt de cuivre dans un électrolyte de [pyrro][HSO<sub>4</sub>] et Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> à 0.02M, T=50°C, vb=8mV/s **111**
- Figure IV.4 :** Images de MEB du dépôt obtenu dans un électrolyte de [pyrro][HSO<sub>4</sub>] et Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> à 0.02M, T=50°C, vb=8mV/s **112**
- Figure IV. 5 :** Spectre EDX du dépôt obtenu dans un électrolyte de [pyrro][HSO<sub>4</sub>] et Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> à 0.02M, T=50°C, vb=8mV/s **112**
- Figure IV. 6 :** Images MEB du dépôt obtenu dans le [pyrro][HSO<sub>4</sub>], [Cu]<sup>2+</sup>=0,02M, T=50°C, V<sub>b</sub>=8mV/s, recuit sous air à 600°C pour t=30 min **113**
- Figure IV. 7 :** Spectre EDX du dépôt obtenu dans le [pyrro][HSO<sub>4</sub>], [Cu]<sup>2+</sup>=0,02M, T=50°C, vb=8mV/s, recuit sous air à 600°C pour t=30min **114**
- Figure IV.8 :** Spectres DRX des dépôts obtenus à partir de [pyrro][HSO<sub>4</sub>] et [Cu]<sup>2+</sup>=0,02M, T=50°C, V<sub>b</sub>=8mV/s:(a): dépôt non recuit, (b): dépôt recuit à l'air à 600°C pour t=30min **115**
- Figure IV.9 :** Spectres Ramans de dépôt de cuivre dans tout les milieux à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V<sub>b</sub>= 8mV/s: (a): pyrro][HSO<sub>4</sub>] non recuit, (b): pyrro][HSO<sub>4</sub>] recuit **116**
- Figure IV.10 :** Courbes voltampérométriques dans la solution DES (LiTFSI dans NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T=50°C, pH = 4 V<sub>b</sub>=8mV/s **120**
- Figure IV.11 :** Images MEB et 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<sub>b</sub>= 8mV/s **122**
- Figure IV.12 :** 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<sub>b</sub>= 8mV/s **123**
- Figure IV.13 :** 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<sub>b</sub>= 8mV/s **125**
- Figure IV.14 :** 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<sub>b</sub>= 8mV/s **126**



|   |            |
|---|------------|
| <b>Figure IV.15 :</b> Représentation schématique du système de cation-NMA-anion   | <b>127</b> |
| <b>Figure IV.16 :</b> Courbes voltampérométriques dans une solution DES (LiNO <sub>3</sub> / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T=50°C, pH = 6 V <sub>b</sub> =8mV/s                           | <b>127</b> |
| <b>Figure IV.17 :</b> Images MEB du dépôt obtenu dans un électrolyte de DES (LiNO <sub>3</sub> / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V <sub>b</sub> = 8mV/s                 | <b>129</b> |
| <b>Figure IV.18 :</b> Spectre EDX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiNO <sub>3</sub> / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V <sub>b</sub> = 8mV/s       | <b>129</b> |
| <b>Figure IV.19 :</b> Spectre DRX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiNO <sub>3</sub> / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V <sub>b</sub> = 8mV/s       | <b>130</b> |
| <b>Figure IV.20 :</b> Chronoampérogramme du dépôt obtenu dans l'électrolyte à base d'un DES (LiNO <sub>3</sub> / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V <sub>b</sub> = 8mV/s | <b>131</b> |
| <b>Figure IV.21 :</b> Spectre DRX du dépôt obtenu dans l'électrolyte à base d'un DES (LiNO <sub>3</sub> / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V <sub>b</sub> = 8mV/s        | <b>132</b> |

## **Chapitre V**

|  |            |
|--|------------|
| <b>Figure V. 1 :</b> Variation du courant en fonction du potentiel d'électrode à disque tournant d'Aluminium à différentes conditions opératoires : (a) [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,02 M, T = 30 °C, (b) [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,02 M, T = 40 °C, (c) [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,02 M, T = 50 °C (d) [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,01 M, T=50 °C  | <b>137</b> |
| <b>Figure V. 2 :</b> Courbe représentant la valeur de courant limite I <sub>L</sub> en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le cuivre à différentes conditions opératoires : (a) [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,02 M, T = 30 °C, (b) [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,02 M, T = 40°C, (c) [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,02 M, T = 50 °C (d) [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,01 M, T = 50 °C           | <b>139</b> |
| <b>Figure V. 3 :</b> Courbe représentant la valeur de courant limite I <sub>L</sub> en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le Cu <sub>2</sub> O à différentes conditions opératoires : (a) [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,02 M, T = 30 °C, (b) [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,02 M, T = 40 °C, (c) [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,02 M, T = 50 °C (d) [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,01 M, T = 50° | <b>141</b> |
| <b>Figure V. 4 :</b> Courbe représentant la valeur de courant limite I <sub>L</sub> en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le CuO  | <b>143</b> |
| <b>Figure V. 5 :</b> Schéma récapitulatif des paramètres de formation de Cu, Cu <sub>2</sub> O et CuO avec l'électrode à disque tournant   | <b>144</b> |
| <b>Figure V. 6 :</b> Évolution du coefficient de transfert de masse pour une électrode à disque tournant en aluminium en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode   | <b>146</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Figure V. 7 :</b> les inputs/outputs du modèle  | <b>148</b> |
| <b>Figure V. 8 :</b> Variations de Vd de Cu en fonction de la vitesse angulaire ( $\Omega$ ), de la température (T) et de la concentration (C)   | <b>149</b> |
| <b>Figure V. 9 :</b> Courbes de résultats expérimentaux et le modèle obtenues à :<br>(a) $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ , $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , (b) $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ , $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c) $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ , $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , (d) $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ , $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ | <b>152</b> |
| <b>Figure V. 10 :</b> Variation de Vd de $\text{Cu}_2\text{O}$ en fonction de la vitesse angulaire ( $\Omega$ ), de la température (T) et de la concentration (C)  | <b>153</b> |
| <b>Figure V. 11 :</b> Courbes de résultats expérimentaux et le modèle obtenus à :<br>(a) $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ , $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , (b) $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ , $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c) $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ , $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , (d) $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ , $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ | <b>156</b> |
| <b>Figure V. 12 :</b> Variation de Vd de CuO en fonction de la vitesse angulaire ( $\Omega$ )  | <b>157</b> |
| <b>Figure V. 13 :</b> Courbe de résultats expérimentaux et le modèle obtenues à :<br>$[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ , $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$   | <b>158</b> |
| <b>Figure V. 14 :</b> Champs de vitesse obtenu par l'acquisition expérimentale à des vitesses de 0, 1000, 4000 rpm.min <sup>-1</sup>   | <b>161</b> |



# Sommaire

|   |          |
|---|----------|
| <b>Introduction</b> .....   | <b>1</b> |
| <i>Chapitre I: Revue bibliographique</i>                            |          |
| I.1. Quelques notions électrochimiques .....                        | 5        |
| a. Le système électrochimique .....                                 | 6        |
| b. Les électrolytes .....   | 6        |
| c. Les électrodes et les interfaces .....                           | 6        |
| d. Notion de potentiel électrochimique.....                         | 7        |
| e. Loi de Nernst.....   | 8        |
| f. Loi de Faraday .....   | 9        |
| I.2. Différents modes de transport de matière .....                 | 10       |
| I.3. Les semi-conducteurs.....                                      | 12       |
| I.4. Généralités sur les couches minces.....                        | 14       |
| a. Définition d'une couche mince:.....                              | 14       |
| b. Intérêts des couches minces.....                                 | 14       |
| c. Mécanisme de formation d'une couche mince.....                   | 15       |
| d. Classification des modes de croissance.....                      | 16       |
| I.5. Différentes techniques d'élaboration .....                     | 17       |
| a. Technique de synthèse par PVD (Physical Vapor Deposition).....   | 17       |
| b. Technique de synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition).....   | 17       |
| I.6. L'électrodéposition en couche mince.....                       | 19       |
| I.7. Aspects énergétiques .....                                     | 21       |
| I.8. Généralités sur le cuivre et ses oxydes.....                   | 21       |
| a. Le cuivre.....   | 22       |
| b. Les oxydes de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}$ et $\text{CuO}$ ..... | 25       |
| I.9. Aluminium.....   | 30       |
| I.9.1 Principales propriétés métalliques de l'aluminium.....        | 30       |
| I.10. les liquides ioniques et les DES.....                         | 31       |
| I.10.1. Les liquides ioniques.....                                  | 31       |
| a. Introduction .....   | 32       |

|   |           |
|---|-----------|
| b. Définition .....                     | 33        |
| c. Propriétés .....                     | 34        |
| d. Applications .....                   | 35        |
| I.10.2. Les DES .....                   | 35        |
| a. Définition des DES.....              | 36        |
| b. Propriétés.....                      | 37        |
| c. Applications.....                    | 39        |
| I.11. Les supercondensateurs.....       | 39        |
| <b>Références bibliographiques.....</b> | <b>40</b> |

## *Chapitre II: Méthodologie et caractérisation*

|   |    |
|---|----|
| II.1 Dispositif expérimental .....                                  | 46 |
| II.1.1 Electrodes .....   | 47 |
| a) Electrode de référence.....                                      | 47 |
| b) Electrode auxiliaire (anode ou contre électrode).....            | 48 |
| c) Electrode de travail.....  | 48 |
| II.1.2. Caractéristiques du potentiostat .....                      | 49 |
| II.1.3. Bain d'électrodéposition.....                               | 50 |
| a) bain d'électrodéposition aqueux.....                             | 50 |
| b) bain d'électrodéposition de liquides ioniques.....               | 51 |
| c) bain d'électrodéposition des DES.....                            | 54 |
| II.2. Techniques électrochimiques.....                              | 55 |
| II.2.1. La Voltampérométrie cyclique.....                           | 55 |
| II.2.2. La méthode chronopotentiométrique.....                      | 56 |
| II.2.3. La méthode chronoampérométrie.....                          | 57 |
| II.3. Technique de Vélocimétrie par images de particules (PIV)..... | 58 |

|  |           |
|--|-----------|
| II.3. Techniques de caractérisation.....   | 60        |
| II.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Analyse en Dispersion<br>d'énergie de Rayons X (EDX)..... | 60        |
| II.3.2. Diffraction de Rayons X.....   | 61        |
| II.3.3. Spectroscopie Raman.....   | 63        |
| II.4.4. Mesure de la conductivité de la solution.....  | 64        |
| <b>Références bibliographiques.....</b>  | <b>66</b> |

## *Résultats et discussions*

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| Résultats et discussions..... | 69 |
|-------------------------------|----|

## *Chapitre III : Electrodéposition du cuivre et de ses oxydes dans le milieu aqueux*

|   |    |
|---|----|
| III. Electrodéposition du cuivre et de ses oxydes dans le milieu aqueux.....                                    | 70 |
| III.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition du<br>cuivre et de ses oxydes ..... | 70 |
| a. Effet de la concentration d'acétate de cuivre sur les dépôts.....  | 70 |
| a.1. Caractérisation par différentes techniques d'analyses des dépôts élaborés                                  | 73 |
| a.2. Caractérisation par chronoampérométrie de l'électrodéposition du cuivre et<br>de ses oxydes .....          | 76 |
| ❖ Caractérisation des dépôts obtenus par chronoampérométrie par différentes<br>techniques d'analyse.....        | 78 |
| b. Effet de la température de l'électrolyte sur les dépôts .....  | 82 |
| c. Effet du pH de l'électrolyte sur les dépôts.....   | 84 |
| d. Effet de la vitesse du balayage sur les dépôts.....  | 86 |
| e. Effet du traitement de substrat sur les dépôts.....  | 87 |
| f. Caractérisation par chronopotentiométrie de l'électrodéposition du cuivre<br>et ses oxydes.....              | 91 |



|   |            |
|---|------------|
| g. Caractérisation par chronpotentiométrie impulsinnelle de l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes..... | 92         |
| h. Caractérisation par voltammétrie à plusieurs cycles de l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes.....   | 94         |
| III.3. Coefficient de diffusion.....  | 95         |
| a) Méthode de calcul par application de l'équation de Cottrell .....  | 96         |
| b) Méthode de calcul par application de l'équation de Sand.....   | 97         |
| III.4. Les supercondensateurs.....  | 99         |
| <b>Références bibliographiques.....</b>   | <b>101</b> |

## *Chapitre IV : Electrodéposition du cuivre et de ses oxydes dans les liquide ioniques et les DES*

|  |     |
|--|-----|
| IV.1. Electrodéposition du cuivre ou ses oxydes dans le milieu de liquide ionique.....   | 105 |
| IV.1.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition du cuivre dans un électrolyte à base de pyrrolidinium acétate ([pyrr][CH <sub>3</sub> COO]).....      | 105 |
| IV.1.1.1. Caractérisation morphologique des dépôts par MEB suivie d'analyse EDX....  | 107 |
| IV.1.2. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition du cuivre et l'oxyde de cuivre(II) dans le liquide ionique à base de: [Pyrr][HSO <sub>4</sub> ] ..... | 109 |
| A) Etape 1 : Synthèse du dépôt de cuivre sur un substrat d'aluminium.....  | 109 |
| A.1. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyses .....  | 110 |
| B) Etape 2 : Calcination du dépôt de cuivre obtenus.....   | 112 |
| IV.1.2.1. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse .....  | 112 |
| III.2. Electrodéposition du cuivre et de ses oxydes dans le milieu des DES...  | 116 |
| IV.2.1. Electrolyte de DES (LiTFSI / NMA).....   | 116 |
| IV.2.1.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition du cuivre et ses oxydes dans un électrolyte de DES (LiTFSI / NMA).....                              | 116 |
| III.2.1.2. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse...  | 119 |

|  |     |
|--|-----|
| IV.2.2.2. Caractérisation par chronoampérométrie de l'électrodéposition du cuivre dans électrolyte de DES (LiTFSI / NMA) .....                                   | 122 |
| IV.2.2. Electrolyte de DES (LiNO <sub>3</sub> / NMA) .....   | 124 |
| IV.2.2.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition du cuivre et ses oxydes dans un électrolyte de DES (LiNO <sub>3</sub> + NMA)..... | 125 |
| IV.2.2.1.1. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse...   | 127 |
| IV.2.2.2. Caractérisation par chronoampérométrie de l'électrodéposition du cuivre...   | 130 |
| <b>Références bibliographiques</b> .....   | 133 |

## *Chapitre V : Electrodéposition du cuivre et de ses oxydes sur une électrode à disque tournant*

|   |         |
|---|---------|
| V. Electrodéposition du cuivre et ses oxydes pour les électrodes à disque tournant. | 136     |
| V.1. Etude Hydrodynamique.....  | 136     |
| a. Détermination du coefficient de diffusion.....                                   | 136     |
| b. Régime d'écoulement.....   | 144     |
| c. Coefficient de transfert de masse.....   | 146     |
| V.2. Description de la simulation.....  | 147     |
| a. L'idée de base.....  | 147     |
| b. Simulation des résultats obtenus.....  | 148     |
| V.3. Vélocimétrie par images de particules (PIV).....                               | 160     |
| <b>Références bibliographiques</b> .....  | 163     |
| <br><i>Conclusion &amp; Perspectives</i> .....                                      | <br>165 |

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 for the central text.

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Le monde des nanomatériaux est devenu un défi passionnant pour les chimistes, les physiciens et les spécialistes des matériaux en raison de leurs propriétés optiques, électroniques et magnétiques uniques et de leurs applications potentielles très variées [1].

Les techniques habituelles de production de matériaux nanométriques sont diverses mais si la plupart d'entre elles sont parfaitement adaptées à la production et aux tests à l'échelle du laboratoire, leur passage à l'échelle de production industrielle est souvent difficile ou coûteux. Ces inconvénients sont rencontrés dans les techniques telles que les méthodes sol-gel, l'ablation laser et l'évaporation thermique, la croissance catalytique assistée par laser (LCG) et la croissance vapeur-liquide-solide (VLS). Cependant, la technique d'électrodéposition est moins chère et utilisée dans la production de poudres industrielles depuis 1930 [2].

L'aluminium, troisième élément le plus abondant de la croûte terrestre, est un matériau très intéressant pour le stockage et la conversion de l'énergie grâce à sa capacité élevée qui est due à son faible poids atomique et sa trivalence. De plus, la valeur très négative du potentiel standard de l'aluminium ( $E_{eq} = - 1,66 \text{ V/ ENH}$ ), classe l'aluminium comme un matériau d'anode très attractif pour les sources d'énergie à haute densité. Cependant, dans la plupart des solutions aqueuses, l'aluminium est recouvert d'un film superficiel dense d'oxyde ou d'hydroxyde, qui n'est pas conducteur d'électrons et entraîne une surtension élevée [3].

Le cuivre attire davantage l'attention en raison de son utilité dans une grande variété de produits, dans les domaines domestique et industriel comme conducteur thermique et électrique et comme constituant de divers alliages métalliques. Le cuivre est également utilisé dans l'industrie chimique comme catalyseur dans la conversion oxydative de l'acétate d'éthyle dans l'eau, la production d'hydrogène par oxydation partielle du méthanol, l'oxydation en phase liquide du benzène en phénol, l'oxydation du monoxyde de carbone ainsi que dans l'élimination des NOx et SOx des gaz de combustion [4].

Récemment, les matériaux liés au cuivre ont suscité une attention croissante en raison de leurs vastes applications potentielles telles que la production d'hydrogène, l'énergie solaire, la catalyse et les matériaux d'anode pour les batteries lithium-ion, particulièrement les oxydes de cuivre [5].



Le système Cu-O comprend deux oxydes stables : l'oxyde cuivrique (CuO) et l'oxyde cuivreux (Cu<sub>2</sub>O). 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-chromiques, 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.

Compte tenu des insuffisances des techniques électrochimiques classiques et considérant le besoin d'une technique donnant plus d'informations sur les phénomènes qui se produisent au niveau de l'électrode/solution tels que l'adsorption et le transport de masse des espèces solubles, l'électrode à disque tournant est plus convenue [8, 9].

La simulation numérique est la méthode la plus utilisée aujourd'hui pour modéliser les phénomènes électrochimiques. C'est une technique extrêmement polyvalente et puissante. Cependant, construire une simulation numérique à partir de zéro est une tâche tellement longue et exigeante. Nous nous appuyons plutôt sur des programmes conçus par des experts. Une telle dépendance à une « boîte noire » est potentiellement risquée. Les phénomènes électrochimiques (comme les vitesses de dépôts dans notre cas) peuvent être modélisées "à la main" avec rien de plus complexe qu'un tableur ou un petit programme informatique. Cette procédure peut être moins polyvalente et plus exigeante que le recours à des logiciels offerts dans le commerce, mais elles présentent les grands avantages de l'indépendance, de la transparence et de la prudence financière [10].

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux de recherches consignées dans ce manuscrit de thèse.

Ce présent travail s'articule autour de cinq chapitres :

✓ Le premier qui est une revue bibliographique concerne les principales notions de base électrochimiques, des informations sur l'électrodéposition des métaux (en particulier les dépôts du cuivre ou de ses oxydes), la description des principales techniques de synthèse de ces dépôts notamment la méthode d'électrodéposition ainsi qu'une étude hydrodynamique liée à l'utilisation d'une électrode à disque tournant.

➤ Le second chapitre porte sur la description des techniques d'études utilisées au cours de ce travail, en particulier pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts obtenus.

Les trois chapitres suivants seront dédiés à la présentation et à la discussion des résultats :

✓ Le chapitre III est consacré à l'étude des couches minces des dépôts de cuivre et de ses oxydes dans un milieu aqueux. Cette étude est particulièrement vouée à la mise au point et la discussion des conditions électrochimiques qui servent à l'élaboration de ces dépôts. L'électrolyte aqueux, les paramètres de déposition ainsi que leurs influences sur la composition et la structure des dépôts sont étudiés. Les coefficients de diffusions par différentes méthodes (Cottrell et Sand) ont été également déterminés.

✓ Le quatrième chapitre traite de l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes sur le substrat d'aluminium dans le milieu de solvants ioniques tels que les liquides ioniques et les DES. Nous avons essayé de comprendre les mécanismes de déposition qui semblent différents de ceux rencontrés en solvant aqueux. L'observation de ces films minces a été réalisée par microscopie électronique à balayage, en utilisant également les techniques de spectroscopie (Raman, DRX et dispersion de rayons X) pour la caractérisation de ces films.

✓ Le chapitre V montre l'intérêt de travailler avec une électrode à disque tournant en aluminium par l'exploitation de la loi de Levich pour déterminer les coefficients de diffusion et les comparer à ceux déterminés au chapitre III. L'influence des paramètres comme la concentration, la température et la vitesse angulaire a été discutée. Nous déterminons ensuite les conditions d'application d'un modèle proposé pour les vitesses de dépôts.

Les différents résultats obtenus seront rappelés dans la conclusion qui sera accompagnée de quelques perspectives qui sont recommandées en vue d'approfondir ce travail de recherche.

**Références bibliographiques :**

[1] : Na Liu, Di Wu, Haoxi Wu, Ce Liu, Fang Luo « **A versatile and “green” electrochemical method for synthesis of copper and other transition metal oxide and hydroxide nanostructures** » Materials Chemistry and Physics 107 (2008) 511–517

[2] : V. Mancier , A-L. Daltin, D. Leclercq “**Synthesis and characterization of copper oxide (I) nanoparticles produced by pulsed sonoelectrochemistry**” Ultrasonics Sonochemistry 15 (2008) 157–163

[3]: J. Bernard, M. Chatenet, F. Dalard, “**Understanding aluminum behaviour in aqueous alkaline solution using coupled techniques Part I. Rotating ring-disk study**”, Electrochimica Acta 52 (2006) 86–93

[4]: N. Habbache, N. Alane, S. Djerad, L. Tifouti, « **Leaching of copper oxide with different acid solutions** » Chemical Engineering Journal 152 (2009) 503–508

[5]: N. Habbache, N. Alane, S. Djerad, L. Tifouti « **Leaching of copper oxide with different acid solutions** » Chemical Engineering Journal 152 (2009) 503–508

[6]: M.F. Al-Kuhaili «**Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O)**» Vacuum 82 (2008) 623–629

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

[8]: J. Bernard, M. Chatenet, F. Dalard « **Understanding aluminum behaviour in aqueous alkaline solution using coupled techniques Part I. Rotating ring-disk study** » Electrochimica Acta 52 (2006) 86–93

[9]: L. A. Azpeitia, C. A. Gervasia, A. E. Bolzan "Electrochemical Aspects of Tin Electrodeposition on Copper in Acid Solutions" Electrochimica Acta 298 (2019) 400-412

[10] : K. B. Oldham, J. C. Myland « **modelling cyclic voltammetry without digital simulation** » Electrochimica Acta 56 (2011) 10612–10625



# Chapitre I

*Revue bibliographique*



## I. Revue bibliographique:

Depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle, l'industrie électrochimique a connu un essor important : la croissance rapide de la production électrolytique de chlore et d'aluminium, l'apparition de nouveaux domaines d'application et directions de recherche (bio-électrochimie, photo-électrochimie, électrosynthèse organique, dépollution...), l'accroissement du nombre de publications et revues relevant de l'électrochimie pure ou appliquée, sont les témoins les plus directs de cet essor. A cet essor a correspondu, il y a quelques dizaines d'années seulement, celui d'une discipline relativement neuve : le Génie Electrochimique (Electrochemical engineering) [1].

Le présent chapitre, réparti sur plusieurs axes, explore une vue générale des concepts de base de l'électrochimie, les phénomènes qui se produisent à l'interface électrode/solution, le transfert ionique et le transport en solution par diffusion en particulier, la distribution du potentiel et du courant électrique et donc celle de la vitesse de réaction.

Des rappels sur les couches minces, en particulier les couches minces des dépôts de cuivre et de ses oxydes ainsi qu'une évocation générale sur les techniques d'élaborations de ces dépôts, sont abordés dans ce chapitre.

Une description des solvants utilisés qui remplacent l'eau sera présentée dans ce chapitre. Il s'agit d'électrolytes environnementaux connus sous le nom de liquides ioniques (LI) et les DES (Deep Eutectic Solvents).

### I.1. Quelques notions électrochimiques :

L'électrochimie est la discipline qui a en charge l'étude des interfaces entre un conducteur électronique et un conducteur ionique. Le conducteur électronique peut être un métal, du carbone, un semi-conducteur, un polymère conducteur, etc., capable d'assurer le transport de charge par le déplacement d'électrons. Des conducteurs tels que les électrolytes ou les sels fondus peuvent constituer le conducteur ionique. Ce dernier permet le transport de charge par le mouvement des ions [2].

Les paragraphes suivants, ont pour objectif de donner quelques rappels théoriques sur l'électrochimie et les notions fondamentales à la compréhension des concepts électrochimiques.

**a. Le système électrochimique :**

Le système électrochimique comprend un ensemble de constituants, formant plusieurs phases, caractérisé par des variables d'état telles que le volume, la pression, la température, la composition des phases, etc., avec en outre des paramètres électriques tels que le potentiel des phases ( $\psi$  ou  $\phi$ ), la charge des espèces ioniques ( $q = Ze$ ), ou encore le moment dipolaire des molécules...

Une réaction électrochimique est une transformation à laquelle participent des électrons de charge  $e^-$  et s'écrit :



Les espèces chimiques chargées  $A^{Z+}$  et  $B^{(Z-n)+}$  sont dans l'électrolyte et les électrons sont dans l'électrode. Donc la cinétique réactionnelle correspond aux systèmes hétérogènes [3].

**b. Les électrolytes :**

Les électrolytes sont des substances à l'état solide, fondu ou dissous qui se dissocient totalement ou partiellement en ions mobiles [4].

On distingue deux sortes de conducteurs du courant électrique : les conducteurs de première classe qui laissent passer le courant sans subir d'altération chimique. Ce sont les conducteurs employés dans la pratique pour le transport de l'énergie électrique ; les conducteurs de seconde classe qui comprennent, en général, les solutions d'acides, de bases, de sels, dans l'eau ou dans certains solvants ainsi que les sels fondus [5].

**c. Les électrodes et les interfaces :**

L'électrochimie implique le contact entre différents matériaux conducteurs d'électricité. Les deux bornes du système électrochimique reliées à un dispositif de contrôle externe doivent être des matériaux conducteurs électroniques, le terme « électrode » est largement utilisé en électrochimie, il désigne souvent un système diphasé constitué d'un conducteur électronique (métal ou semi-conducteur) (phase 1) en contact avec un conducteur ionique appelé électrolyte (phase 2). Ce conducteur ionique est un milieu qui contient des ions susceptibles de se déplacer.

Le milieu peut être une phase pure (sel fondu, solide ionique ou une solution (aqueuse liquide, solution solide) dans laquelle certains constituants sont ionisés. Dans un autre contexte, le terme électrode sera utilisé pour une demi-cellule électrochimique: c'est le cas de « l'électrode de pH » ou « électrode de référence » [6,7].

L'électrochimie se concentre souvent sur l'étude de la zone de forte hétérogénéité, qui est généralement une zone très étroite (d'une épaisseur typique de quelques nanomètres) située entre deux matériaux ayant des modes de conduction différents. Cette zone est appelée « interface électrochimique ». Généralement, une interface est la séparation physique entre deux phases dans un système hétérogène. Une telle séparation ne peut pas être décrite comme une simple surface de discontinuité mathématique mais il est plus juste d'utiliser le terme « zone d'interface » ou « interphase ». L'exemple le plus simple d'une interface électrochimique est la zone de contact entre un métal (électrode) et une solution contenant des espèces susceptibles de réagir ou de participer à l'équilibre de cette interface. Ces dernières sont appelées espèces électroactives. En revanche, une espèce non électroactive ne participe pas aux demi-réactions d'oxydoréduction, mais peut jouer un rôle dans le transport du courant. L'interface électrochimique peut donc être la zone caractéristique où une demi-réaction d'oxydoréduction peut se produire. Cette réaction est également appelée réaction de transfert d'électrons, transfert de charge ou encore réaction d'électrode [6].

#### d. Notion de potentiel électrochimique :

Le potentiel chimique  $\mu_i$  indique l'état énergétique d'une espèce neutre. Sa valeur dépend de la pression, de la température et de la composition chimique de la phase considérée. L'état énergétique d'une espèce chargée (ions, électrons) dépend, en plus, du potentiel électrique dans la phase,  $\varphi$ , appelé potentiel de Galvani ( $\varphi_m$  désigne le potentiel électrique d'une phase métallique,  $\varphi_\sigma$  celui d'un électrolyte). C'est le potentiel électrochimique  $\mu_i^*$ , définie par l'équation (Eq I.1), qui représente l'état énergétique des espèces chargées :

$$\mu_i^* = \mu_i + n_i F \varphi \quad \text{Eq I.1}$$

Ici,  $n_i$  désigne la charge d'une espèce  $i$ . Pour les espèces neutres  $n_i = 0$  et par conséquent

$$\mu_i^* = \mu_i$$

La séparation en une partie chimique ( $\mu_i$ ) et une partie électrique ( $n_i F \varphi$ ) ne correspond généralement pas à une réalité physique. Néanmoins, le formalisme de l'équation (**Eq I.2**) s'avère très utile pour analyser des équilibres impliquant des ions et des électrons. Le potentiel électrochimique y joue alors le même rôle que le potentiel chimique dans les équilibres entre les espèces neutres. La condition d'équilibre électrochimique s'écrit :

$$\sum \nu_i \mu_i^* = 0 \quad \text{Eq I.2}$$

$\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique

Le mot potentiel électrochimique est une abréviation de potentiel électrique par rapport à une référence: le potentiel absolu n'existe pas. Les seules grandeurs mesurables expérimentalement sont les différences de potentiel entre deux points, appelées tensions. La notion de potentiel est donc la tension entre un point donné et une référence. En électrochimie, il existe plusieurs types de références possibles (Électrode normale à hydrogène (ENH), électrode au calomel saturé ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , électrode au sulfate mercurieux saturé en  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ...), une tension,  $U$ , est donnée en V, un potentiel,  $E$ , est donné en V/Ref [6, 8].

#### e. Loi de Nernst :

Le potentiel de cellule standard ( $E_0$ ) est l'énergie standard de la réaction de Gibbs et est exprimée sous forme de potentiel de l'équation de Nernst :

$$E = E_0 - \frac{RT}{\nu F} \ln(Q) \quad \text{Eq I.3}$$

Avec  $Q$  est le quotient de la réaction.

L'importance de l'équation de Nernst apparaît dans son utilisation pour identifier les domaines de stabilité des espèces dans un diagramme E-pH. Ce qu'un tel diagramme montre, par exemple, est la gamme des espèces thermodynamiquement stables présentes à un pH constant lorsque la tension change. À titre d'exemple, considérons le système de manganèse-eau (**Figure I. 1**) ; pour un pH alcalin on trouve les espèces : Mn, MnO,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  et  $\text{MnO}_4$ . De même, à un potentiel fixe, l'augmentation du pH modifiera également la phase favorisée de  $\text{Mn}^{2+}$  à  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  par exemple. Ce qui est intéressant pour ce système de manganèse et d'eau, est que le  $\text{MnO}_2$  est stable sur toute la gamme de pH. Il s'agit d'un exemple rare de

composé d'oxyde existant sur toute la plage de pH. Enfin, il est important de rappeler qu'un tel diagramme représente les espèces thermodynamiquement stables à la température de 25°C et il n'explique pas l'existence des espèces métastables, qui peuvent avoir une cinétique de décomposition très lente [9, 10].

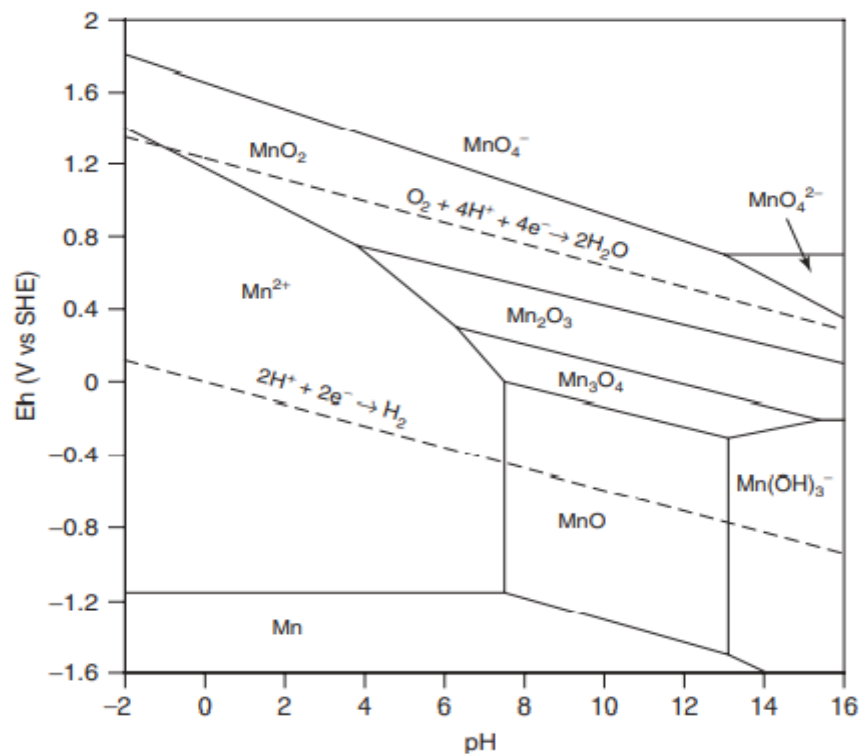


Figure I. 1 : Diagramme E-pH pour le système Mn-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 25°C

#### f. Loi de Faraday :

Le transport du courant électrique est assuré par les électrons dans les métaux et par les ions dans les électrolytes. Le passage du courant à l'interface électrode-électrolyte nécessite un transfert électronique qui constitue une réaction électrochimique. Lorsque le courant traverse une cellule électrolytique, il se produit à l'anode une réaction d'oxydation et à la cathode une réaction de réduction. Mais il est inexact de penser que seuls les ions négatifs perdent leur charge à l'anode et les ions positifs à la cathode. Les transferts électroniques peuvent se produire aussi bien sur des anions, des cations ou des molécules neutres ; les espèces qui se transforment sont celles dont le potentiel redox est le plus favorable. La quantité



d'espèces chimiquement transformées est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse la cellule. Ce sont les processus faradiques.

$$Q = It = nFN \quad \text{Eq I.4}$$

$Q$  est la quantité de charge électrique (en C) et  $N$  le nombre de moles de produit formé ou de réactif consommé à l'électrode (mol).

Cependant d'autres phénomènes, appelés non faradiques, tels que l'adsorption et la désorption peuvent se produire et la structure de l'interface électrode/solution peut être modifiée lors des balayages de potentiels par exemple [2,3].

## I.2. Différents modes de transport de matière :

Les espèces électroactives en solution atteignent la surface de l'électrode où a lieu la réaction d'oxydoréduction selon plusieurs modes de transport. On peut distinguer les modes dits « collectifs » qui concernent l'ensemble des espèces présentes en solution, des modes dits « individuels » qui sont propre à l'espèce concernée.

Le principal cas de mode collectif est la convection. Celle-ci peut être naturelle si elle est due à un gradient de densité, de température ou de pression au sein de fluide ou forcée lorsque elle est imposée par l'extérieur (agitation mécanique ou rotation de l'électrode). Le premier cas est peu rencontré en électrochimie au contraire du deuxième cas fréquemment rencontré pour lequel le mouvement sera considéré comme laminaire.

Parmi les modes « individuels », on pourra citer la diffusion particulière et la migration. La diffusion résulte d'un gradient de concentration entre l'interface et la partie homogène du fluide résultant de l'application d'un gradient de potentiel chimique. Ce mode ne concerne que les espèces électroactives car les autres espèces ne réagissent pas, leur concentration n'évolue pas et reste uniforme. Ce phénomène est directement relié à la mobilité des espèces donc à leurs tailles (rayon hydrodynamique) et à la viscosité du milieu. Concernant la migration, il s'agit du mouvement d'espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique. Ce dernier peut soit être localisé à l'interface, soit sur l'ensemble de la solution dans le cas d'une électrolyse [11].

**i. Régime de diffusion pur :**

Lorsque le transfert de charges à l'électrode est ultra rapide et que le transport de matière est uniquement régi par la diffusion, on a affaire à un régime pur de diffusion. Dans ce cas, on peut considérer que l'électrode est à l'équilibre et la première loi empirique de Fick qui stipule que le flux de diffusion, pour lequel la seule force motrice est un gradient de concentration est proportionnel à ce gradient. Dans le cas des systèmes linéaires, le flux de diffusion est ainsi donné par :

$$J_i = -D_i \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_0 \quad \text{Eq I.5}$$

$D_i$  tel qu'il est défini dans cette équation, n'est qu'un coefficient de proportionnalité appelé coefficient de diffusion des espèces électroactives exprimé en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et plus familièrement en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Il est important de souligner qu'à l'interface solide/ liquide, il existe une couche de solution « stagnante » appelée couche de diffusion d'épaisseur de l'ordre du micromètre [11,12].

**ii. Electrode à disque tournant:**

L'électrode tournante a été une des premières techniques capables de générer des courants stationnaires de diffusion. Le principe est basé sur le fait que la rotation d'un cylindre autour de son axe de symétrie entraîne sur une électrode disque un pompage du liquide dans lequel il est immergé. Ce mouvement hydrodynamique est bien adapté à l'étude des phénomènes de transport de masse. D'une part il permet de varier facilement et de façon reproductible les conditions de transport ; d'autre part, il représente un des cas rares de transport uniforme, car l'épaisseur de la couche de diffusion est indépendante du rayon.

Levich a développé pour la première fois la théorie décrivant le transport de masse pour une électrode à disque tournant. Il a trouvé une solution analytique pour le flux, sous conditions laminaires. Appliquée à la réaction d'une espèce ionique B, elle donne pour un courant limite :

$$|i_l| = 0,62 n f C_B D_B^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad \text{Eq I.6}$$

Dans l'équation de Levich,  $\omega = 2\pi f$  représente la vitesse de rotation en  $\text{rad.s}^{-1}$  ( $f$  étant la fréquence en  $\text{s}^{-1}$ ),  $C_B$  la concentration au sein de la solution B en  $\text{mol.cm}^{-3}$  et  $i_l$  la densité de courant limite en  $\text{A.cm}^{-2}$  [8, 13].

### iii. La double couche électrochimique :

Il existe une couche appelée double couche électrochimique à l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique. Elle possède des propriétés différentes de celles de la solution qui sont dues à la différence de potentiel entre la surface chargée et le sein de la solution. Cette couche est constituée de trois régions [14] :

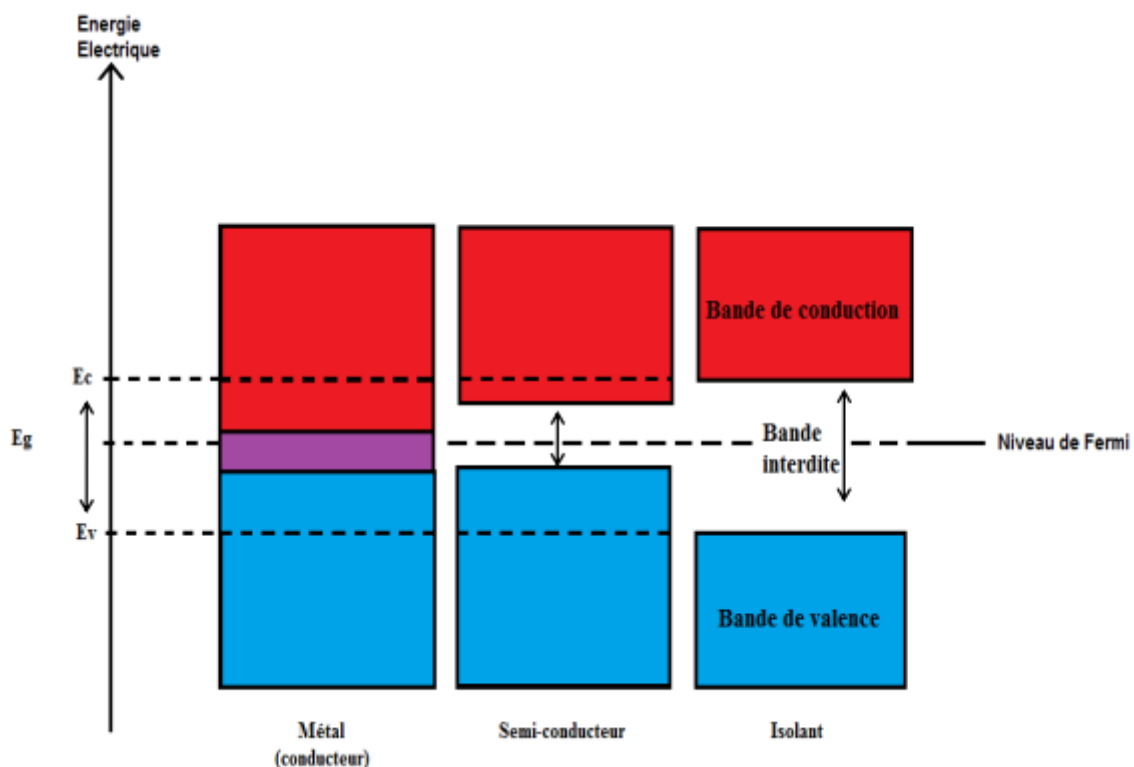
- La région, la plus proche du solide, est appelée couche interne (ou couche de HELMHOLTZ). Elle contient les molécules d'eau et certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont spécifiquement adsorbées. Cette région s'étend jusqu'au lieu des centres électriquement adsorbés appelé plan interne de HELMHOLTZ (PIH).
- Les ions solvatés ne peuvent s'approcher de la surface de l'électrode qu'à une certaine distance ; le lieu des centres des ions solvatés les plus proches de l'électrode est appelé plan externe de HELMHOLTZ (PEH).
- Une région qui s'étend du plan externe de HELMHOLTZ jusqu'au sein de l'électrolyte est appelée couche diffuse. Cette couche, comprend les ions non spécifiquement adsorbés.

### I.3. Les semi-conducteurs :

Les physiciens ont découvert que la détection et la création de photons de différentes longueurs d'onde nécessitent d'abord une compréhension approfondie de l'atome, et cela a été rendu possible par la science de la mécanique quantique. La deuxième étape consiste à étudier un type très particulier de matériaux appelés les semi-conducteurs. La science des semi-conducteurs est au cœur de toute la physique des appareils modernes, y compris la puce électronique et l'ordinateur. Sachant que seule une bande électronique partiellement remplie peut contribuer au courant électrique car les bandes complètement remplies et les bandes complètement vides ne contribuent pas à la conductivité électrique donc un matériau qui n'a que des bandes complètement pleines ou complètement vides est considéré comme un isolant. Si la distance entre le bord supérieur de la bande remplie la plus élevée (bande de valence) et le bord inférieur

de la bande vide la plus basse (bande de conduction) n'est pas trop grande (par exemple  $\sim 1$  eV), alors la largeur finie de la région sur laquelle la distribution de Fermi change rapidement a des conséquences observables à des températures modérées et élevées : une petite fraction des états du voisinage du bord supérieur de la bande de valence inoccupée et les électrons correspondants se retrouvent dans la bande de conduction. Ces électrons "thermiquement excités" et les trous qu'ils laissent dans la bande de valence peuvent transporter du courant électrique. On parle dans ce cas d'un semi-conducteur.

La **Figure I. 2** montre la différence entre un métal, un semi-conducteur et un isolant



**Figure I. 2 :** Diagrammes de niveau d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant

Une propriété spéciale des matériaux semi-conducteurs qui ne se trouve pas dans les métaux est que leur conductivité électrique peut être modifiée en ajoutant de petites quantités d'autres substances. Ces additifs déterminent également si la conductivité est de type électron ou trou. Tout le domaine d'électronique à l'état solide repose sur cette propriété particulière des semi-conducteurs [15, 16].



#### **I.4. 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 [17].

##### **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 [18].

**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...) qui 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 [19].

#### 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 [20] schématiquement illustrées sur la **Figure I. 3** :

##### 1. De type îlots (mode Volmer-Weber):

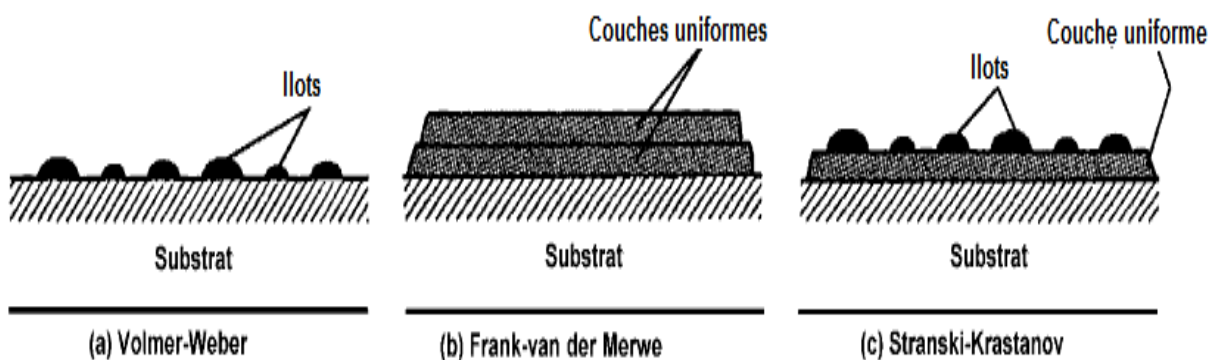
Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, des îlots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.

##### 2. De type par couche (mode 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 (mode 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. 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. 3** : les trois modes de croissance d'une couche mince

### **I.5. 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 [21].

#### **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 [22].

#### **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 [23].



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 physique, 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 [24].

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

Au cours de ces dernières années, il y a eu une augmentation rapide de l'utilisation de la technologie micro-ondes dans la préparation des matériaux catalytiques. Un grand nombre de recherches indique 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 [25].

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. 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 [26].

- **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 sont basées 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 préparés par le procédé sol-gel [27].

### **I.6. 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 [28].

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 complexant 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 [29].

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 conductrice 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,... [30, 31].

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 [32].

### **I.7. 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) [33].

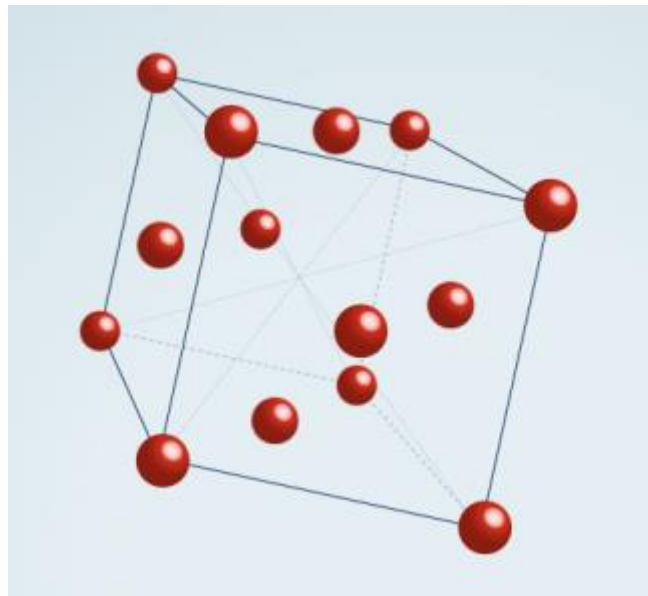
### **I.8. Généralités sur le cuivre et ses oxydes :**

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 [34].

**a. Le cuivre :**

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

- **Structure cristallographique :** Le cuivre cristallise dans une structure cubique à faces centrées (**Figure I. 4**)



**Figure I. 4 :** Représentation schématique de la structure cristallographique du cuivre métallique

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

**Tableau I. 1.** Données cristallographiques du cuivre métallique

| Caractéristiques structurales                        | Cu            |
|--|---------------|
| Paramètre de maille (Å)                              | $a = 3.61500$ |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                             | 47.24         |
| Volume molaire (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | 7.11          |
| Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )                | 8.960         |



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 les étapes de dépôt et le rôle de la nature chimique de la solution sur le processus de dépôt [35].

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

Les principales propriétés physiques et mécaniques du cuivre sont [36] :

- ❖ 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  $8960 \text{ Kg.m}^{-3}$  et dont la température de fusion est relativement élevée :  $1083^\circ\text{C}$ . 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 ( $\rho = 1,67 \cdot 10^{-8} \Omega.\text{m}$ ) 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 (casseroles) 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  $350 \text{ N.mm}^{-2}$ , suivant le traitement), ce qui permet de l'étirer en fil ou de le laminer : 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<sup>ème</sup> 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  $63,54 \text{ g.mol}^{-1}$ . Cette valeur, très éloignée d'un nombre entier, témoigne de l'existence de plusieurs isotopes : le cuivre naturel est constitué par 31% de  $^{63}\text{Cu}$  (29 protons et 34 neutrons) et 69% de  $^{65}\text{Cu}$  (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 I. 5** 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).

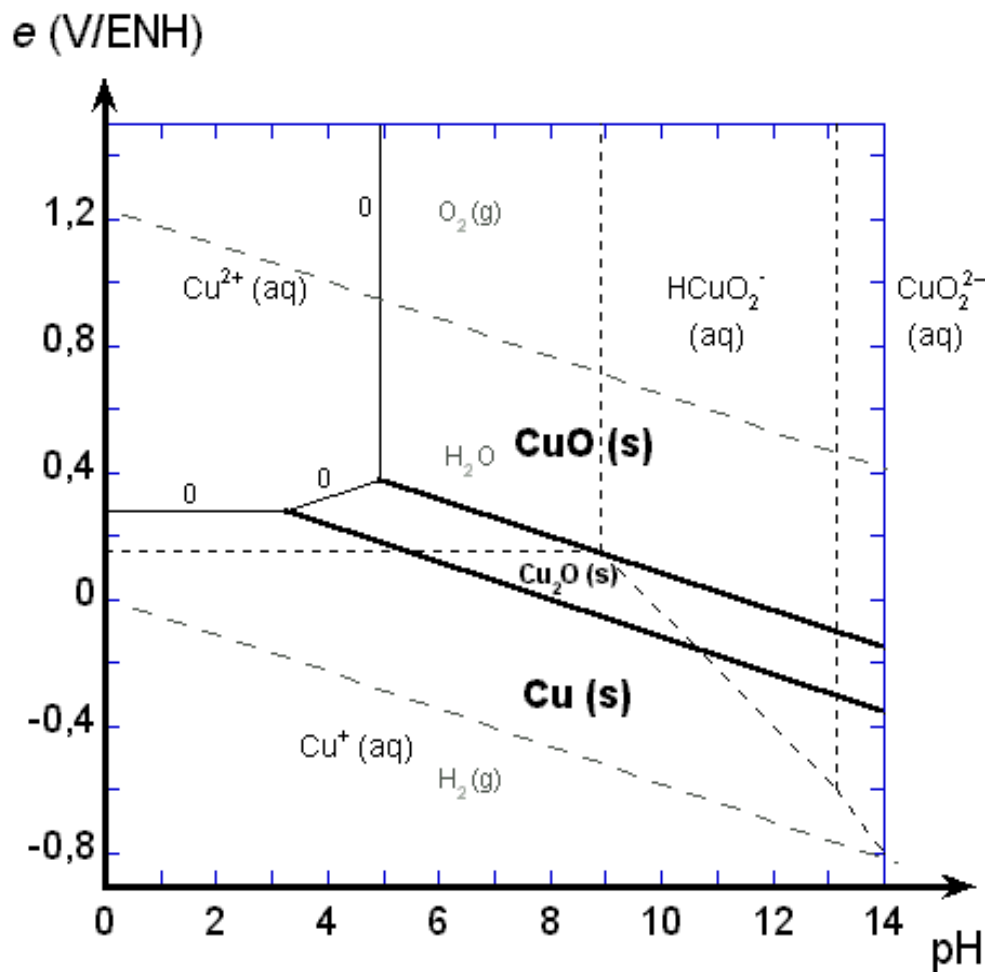


Figure I. 5: diagramme E-pH du cuivre dans l'eau

- 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. Le système Cu-O a deux oxydes stables : oxyde cuivrique (CuO) et l'oxyde cuivreux (Cu<sub>2</sub>O). Ces deux oxydes sont des semi-conducteurs avec des bandes caractéristiques dans les régions visible ou proche infrarouge [36, 37].

#### **b. Les oxydes de cuivre Cu<sub>2</sub>O et CuO:**

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cuprite Cu<sup>I</sup><sub>2</sub>O) et à l'état d'oxydation II (Ténorite Cu<sup>II</sup>O). Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite (Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>). Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre Cu<sup>I</sup> Cu<sup>II</sup>, il est métastable et donc très peu observé [38].

#### **i. Oxyde du cuivre (I) (Cu<sub>2</sub>O) :**

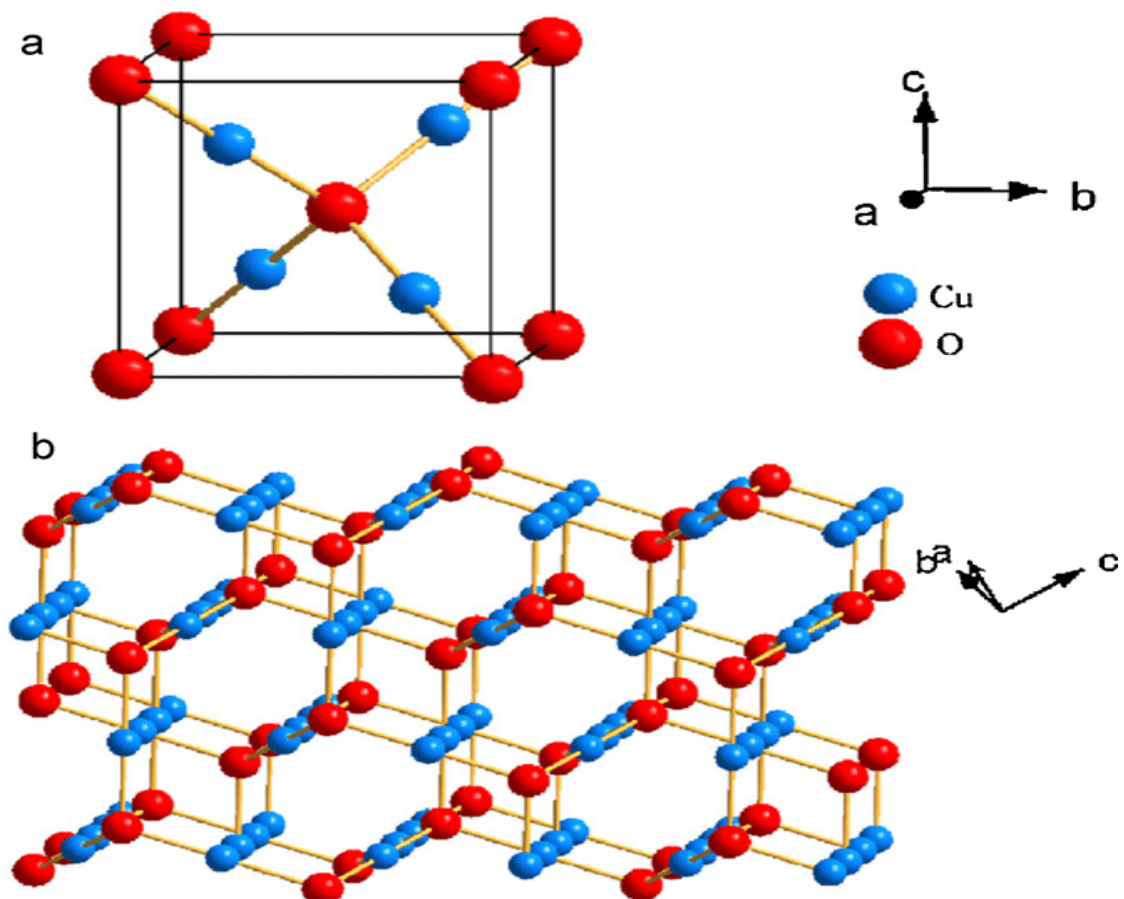
La Cuprite (ou l'oxyde cuivreux) est le matériau le plus ancien de l'électronique des semi-conducteurs. Il a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, mais encore maintenant ses structures électroniques et atomiques continuent à surprendre les chercheurs [39].

##### **➤ 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 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.6**), 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<sub>2</sub>O et Pb<sub>2</sub>O, qui ont cette structure cristalline). Le tableau suivant représente quelques paramètres cristallographiques de Cu<sub>2</sub>O [39, 40].

Tableau I. 2 : Paramètres cristallographiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$ 

| Caractéristiques structurales                    | $\text{Cu}_2\text{O}$ |
|--|-----------------------|
| Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )             | $a = 4.2696$          |
| Volume ( $\text{\AA}^3$ )                        | 77.83                 |
| Volume molaire ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ) | 23.44                 |
| Masse volumique ( $\text{g}.\text{cm}^{-3}$ )    | 6.106                 |
| Distances entre molécules:                       |                       |
| $d_{\text{Cu-O}}$                                | 1,84 $\text{\AA}$     |
| $d_{\text{O-O}}$                                 | 3.68 $\text{\AA}$     |
| $d_{\text{Cu-Cu}}$                               | 3.02 $\text{\AA}$     |

Figure I. 6. Représentation schématique de la structure cristalline de  $\text{Cu}_2\text{O}$

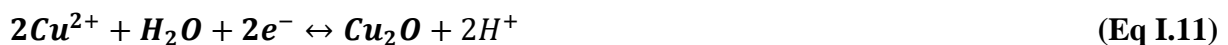
### ➤ Propriétés électriques

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 [39].

En plus de l'intérêt initial de  $\text{Cu}_2\text{O}$  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 de l'eau, est exploré.  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été utilisé récemment pour la décomposition globale de l'eau, soit en  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ , 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,  $\text{Cu}_2\text{O}$  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 [39].

### ➤ Electrodeposition de $\text{Cu}_2\text{O}$

La Synthèse de  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanostructuré 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 nanostructurées spécifiques. La demande d'obtention des particules nanométriques, provoque un changement complet de la technologie pour former le  $\text{Cu}_2\text{O}$  et cela se fait sur la cathode par réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  de l'électrolyte. Les réactions possibles au cours de la réduction cathodique de cuivre (II) sont :



La technique d'électrodeposition 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 nanomètres. Ainsi, l'électrodéposition est un procédé approprié pour la synthèse des films minces semi-conducteurs tels que les oxydes [41].

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

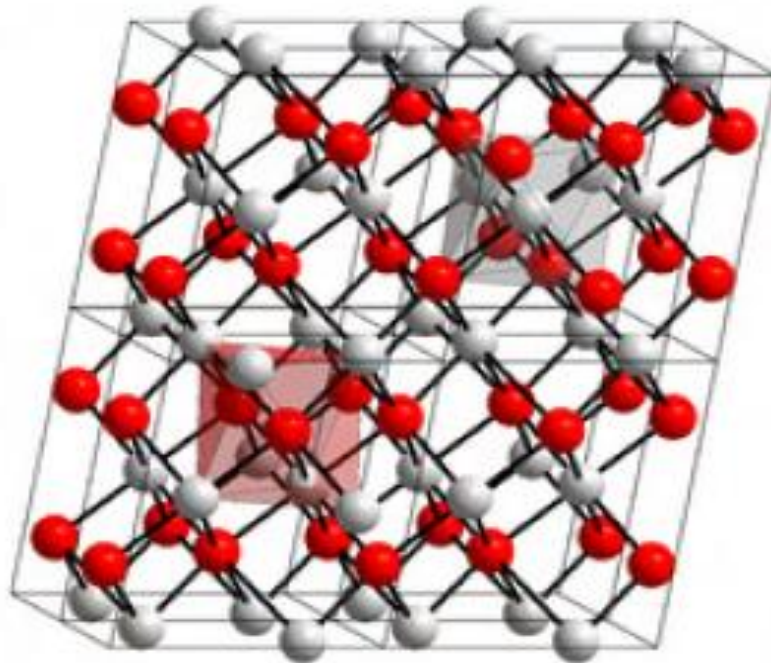
CuO affiche une multitude des propriétés intéressantes, il est abondant, une source de matériaux qui n'est pas dangereuse et il peut être préparé par une solution à faible coût [31].

### ➤ 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. 7**). Certaines caractéristiques structurales du CuO sont présentées dans le tableau suivant [39, 40] :

**Tableau I. 3 : Paramètres cristallographiques de CuO**

| Caractéristiques structurales                        | CuO  |
|--|--|
| Paramètre de maille (Å)                              | a = 4.6883<br>b = 3.4229      β = 99.51°<br>c = 5.1319 |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                             | 81.22  |
| Volume molaire (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | 12.21  |
| Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )                | 6.505  |
| Distances entre molécules:                           |  |
| d <sub>Cu-O</sub>                                    | 1,95 Å   |
| d <sub>O-O</sub>                                     | 2.62 Å   |
| d <sub>Cu-Cu</sub>                                   | 2.90 Å   |



**Figure I.7 :** Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO : les sphères grises représentent les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les sphères rouges les ions  $\text{O}^{2-}$

### ➤ 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 [40].

## I.9. Aluminium :

L'aluminium est l'un des matériaux les plus couramment utilisés dans les applications d'ingénierie après le fer. Il est très utile dans le secteur automobile et aérospatial en raison de ses propriétés de légèreté, de résistance à la corrosion, de ductilité et d'alliage facile.

La production mondiale d'aluminium primaire a atteint 63,70 millions de tonnes en 2019 et environ 97 millions de tonnes en 2020. Actuellement, l'aluminium métallique est fabriqué au moyen de deux voies différentes : la production d'aluminium primaire à partir de l'alumine extraite du minerai de bauxite par un procédé électrolytique industriel et la production d'aluminium secondaire à partir de déchets d'aluminium et de produits d'aluminium usagés (feuilles, extrusion, tournures) [42, 43].

### I.9.1 Principales propriétés métalliques de l'aluminium :

L'aluminium n'existe pas à l'état naturel. Il fut isolé pour la première fois, en 1827, par Wohler, qui l'obtint impur et en petites quantités ; mais ce n'est que trente ans après et grâce aux travaux de Henri Sainte-Claire Deville en 1854 qu'on entrevit la possibilité de faire de l'aluminium un métal usuel. L'industrialisation du procédé chimique a été réalisée à l'usine de Salindres (Gard) mais l'usage du produit est resté limité, car il était très coûteux. Vers la fin du siècle, suite aux brevets de fabrication par électrolyse, accordés des deux côtés de l'Atlantique à quelques mois d'intervalle, l'industrie de l'aluminium a pris son essor et, en l'espace de quelques années, a profité des rapides avancées de la science et de la technologie dans la chimie et l'électricité grâce à ses propriétés exceptionnelles [44].

Jetons un coup d'œil sur les avantages que l'industrie de l'aluminium offre actuellement et sur les grandes possibilités ouvertes au constructeur moderne par l'emploi de ce métal dans tous les domaines de la technique [45] :

**1. Faible poids spécifique :** Le poids spécifique de 2,7 est environ le tiers de celui du fer ou du cuivre.

**2. Résistance chimique élevée :** L'aluminium exposé à l'air se recouvre rapidement d'une mince couche d'oxyde. Celle-ci est très compacte, dure et adhérente et constitue grâce à sa bonne résistance chimique la cause principale de la résistance de l'aluminium à la corrosion. L'affinité de l'aluminium pour l'oxygène est telle que cette couche d'oxyde se reforme immédiatement si la surface du métal est entamée. Cette couche est en outre isolante au point de vue électrique, et a un point de fusion au-dessus de 2000 °C.

**3. Bonne conductivité électrique :** Celle-ci est environ de 60 % de celle du cuivre.

**4. Résistance mécanique élevée :** Depuis qu'on a développé des alliages d'aluminium à haute valeur, une des propriétés essentielles de ceux-ci est leur résistance mécanique élevée. Certains alliages présentent une limite d'élasticité de 30 à 50 kg.mm<sup>-2</sup>, une limite de rupture de 40 à 60 kg.mm<sup>-2</sup> et un allongement spécifique de plus de 12 %.

**5. Constitution des alliages :** La plupart des éléments métalliques peuvent être alliés à l'aluminium, mais seul un nombre restreint d'éléments est utilisé à titre d'addition principale et conditionne les propriétés maîtresses des alliages. Ces éléments sont le cuivre, le magnésium, le manganèse, le silicium, le zinc et, plus récemment, le lithium. Par contre, un grand nombre d'éléments dits secondaires sont utilisés pour obtenir une propriété spécifique, les principaux étant le fer, le chrome, le nickel, le zirconium, le titane, le cobalt, le vanadium, le plomb, le bismuth, l'étain, le cadmium...

Les éléments d'addition à l'aluminium peuvent également être présents sous forme de phases intermétalliques. La composition de ces phases mais surtout leur finesse, leur répartition, leur cohérence vis-à-vis de la matrice aluminium, leur fragilité intrinsèque, leur stabilité en fonction des traitements thermiques et ou mécaniques sont également déterminantes pour les propriétés de l'alliage. Il existe un très grand nombre de phases intermétalliques pouvant être présentes dans l'aluminium et correspondant à des systèmes binaire, ternaire, quaternaire [46].

## **I.10. les liquides ioniques et les DES**

Initialement développés pour leurs propriétés électrochimiques, ces milieux ont été récemment utilisés comme solvants de réaction 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 ne possède pas (solvant le plus utilisé).

### **I.10.1. Les liquides ioniques (LI) :**

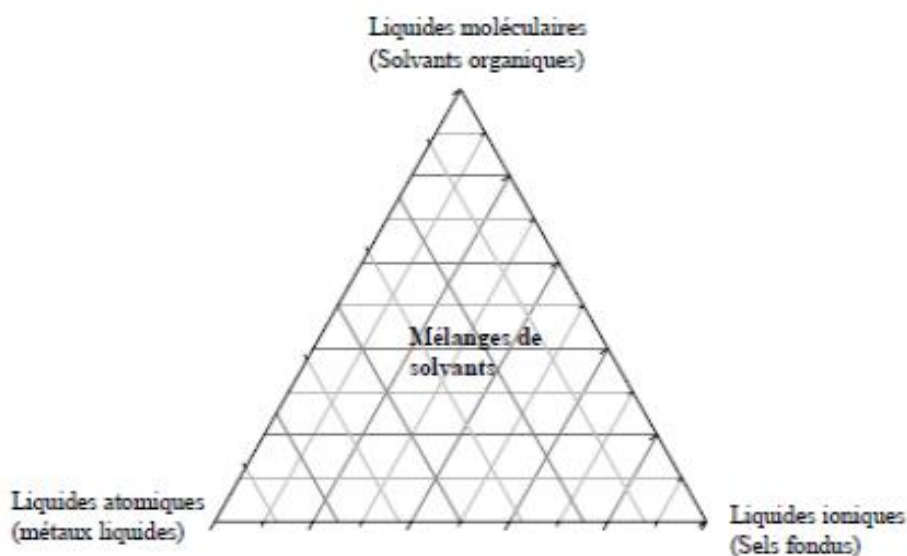
Actuellement, un grand intérêt porté aux liquides ioniques (LI) qui permettent de solubiliser un très grand nombre de composés organiques et inorganiques. Leur usage industriel reste toutefois limité pour des raisons financières mais aussi par un manque de connaissances fondamentales lié à une importante 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.8**) [42] :

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



**Figure I. 8 :** 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 de stabilité, 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 d'où leur dénomination en tant que 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 [43].

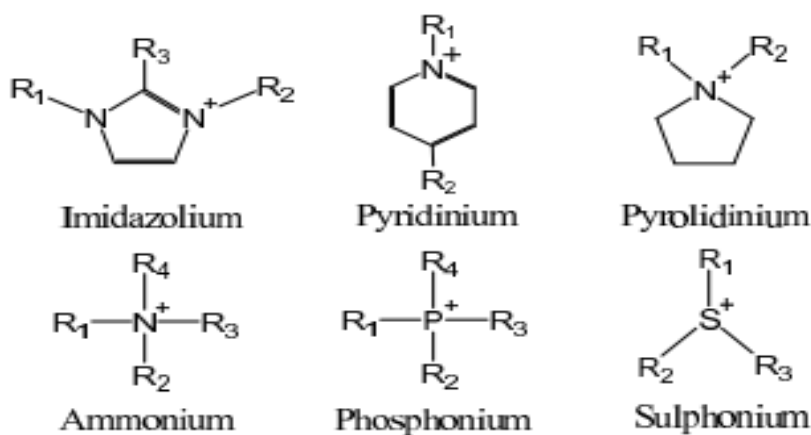
### b. Définition :

Le terme « liquide ionique » est généralement utilisé pour décrire une large classe des sels organiques qui possède un point de fusion inférieur à 373K [44] mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante [45].

Au cours de la dernière décennie, les liquides ioniques (LI) ont fait leur apparition dans la chimie moderne comme des nouveaux solvants alternatifs [46].

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 [47].

Les cations rencontrés font partie le plus souvent de la famille des : ammonium, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, sulphonium et phosphonium (**Figure I.9**). Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums substitués sur les atomes d'azote et de carbone [48].



**Figure I. 9** : Cations des liquides ioniques



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

**Tableau I. 4 : Exemples d'anions de LI**

| Anions inorganiques   | Anions organiques  |
|---|--|
| F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>   | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
| BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>       | CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup>   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   |
| Al <sub>X</sub> Cl <sub>(3X+1)</sub> <sup>-</sup> , Al <sub>X</sub> Et <sub>X</sub> Cl <sub>(2X+1)</sub> <sup>-</sup>             | N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>  |
| CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> , AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ZnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> | BR <sub>4</sub> <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> BOH <sup>-</sup>   |

### 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 modulés 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 [49].
- ❖ 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 [50].
- ❖ 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 » [51].
- ❖ Ils sont non inflammables (à l'exception de toute une classe de LI dite « énergétique », composés d'anion nitrate ou picrate, par exemple) [51].

- ❖ 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 [51].
- ❖ Les LI, composés uniquement d'ions, présentent des conductivités fortes ( $\sim 10 \text{ ms.cm}^{-1}$ ) et possèdent un domaine de stabilité électrochimique important avec des fenêtres électrochimiques pouvant aller jusqu'à 5-6 V [52]. Ces propriétés ont été exploitées dans le domaine des piles à combustibles mais aussi en tant que milieux pour les dépôts électrolytiques de métaux [53].

#### 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 pharmaceutique pour l'extraction des composés cosmétiques et pour isoler et extraire l'élément 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 [54].

#### I.10.2. 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 leur attention à 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 (DES). Ces mélanges eutectiques sont généralement caractérisés par un bas point de fusion, généralement inférieur à 150°C [55].

#### 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 [55].

- En 2007 A. P. Abbott et al [56] ont défini les DES en utilisant la formule générale  $R_1R_2R_3R_4N^+X^-Y^-$  avec trois types :

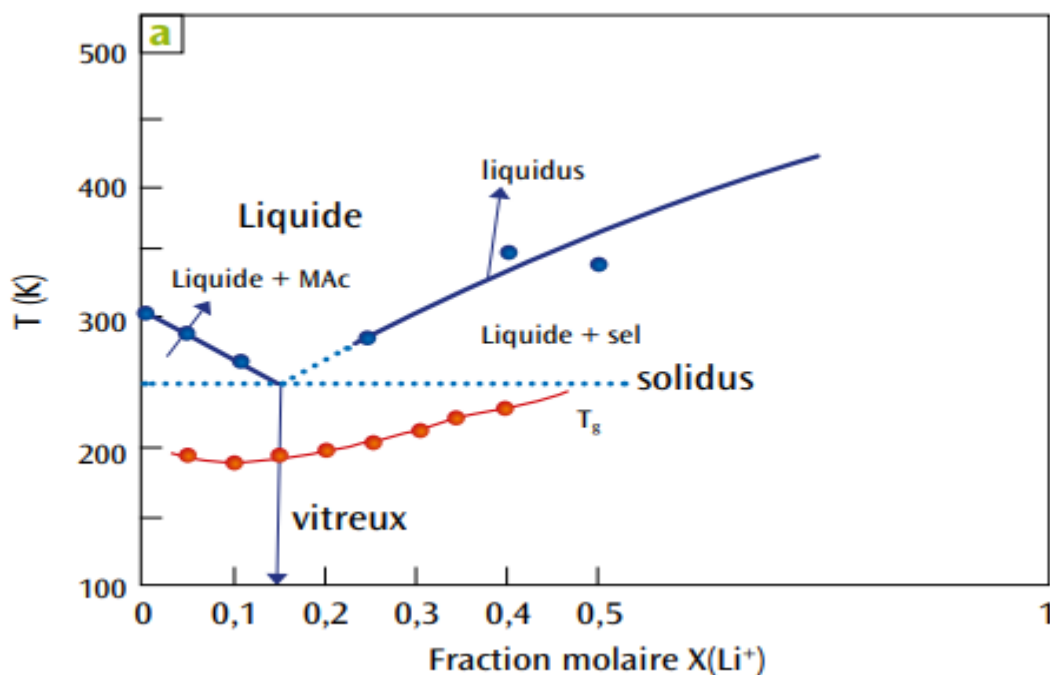
**Type I:**  $MCl_x$ , M=Zn, Sn, Fe, Al, Ga

**Type II:**  $MCl_x \cdot yH_2O$ , M=Cr, Co, Cu, Ni, Fe

**Type III:**  $R_5Z$  avec Z=-CONH<sub>2</sub>, -COOH, -OH

Notons que le même groupe des chercheurs, 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**).

- $CHCl_3$  qui, en raison son faible coût, sa biodégradabilité et sa faible toxicité, est largement utilisé comme un sel organique dans les mélanges eutectiques.
- Le système N-méthylacétamide (NMA ou bien Mac en Anglais)-nitrate de lithium ( $LiNO_3$ ) dont le diagramme de phase est représenté sur la **Figure I.10**. À température ordinaire, l'amide et le nitrate de sodium sont solides mais pour une fraction molaire en sel égale à 0,15, le point de fusion du mélange s'abaisse à -25 °C. Pour obtenir un mélange eutectique liquide à basse température, il est nécessaire que les composés aient de fortes interactions par liaison hydrogène ou ion-dipôles. Le DES NMA- $LiNO_3$  peut être utilisé comme électrolyte dans des accumulateurs ou des supercondensateurs [57].



**Figure I. 10 :** Diagramme de phase du système N-méthylacétamide (MAc)-nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ) ; la courbe en rouge correspond aux températures de transition vitreuse des mélanges  $T_g$

### b. Propriétés :

Similaires 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  $\text{CHCl}_3$  et urée sont mélangés ensemble, le point de solidification de l'eutectique est de 12 °C, ce qui est considérablement inférieure à celle du  $\text{CHCl}_3$  et de l'urée (point de fusion de  $\text{CHCl}_3$  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 général, les DES ont des points de solidification inférieurs à 150 °C [55].

- **Densité :**

La densité est l'une des propriétés physiques les plus importantes pour un solvant. La plupart des DES présentent des densités plus élevées que l'eau. Par exemple, le type IV des mélanges eutectiques  $\text{ZnCl}_2$ -donneur d'hydrogène a une densité supérieure à  $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ . Cette différence notable de la densité peut être attribuée à l'organisation moléculaire différente des DES [58].

- **Viscosité :**

Comme la plupart des LI, la viscosité des DES est une propriété importante qui doit être abordée. À l'exception du mélange eutectique  $\text{CHCl}_3$ -éthylène-glycol, la plupart des DES présentent des viscosités relativement élevées ( $> 100 \text{ cP}$ ) à la température ambiante. La viscosité élevée des DES est souvent attribuée 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 DES, 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 [59].

- **Conductivité ionique :**

En raison de leurs viscosités relativement élevées, la plupart des DES ont des conductivités ioniques faibles (inférieure à  $2 \text{ ms.cm}^{-1}$ ) 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 [60].

- **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 leurs confèrent 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 [60].

**c. Applications :**

Les DES sont attractifs car ils présentent des propriétés physico-chimiques similaires aux LI traditionnels basé 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 ils sont non inflammables ce qui facilite leur stockage. Du point de vue de la chimie verte, ces DES sont encore plus attractifs, car certains d'entre eux ont démontré qu'ils sont biodégradables et compatibles avec les enzymes. En outre, la synthèse des DES est économique, facile à réaliser et aucune purification n'est nécessaire, rendant ainsi leur utilisation possible à grande échelle [55].

**I.11. Les supercondensateurs :**

Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie permettant de délivrer ou de récupérer de grands pics de puissance. Les caractéristiques spécifiques des supercondensateurs par rapport aux batteries proviennent du mécanisme de stockage des charges qui sont stockées en surface des matériaux actifs. Dans les supercondensateurs, on distingue deux grandes familles de matériaux actifs qui vont stocker la charge de deux façons différentes [61]:

- La très grande majorité des supercondensateurs utilise aujourd'hui comme matériaux actifs du carbone de grande surface spécifique ; on les appelle les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC). Ils fonctionnent par accumulation sous courant électrique des ions de l'électrolyte à la surface d'électrodes de carbone ; il n'y a donc pas de réactions rédox ;
- Les matériaux pseudocapacitifs sont la deuxième famille de matériaux utilisés dans les supercondensateurs. Comme leur nom l'indique, la signature électrochimique de ces matériaux est de type capacitive, en ce sens qu'elle ressemble à celle d'un matériau carboné ; cependant le mécanisme de stockage est différent, car l'énergie est stockée par réactions rédox rapides, généralement en surface du matériau.



**References bibliographiques:**

- [1]: F. Coeuret, A. Storck « **Elements de Génie Electrochimique** » Technique et Documentation de Lavoisier, Paris, 1984
- [2]: C. Christophe « **Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies "Silicium et Polymères"** pour l'étude du stress oxydant. Application à la biochimie cutanée » thèse de Doctorat, Toulouse, France, 2010
- [3]: G. M. L. Dumas, R. I. Ben-Aim « **L'indispensable en Electrochimie** » Bréal éditions, France, 2001
- [4] : G. Job, R. Ruffler « **Physical Chemistry from a Different Angle** » Springer Vieweg, Germany, 2011
- [5] : H. Vigneron, « **Electrochimie** » librairie des sciences et de l'industrie L. Geisler, Paris, 1911
- [6] : C. Lefrou, P. Fabry, J-C. Poignet « **Electrochemistry The Basics, With Examples** » Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Allemagne, 2012
- [7] : M. Soustelle « **Equilibres ioniques et électrochimiques** » Iste editions, Great Britain, 2016
- [8] : D. Landolt « **corrosion et chimie de surfaces de métaux** » presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, Suisse, 2003
- [9] : F. Beguin, E. Frackowiak « **Supercapacitors Materials, Systems, and Applications** » Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr, Germany, 2013,
- [10] : B. Messouadi « **Etude de comportement anodique de Manganèse : Données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopique** » Thèse de Doctorat, université de Sétif, 2003
- [11] : J. Piard « **Chimie générale expérimentale** » de Boeck supérieur éditions, Pays bas 2018
- [12] : C. Rochaix « **Oxydoréduction - Électrochimie, thermodynamique et cinétique** » Ellipses éditions, Paris, France, 2021

- [13] : H. H. Girault « **Electrochimie physique et analytique** » presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, Suisse, 2007
- [14]: A.J. Bard, L. R. Faulkner, R. Robert, and D. Bauer. « **Electrochemical methods: fundamentals and applications** ». éditions Masson, 1983.
- [15]: M. Razeghi « **Fundamentals of Solid State Engineering** », Springer International Publishing AG, Switzerland, 2019,
- [16]: H. Ibach, H. Luth « **Solid-State Physics, An introduction to principales of materials science** » Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2009
- [17] : O. Fruchart «**Couches minces et nanostructures magnétiques**», éditions T.I, France, 2007
- [18]: R.J. CAVA «**Dielectric materials for applications in microwave communications**», Materials Chemistry 11 (2001), 54-62
- [19]: J.P. Jolivet «**de la solution à l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse**» InterEditions/CNRS Editions, France, 1994.
- [20]: P. Petrova,. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, «**Microstructural evolution during film growth**», Vacuum Science & Technology A, 21, (2003), 5
- [21]: 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
- [22] : A. Richardt, I. Richardt « **Evaporation sous vide In: Galerie A., Traitements de surfaces en phase vapeur** » éditions Lavoisier, France, 2002
- [23]: 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
- [24]:J.K. Rajput, P. Arora, G. Kaur, M. Kaur « **CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic heterogeneous nanocatalyst: Low power sonochemical-coprecipitation preparation and applications in**

**synthesis of 4H-chromene-3-carbonitrile scaffolds**» Ultrasonics Sonochemistry 26 (2015) 229–240

[25]: Z. Li, S. Yan, H. Fan « **Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by microwave irradiation for liquid phase methanol synthesis**» Fuel 106 (2013) 178–186

[26]: 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

[27]: A. Durán, P.A.A. DeBeule, M. T. Flores-Arias, C. Bao-Varel « **Synthesis and characterization of erbium-doped SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 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

[28]: M. Bao, D. Wang, S. Liu, L. Kuang, J. Sun, F. Wang, Y. Wen «**Electrodeposition and electrocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O film on stainless steel substrate**» Applied Surface Science 258 (2012) 8008–8014

[29]: M. Paunovic, M. Schlesinger, « **Fundamentals of Electrochemical Deposition** ». Wiley editions, USA, 1998

[30] : J. Amblard, « **Electrocristallisation : Aspects fondamentaux** » Techniques de l'ingénieur, D906, 1976.

[31]: T. Watanabe, « **Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure**», Elsevier (2004) 697.

[32] : A. Kuhn et F. Argoul. «**Revisited experimental analysis of morphological changes in thin layer electrodeposition**». J. Electroanal. Chem., 371 (1994) 93–100

[33] : André DARCHEN « **Électrochimie appliquée : Caractérisations des systèmes électrochimiques** » Techniques de l'ingénieur, K800, 2010

[34] : Joseph Second Borelli « **Essais sur le cuivre** » Editeur Soffietti 1813, France, 2011

[35]: 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

[36] : André Cros, Gilbert Arribet « **initiation à la chimie moderne** » édition Belin, France, 1971

- [37] : P. Blazy, E. Jdid « **Hydrométallurgie du cuivre** » technique de l'ingénieur, M2242, 2002
- [38]: A. Thobor, J.F. Pierson, « **Properties and air annealing of paramelaconite thin films**» Materials Letters., 5722-23 (2003) 3676-3680.
- [39]: P A Korzhavyi, B Johansson « **Literature review on the properties of cuprous oxide Cu<sub>2</sub>O and the process of copper oxidation** » Technical Report SKB TR-11-08, Institute royale de technologie de suède, 2011
- [40] 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 CO<sub>2</sub>** » Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, France, 2012
- [41]: 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, Croatia, 2011
- [42] :Y. Li, Z. Qin, C. Li, Y. Qu, H. Wang, L. Peng, Y. Wang « **Hazardous characteristics and transformation mechanism in hydrometallurgical disposing strategy of secondary aluminum dross** » Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 9, Issue 6, December 2021, 106470,
- [43] : P. Mahamane, S. Kadamb, V. Phansec, S. B. Bhosale « **Materials on a Diet: Study and Investigation of Aluminium – Fly Ash Metal Matrix Composite** » Materials Today: Proceedings 24 (2020) 2302–2308
- [44]: A. Minet« **L'Electrochimie: revue mensuelle des sciences et de l'industrie** » Imprimerie Richard, Paris, 1895
- [45]: K Guler ; « **L'aluminium et ses alliages: fabrication-emploi** » Bulletin de la Murithienne, 1949
- [46]: P. Barberis, J.P. Birat, Y. Bréchet, Y. Champion, J. Courbon, B. Jouffrey « **Étude et propriétés des métaux : Métaux et alliages non ferreux** » Techniques de l'Ingénieur, 2016
- [47]: G. Amin « **ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications**» institute de Technologie (ITN), Sweden, 2012
- [48]: C. Reichardt « **Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes** » Green Chemistry. 7(2005), 339–351

- [49]: 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
- [50]: Olivier-Bourbigou, H.; Vallee, C. « **In Multiphase Homogeneous Catalysis** »; Wiley-VCH: Weinheim, 2 (2005), pp 413-431.
- [51]: 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 CO<sub>2</sub> separation** » *Membrane Science* 483 (2015) 155–165
- [52]: 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.
- [53] : Anne-laure Reveilli « **étude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement** » thèse de doctorat, université de Nancy France, 2010
- [54]: A. J. Walker, N. C. Bruce « **Chemical Communications Cofactor dependent enzyme catalysis in functionalized ionic solvents** » *Chemical Communications*, 22 (2004), 2570
- [55] : T. Gutel « **les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytiques** » thèse de doctorat, université de Lyon 1, France, 2007
- [56] : Y. Dridi « **synthèse et caractérisation physico-chimiques de liquides ioniques protiques** » mémoire d'ingénieur, université de Tours, France, 2008
- [57]: 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.
- [58]: 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.
- [59] : Bachir AOUN « **Liquides ioniques: structure et dynamique** » Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, France, 2010

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

[61]: A.P. Abbott, D.L. Davies, G. Capper, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah «Ionic liquids and their use as solvents » US Patent, 7,183,433, 2007]

[62]: W. Zaidi - A. Boisset - L. Timperman - M. Anouti - D. Lemordant « Une nouvelle classe d'électrolytes pour le stockage de l'énergie électrique: les solvants eutectiques » 2es Journées de la chimie au CEA-DAM, 2015

[63]: 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

[64]: 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.

[65]: 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

[66]: T. Brousse « **Supercondensateurs à base de carbone ou de matériaux pseudocapacitifs** » Iste editions, Great Britain, 2017





# Chapitre II

*Méthodologie et caractérisation*

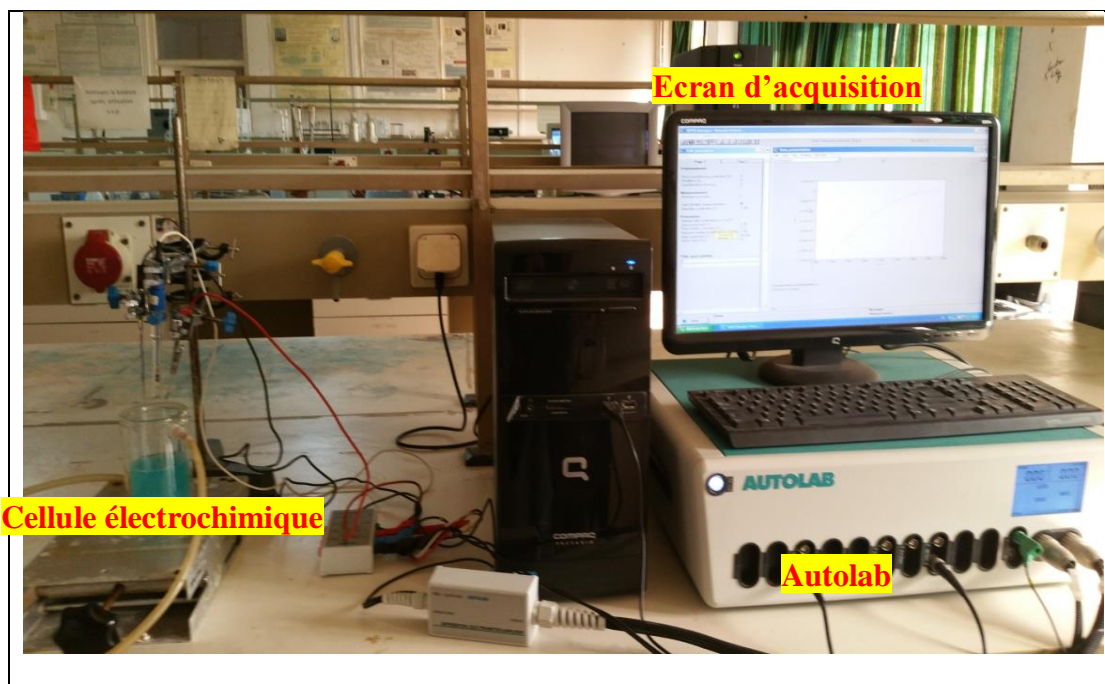
## Chapitre II : Méthodologie et caractérisation

Dans le présent chapitre, les procédures expérimentales qui ont été mises en place au cours de la thèse sont décrites ; les différents produits chimiques nécessaires à la conduite de ce travail, les montages expérimentaux utilisés, les techniques électrochimiques et non électrochimiques ayant permis de réaliser une étude des processus qui se déroulent aux électrodes ainsi que les techniques de caractérisation qui ont servi à identifier les dépôts élaborés .

### II.1 Dispositif expérimental :

D'une manière générale, Le dispositif expérimental se compose de trois éléments indispensables (**Fig. II. 1**) :

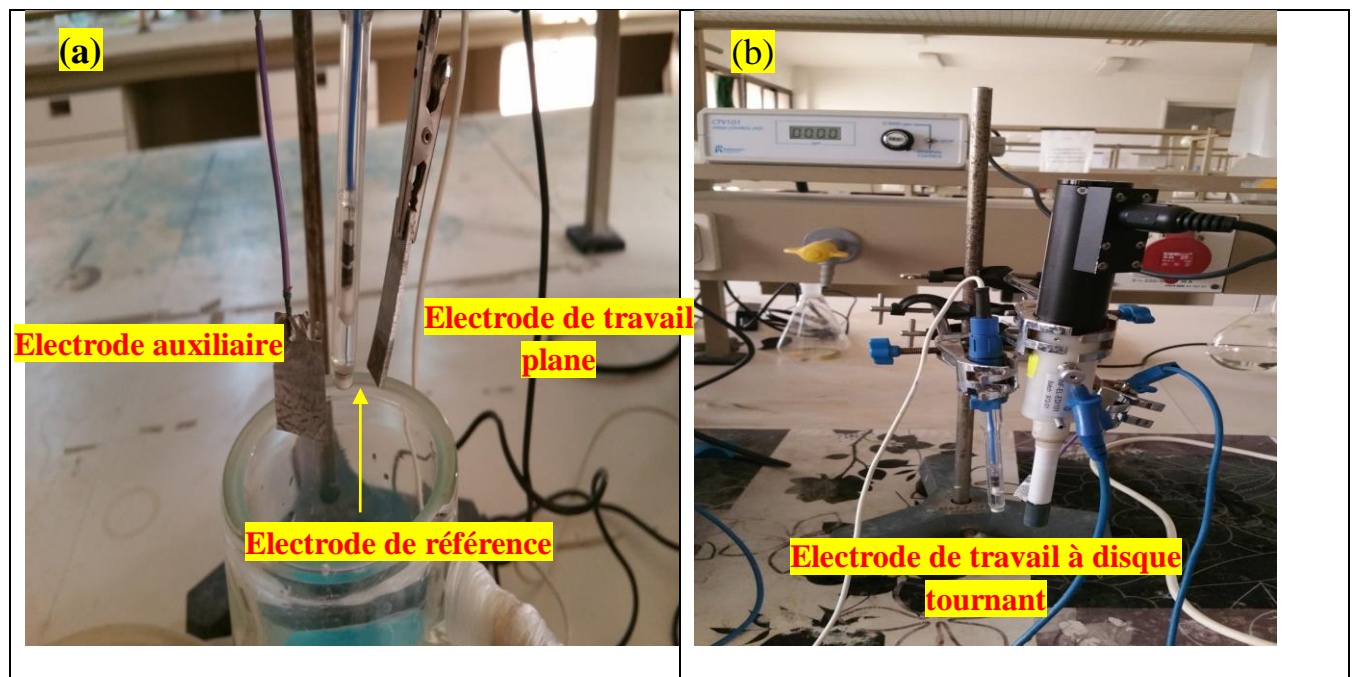
- ✓ Une cellule électrochimique comprend trois électrodes, et qui se compose essentiellement d'un récipient cylindrique. La cellule est en verre Pyrex de 150 mL à double paroi pour la circulation d'eau ce qui nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté.
- ✓ Un autolab pour effectuer les mesures électrochimiques.
- ✓ Un écran d'acquisition pour lire les données des mesures.



**Fig. II. 1** : Dispositif expérimental utilisé.

➤ **Cellule électrochimique :**

La cellule électrochimique utilisée est représenté sur la **Figure II.2**, elle se compose essentiellement de trois électrodes : une électrode de référence, une électrode auxiliaire (contre électrode) et une électrode de travail qui représente le substrat d'aluminium.



**Figure II. 2 :** Cellule électrochimique (a) : électrode plane (b) : électrode à disque tournant

### II.1.1 Electrodes :

#### a) **Electrode de référence :**

La propriété essentielle de l'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 électrochimiques 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) :**

L'électrode auxiliaire utilisée pour réaliser ces travaux est une plaque en platine (Pt), il est communément admis que le platine utilisé comme contre-électrode, présente l'avantage d'une grande inertie chimique [1]. Le rôle de celle-ci est d'assurer la circulation du courant dans un montage à trois électrodes.

**c) Electrode de travail :****▪ Electrode Plane en Aluminium :**

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 [2].

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 illustrés sur la [Figure II.3](#) et sont définis comme suit :

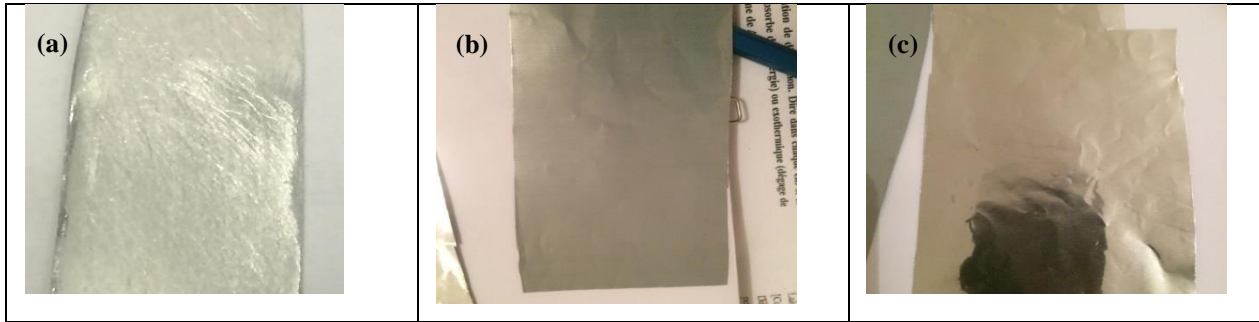
✓ **Un substrat d'aluminium traité au laboratoire :** c'est un échantillon qui a subi un polissage mécanique avant la déposition. Ce polissage mécanique consiste à utiliser successivement des papiers recouverts de particules abrasives en carbure de silicium, dont la taille des particules est fine et 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. 3 : Les substrats d'aluminium :** (a) : Al traité au laboratoire, (b) : Al traité par l'industrie, (c) : Al non traité

▪ **Electrode en Aluminium à disque tournant :**

L'électrode décrite par H.E. Hintermann et E. Suter [3] est décrite comme suit :

Le corps de l'électrode à disque est en laiton. Le disque est enchassé dans un récipient d'environ 0,3 mm de profondeur. Soigneusement dégraissé, le corps de l'électrode est ensuite enrobé par compression de téflon 110 FEP. L'enrobage est opéré à 300°C sous une pression de quelques centaines de  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . La surface de l'aluminium est polie successivement à la pâte de diamant, dont les grains ont une les tailles de 16, 6, 3 et 1  $\mu\text{m}$ . Avant chaque série d'essais, le disque de l'aluminium est nettoyé électrolytiquement dans une solution d'éthanol, de telle manière qu'il se développe alternativement de l'oxygène et de l'hydrogène sur la surface du disque. L'électrode est ensuite rincée à l'eau distillée, puis immédiatement introduite dans la solution d'étude.

**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 Metrohm Autolab piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel GPES V4.9 qui permet de contrôler les données en fonction de la technique choisie.



**Figure II. 4 : Le potentiostat**

### II.1.3. Bains d'électrodéposition :

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.

#### 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 nous aurons 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 6. 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. 5 : 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][CH<sub>3</sub>COO]:**

Le pyrrolidinium acétate noté [pyrr][CH<sub>3</sub>COO] est synthétisé selon la méthode décrite par M. 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. Nous rajoutons 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.6). La température est contrôlée grâce à un thermomètre placé dans le ballon

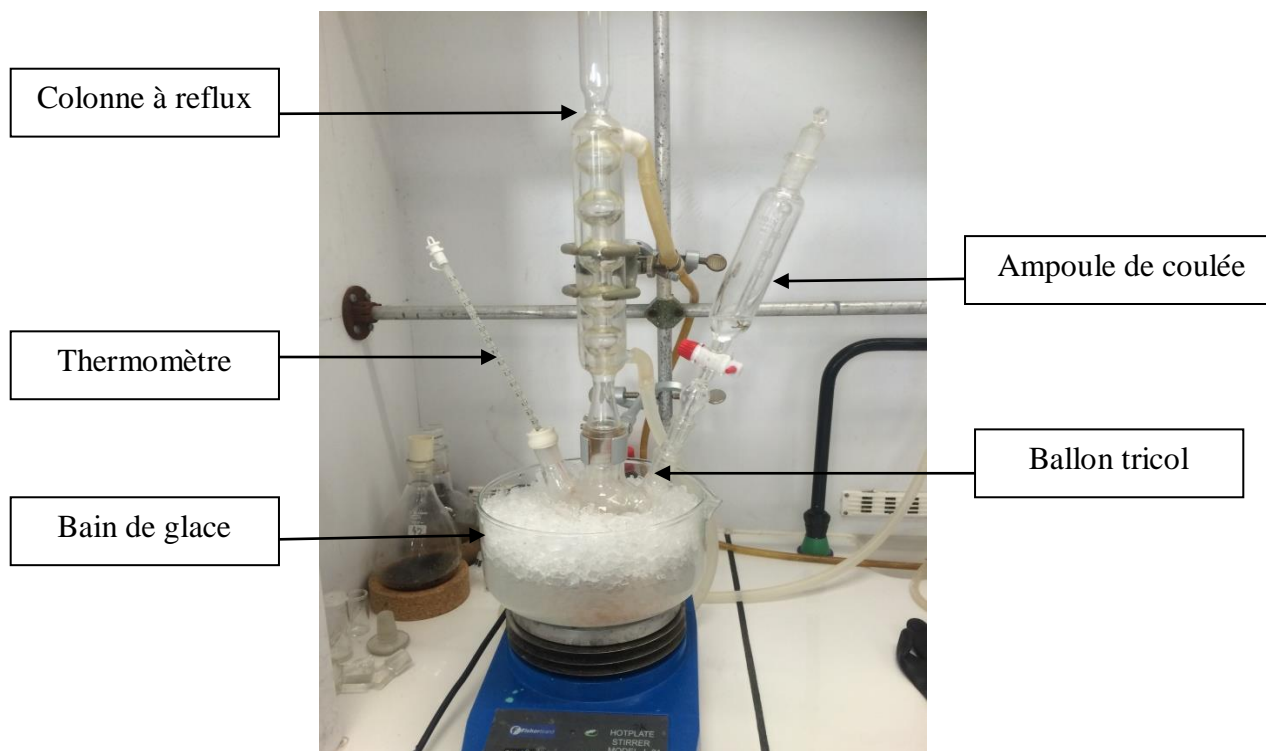


Figure II. 6 : Le dispositif expérimental

Nous obtiendrons 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, nous avons 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 ( $346^{\circ}\text{K}$ ) 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. 7 et II. 8**).



**Figure II. 7 :** Le dispositif de distillation par évaporation

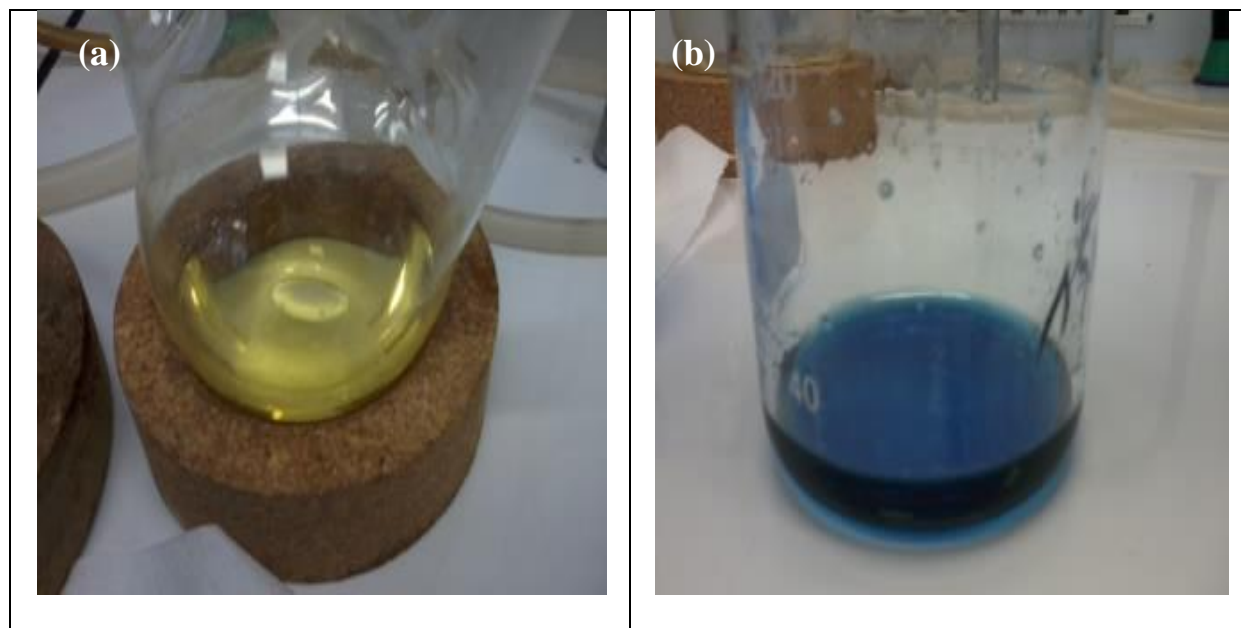


Figure II. 8: (a):  $[\text{Pyrr}][\text{CH}_3\text{COO}]$  pur, (b) :  $[\text{Pyrr}][\text{CH}_3\text{COO}] + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

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

Nous suivons 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 nous obtiendrons un liquide jaune visqueux [8] qui a subi à une distillation azéotropique pour éliminer l'eau (Figure II. 9).

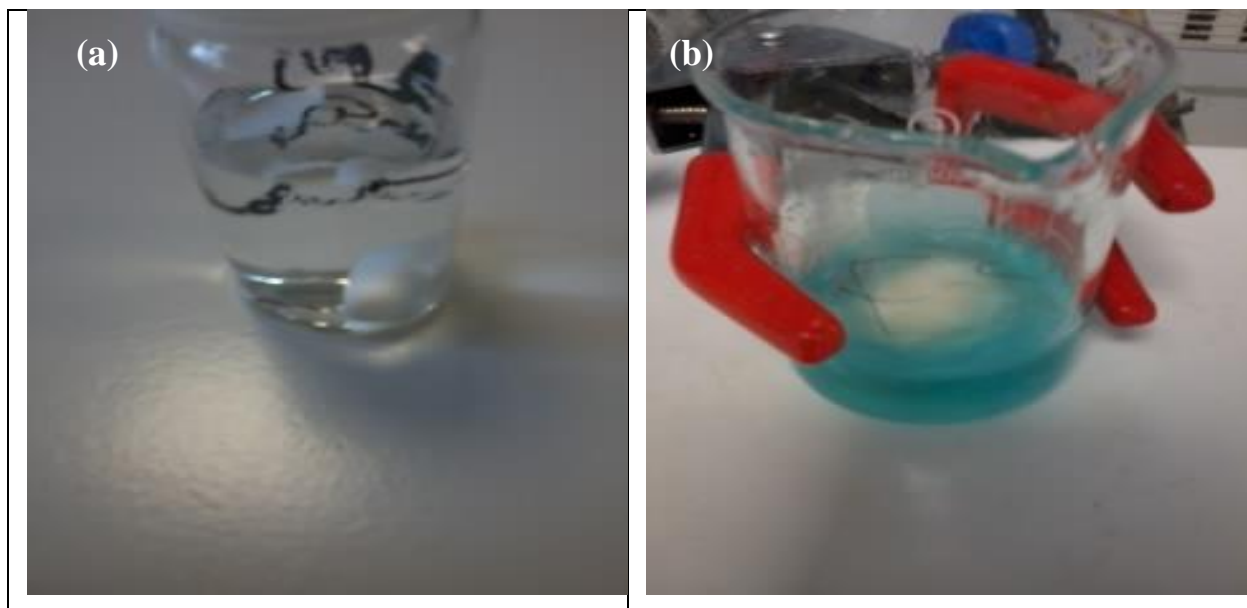


Figure II. 9:  $[\text{Pyrr}][\text{CH}_3\text{COO}] + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

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

La solution DES est simplement préparée 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 déterminée par un coulomètre Karl-Fischer et s'est trouvée inférieure à 300 ppm [9].

Nous obtiendrons à la fin une solution visqueuse incolore et qui vire au bleu après l'ajout de l'acétate de cuivre (**Figure II. 10**).



**Fig. II. 10 :** (a) : LiTFSI/NMA pur, (b) : LiTFSI/NMA+  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

**➤ LiNO<sub>3</sub> / NMA :**

De la même façon que la précédente, la solution (LiNO<sub>3</sub>/NMA) est synthétisée dans une boîte à gants en mélangeant des quantités connues en sel de nitrate de lithium et le N-méthylacétamide (NMA) de fraction molaire égale à  $X_{\text{Li}^+} = \frac{1}{1+n}$  (par exemple, 1 mole de

LiNO<sub>3</sub> mélangé dans n mole de NMA), donnant un liquide visqueux incolore. Ce mélange est stocké dans la boîte à gants sous atmosphère inerte 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<sub>3</sub> est proche de 800 ppm [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 E1 et E2 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<sub>i</sub> représente le potentiel initial, on choisit souvent le potentiel d'équilibre du système, et v indique la vitesse de balayage de potentiel :

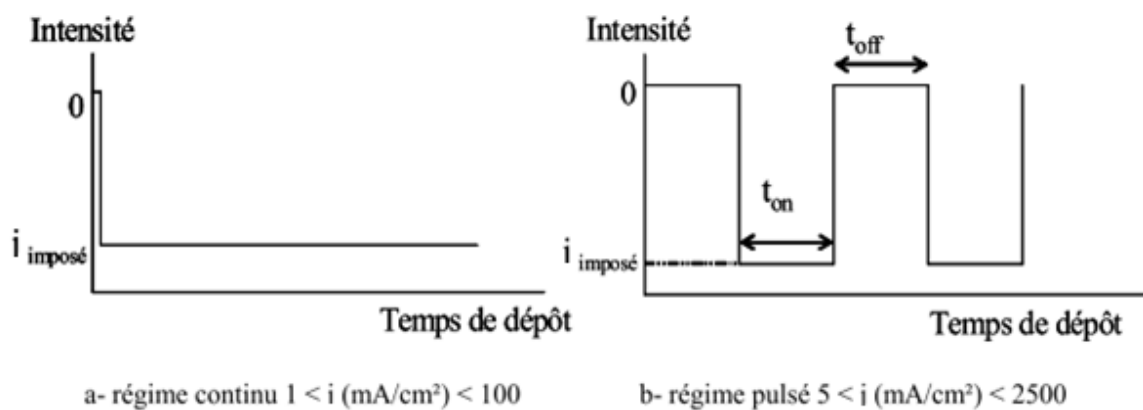
$$v = \frac{dE}{dt} \quad (\text{Eq II.2})$$

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<sub>p</sub>

varie linéairement 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 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. 11** représente les deux régimes utilisés avec leurs caractéristiques [1] :



**Figure II. 11** : Caractéristiques du régime continu et du régime pulsé.

#### ➤ la chronopotentiométrie en régime continue :

C'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  $\tau$  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 :**

C'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  $\Delta E$  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/cm<sup>2</sup>) variables conduisant à des densités de courant moyennes  $i_m$  ( $i_m = i * \theta$ ) entre 1 et 100 mA.cm<sup>2</sup>.

### 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.12** 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.

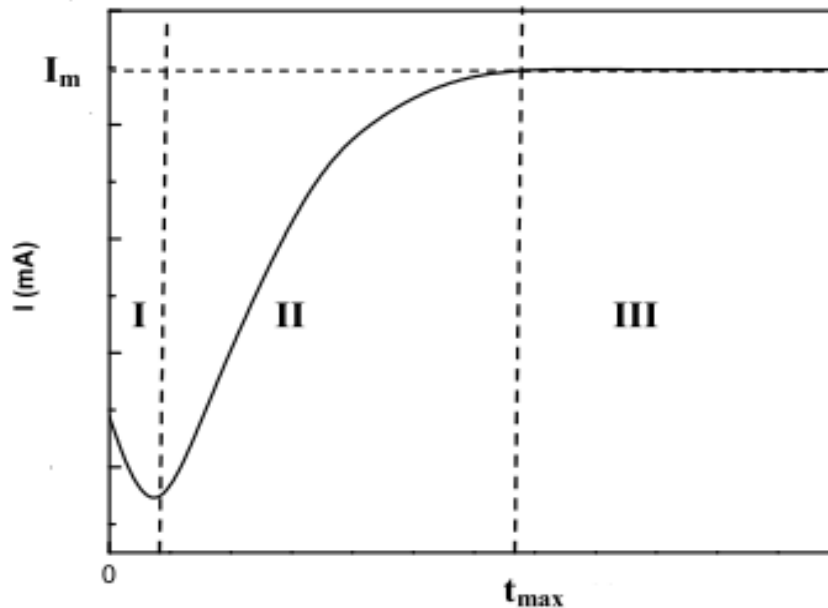


Figure II. 12 : Courbe obtenue par chronoampérométrie

### II.3. Technique de Vélocimétrie par images de particules (PIV : Particle Image Velocimetry) :

La technique de vélocimétrie par images de particules (PIV) est considérée comme un outil efficace pour mesurer le champ d'écoulement du fluide transparent. Il combine la technologie laser, la technologie optique moderne et électronique ainsi que la technologie de traitement de l'information. Le PIV peut effectuer non seulement une mesure quantitative mais aussi une visualisation qualitative, et est pratique pour obtenir les caractéristiques d'écoulement complètes dans une région spécifiée de manière non intrusive et permet d'étudier des champs de vitesse d'écoulement bi ou tridimensionnels très complexes et de fournir une base de données expérimentales importante pour la validation de modèles d'analyse numérique combinés [17, 18].

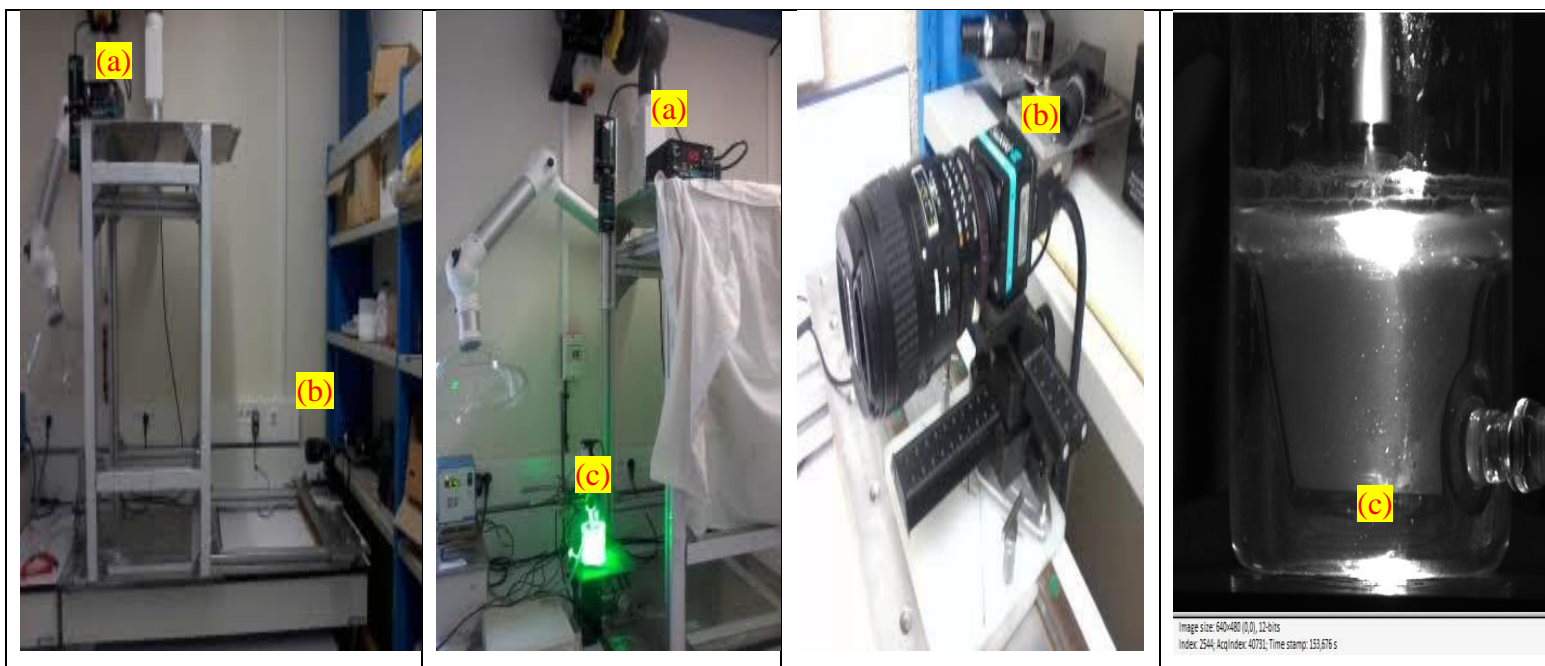
- **Mode de fonctionnement :**

La PIV, ou vélocimétrie par images de particules, est une technique optique dédiée à la mesure de champs de vecteurs vitesse. De manière générale, le principe repose sur la prise de deux images successives (A et B) d'un même plan de l'écoulement que l'on souhaite étudier.

Ce dernier est ensemencé avec des traceurs (particules), et nous cherchons à déterminer le déplacement d'une population donnée de particules, entre les deux prises de vue. Il est obtenu par traitement mathématique (le plus souvent de type corrélation) entre les images A et B. Les déplacements obtenus dans l'image sont alors convertis en vitesses réelles dans l'expérience [19].

Pour mesurer un champ de vitesse précis à l'aide de la technique PIV, les conditions suivantes doivent être accomplies : (I) Un suivi précis du flux par les particules traceurs ; (II) Une illumination des particules traceurs doit être suffisante pour un enregistrement photographique ; (III) Une bonne mise au point dans le champ de vision de la caméra ; et (IV) une densité numérique appropriée des particules traceurs et un intervalle de temps entre les impulsions laser [20].

Le dispositif utilisé pour cette étude est décrit schématiquement sur la **Figure II. 13**



**Figure II. 13** : le dispositif de la PIV utilisé avec (a) : source Laser, (b) : caméra à haute résolution, (c) : la cellule de travail

## II.4. 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.4.1. 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 agrandissements entre 50 et 100000. Les signaux résultants du bombardement de l'échantillon par le faisceau d'électrons incident sont : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, 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 rétrodiffusés et le contraste de l'image sera alors associé à sa nature chimique. Les deux modes de fonctionnement du MEB, électrons secondaires et électrons rétrodiffusés 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) [21].

Dans nos travaux, nous avons 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. 14**)

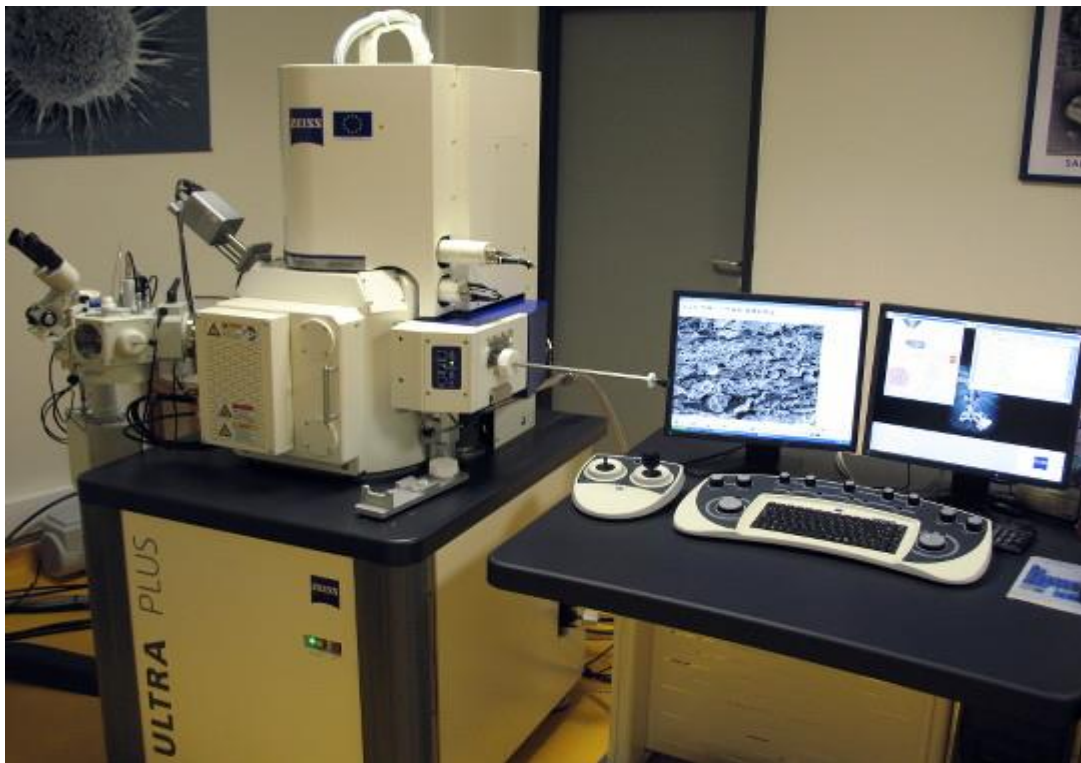


Figure II. 14 : Microscope électronique à balayage

#### II.4.2. 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,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau diffracté,  $d$  est la distance entre les plans atomiques et  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau des Rayons X (Figure II. 15).

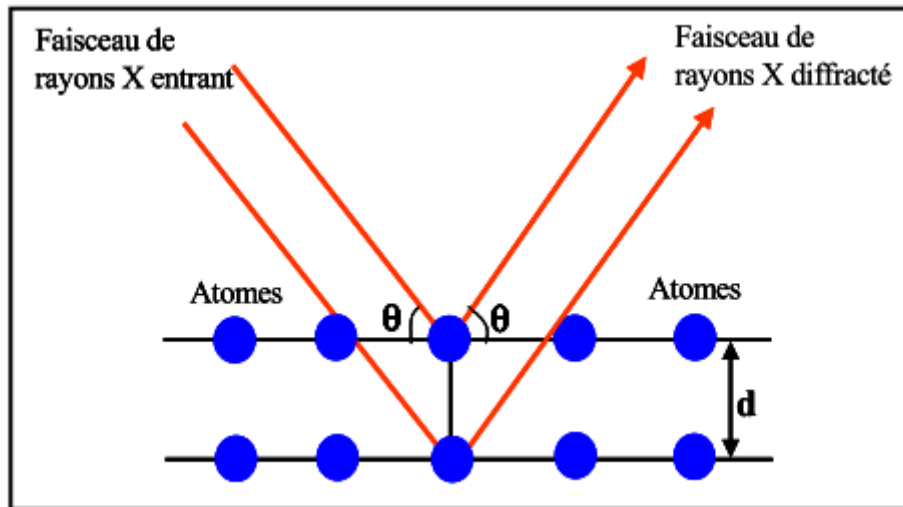


Figure II. 15 : Schéma de la loi de Bragg

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) [22] :

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

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

Dans ce travail, nous avons 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. 16).





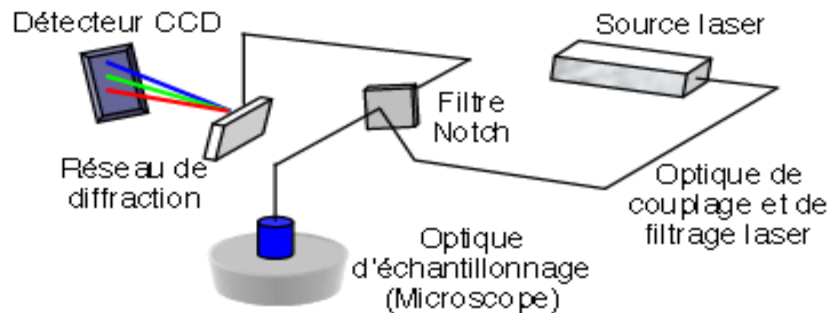
**Figure II. 16 :** Diffractomètre des rayons X de type BRUKER D8 ADVANCE X

### II.4.3. 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. 17**). 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 [23].

Un mode de vibration du cristal, de fréquence définie  $\nu$ , 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. [24]:



**Figure II. 17** : Schéma de principe d'un spectromètre Raman

#### II.4.4. Mesure de la conductivité de la solution :

Les mesures de la conductivité sont largement utilisées étant donné qu'elles sont obtenues avec une bonne précision et qu'elles présentent une méthode de mesure générale qui peut être appliquée à n'importe quel électrolyte fort ou faible dans un milieu stable.

Les mesures de la conductivité électrique de nos solutions ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre de type METTLER-TOLEDO 031287, muni d'une électrode de conductivité LE703 (**Figure II.18**)

Nous avons calibré la cellule à plusieurs reprises durant les mesures en utilisant des solutions tampons de conductivité  $1413 \mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$  et  $12,88 \text{ ms}.\text{cm}^{-1}$ . A chaque mesure de conductivité, la température de nos solutions a été variée entre 20 et 50 °C en utilisant un bain thermostaté.



Figure II. 18 : conductimètre de type METTLER-TOLEDO

**Références bibliographiques :**

- [1] :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
- [2]: C. Vargel « **propriétés générales d'aluminium et ses alliages** » *Techniques de l'ingénieur*, M4661, 2005
- [3] : H.E. Hintermann, E. Suter « **High-Speed Rotating Disk Electrode Unit** » *Review of Scientific Instruments*. 36, 1610 (1965)
- [4]: R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala « **Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu<sub>2</sub>O 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] : Y. Hu, J. Wu, S. Poncin, Z. Cao, Z. Li, H. Z. Li « **Flow field investigation of high solid anaerobic digestion by Particle Image Velocimetry (PIV)** » science of the Total Environment 626 (2018) 592–602

[18] : G. Cavazzini, A. Dazin, G. Pavesi, P. Dupont, G. Bois « **Post-processing methods of PIV instantaneous flow fields for unsteady flows in turbomachines** » The Particle Image Velocimetry - Characteristics, Limits and Possible Applications, Intech, pp.97-120, 2012

[19] : D. Bonnet « **Vélocimétrie par images de particules (PIV) pour le diagnostic d'écoulements dans la boucle d'air automobile** » Thèse doctorat, Université de Franche-Comté, France, 2012

[20] : F. Chen, H. Liu « **Particle image velocimetry for combustion measurements: Applications and developments** » Chinese Journal of Aeronautics, (2018), 31(7): 1407–1427

[21]: T.G Rochow, P.A. Tucker « **Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X Rays, or Acoustic**» Plenum Press, New York, 1994

[22]: D.P. Tunstall, S. Patou, R.S. Liu «**Size effects in the NMR of SnO<sub>2</sub> powders**». Materials Research Bulletin, 34 (1999), 1513-1520.

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

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



*Résultats et discussions*



## **Résultats et discussions :**

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'électrodéposition a été utilisée comme méthode alternative pour l'obtention de ces structures.

En dépit de la disponibilité et la non toxicité de l'eau comme solvant d'électrodéposition, son domaine d'application en terme de température et de potentiel reste limité. En outre, de nombreux composés organiques et minéraux sont peu solubles dans l'eau limitant ainsi les possibilités d'application de l'eau comme solvant dans les synthèses.

Lorsqu'une réaction électrochimique se déroule dans une solution à l'aide d'une électrode à disque tournant, il s'établit, en régime hydrodynamique laminaire, un flux de diffusion limite et un transfert de masse calculables par la théorie de Lévitich.

La simulation théorique peut prévoir et optimiser les résultats de la vitesse de dépôt définie par Faraday comme le taux de croissance des dépôts formés sur la surface et qui dépend de nombreux paramètres tels que la vitesse de rotation, la température et la concentration.

Dans cette partie dédiée aux résultats obtenus et à leurs interprétations, nous nous sommes intéressés à la synthèse du cuivre et de ses oxydes en utilisant l'électrodéposition comme technique de dépôt dans différents milieux ainsi, cette étude combinera l'application de loi de Levich (étude hydrodynamique), et des simulations numériques de la vitesse de dépôt appliquées aux mesures expérimentales obtenues.

Cette partie de résultats et discussions comprend trois chapitres, le premier est consacré à l'étude de l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes sur un substrat d'aluminium dans le milieu aqueux, le second concerne l'électrodéposition dans les liquides ioniques et les eutectiques profonds DES (Deep Eutectic Solvents), le troisième, présente l'étude hydrodynamique, les calculs et la simulation de la vitesse de dépôt.



# Chapitre III

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

### III. Electrodéposition du cuivre et de ses oxydes dans le milieu aqueux :

Ce chapitre est consacré à l'optimisation des conditions expérimentales du dépôt de cuivre et de ses oxydes sur l'aluminium par voie électrochimique à partir d'un électrolyte contenant l'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 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.

Une fois le dépôt est obtenu, le mécanisme de réduction de cuivre et de ses oxydes a été proposé. Par la suite, le coefficient de diffusion des ions cuivre a été déterminé par différentes méthodes.

La caractérisation des couches minces du cuivre et de ses oxydes obtenus 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.

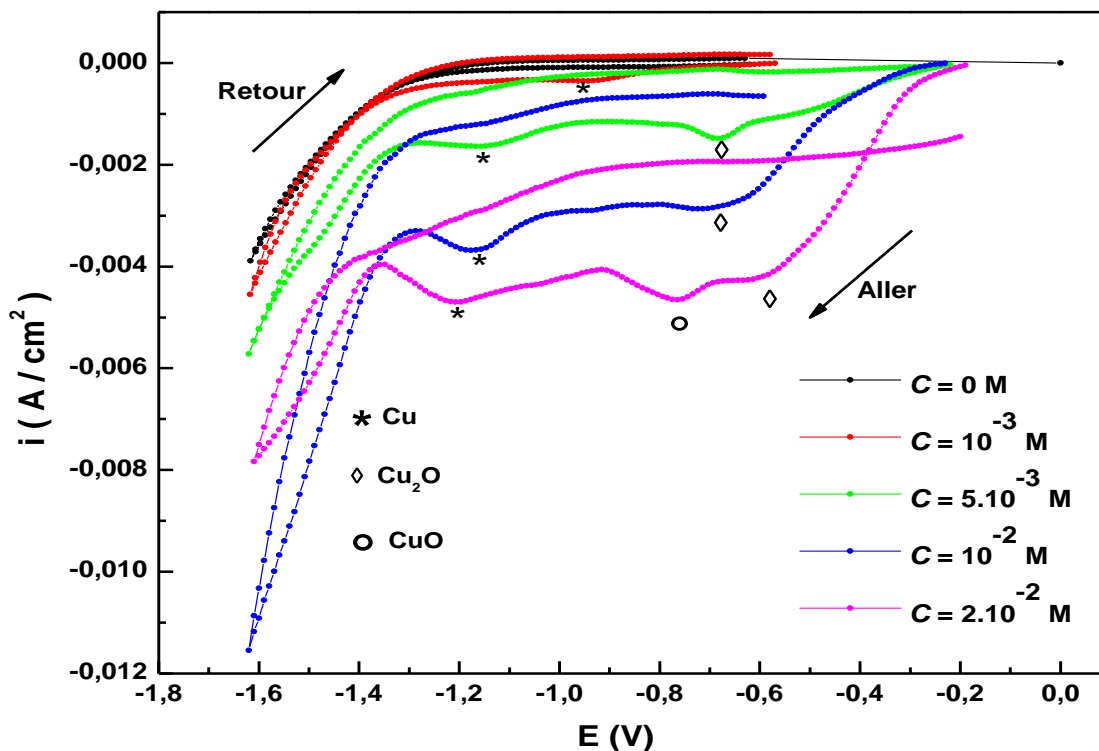
#### III.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes :

Dans cette partie, nous explorons 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 précédemment (solution aqueuse d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 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 :

La **Figure III. 1** représente l'évolution des courbes intensité-potential au cours d'une électrodéposition du cuivre, en utilisant un substrat d'aluminium comme électrode de travail dans un milieu aqueux en présence de 0,1 M en sel support d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) et à différentes concentrations en ions cuivre (0,001 M ; 0,005 M ; 0,01 M et 0,02 M). La courbe de la solution contenant uniquement 0,1 M en sel support d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) est prise comme courbe de référence (essai à blanc).

Pour toutes ces expériences, nous avons fixé la vitesse de balayage à  $8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , la température à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  et le  $\text{pH} = 6$  ( $\text{pH}$  normal du bain). L'électrodeposition 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  $0,1 \text{ M}$  d'acétate de sodium et en présence de différentes concentrations d'acétate de cuivre,  $V_b = 8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

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.

L'analyse détaillée du voltamogramme cyclique en présence d'ions cuivre, permet d'observer deux pics cathodiques situées aux potentiels de  $-0,6$  et  $-1,2 \text{ V/ECS}$  pour des concentrations faibles en ions cuivre ( $0,001 \text{ M}$  ;  $0,005 \text{ M}$  et  $0,01 \text{ M}$ ), tandis qu'à la concentration la plus importante ( $0,02 \text{ M}$ ), un pic cathodique supplémentaire apparaît autour de  $-0,8\text{V/ECS}$ .

On remarque aussi, durant ces expériences, que l'augmentation de la densité de courant cathodique des pics enregistrés est associée à l'augmentation de la concentration en ions cuivre.

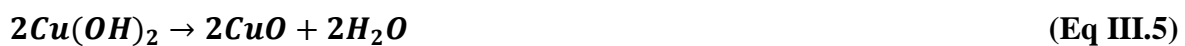
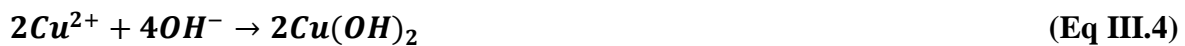
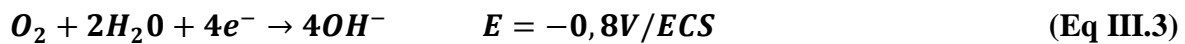
Considérons la réaction de dissociation de l'acétate de cuivre dans l'eau qui conduit à la libération des ions  $\text{Cu}^{2+}$  comme suit :



Selon R.P. Wijesundera et al [1], le pic cathodique qui apparait à  $-0,6\text{V/ECS}$  est attribué à la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur le substrat d'aluminium conformément à la réaction suivante :



Le pic observé à  $-0,8 \text{ V/ECS}$  correspondrait à la réaction de réduction de l'oxygène dissous. Cette réduction de l'oxygène dissous conduit à la formation des  $\text{OH}^-$  qui précipiteront par la suite les ions  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , ensuite ce dernier se transformera en  $\text{CuO}$ . Ainsi, ce pic cathodique peut être attribué à la formation indirecte de  $\text{CuO}$  suivant les réactions résumées ci-dessous ( $\text{O}_2$  est un précurseur de la formation de l'oxyde  $\text{CuO}$ ) [2] :



La réaction globale correspondante est :



Ce mécanisme de formation de  $\text{CuO}$  proposé ici est similaire à celui admis pour la formation de  $\text{ZnO}$  [3-5].

Le pic qui apparait autour du voltage de  $-1,2 \text{ V/ECS}$  est accordé à la formation du cuivre métallique sur le substrat d'aluminium suivant la réaction :



Nous montrons que, la concentration en ions cuivre a un effet direct sur la qualité des dépôts élaborés : A faible concentration en ions cuivre, nous déposons uniquement l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et le cuivre métallique. Quant aux concentrations relativement élevées il y' a un dépôt de deux types d'oxydes ( $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ ) 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), ou les deux oxydes à la fois, voire les trois en même temps (deux oxydes et le cuivre métallique).

#### a.1. Caractérisation par différentes techniques d'analyses des dépôts élaborés :

##### ➤ Analyse morphologique par MEB et EDX :

Nous avons évoqué dans la partie précédente, que le dépôt du cuivre et de ses oxydes ont été réalisés sur un substrat d'aluminium traité au laboratoire dont les conditions opératoires sont: 0,02 M d'acétate de cuivre, température de 50 °C, pH = 6 qui représente le pH initial de la solution et une vitesse de balayage de 8 mV/s. Ces dépôts ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et les clichés obtenus à différents agrandissements sont présentés sur la **Figure III. 2**.

Nous distinguons, une couche adhérente de dépôt sans fissure sur la surface d'aluminium sous forme de chou-fleur semblable à celui obtenu par Deepak P et al [6] sur un substrat d'acier inoxydable obtenu à partir d'un électrolyte de sulfate de cuivre à 0.1 M et d'acide citrique à 0,1 M.

Afin de caractériser davantage ces dépôts, des analyses par l'EDX ont été accomplies. Cette technique est une analyse élémentaire des constituants de la surface dans le cas des électrodes, en conséquence, il sera possible de connaître la nature chimique des éléments présents à la surface. Le spectre d'analyse EDX de dépôt (**Figure III. 3**) a permis d'identifier les spectres de Cu et O avec des proportions importantes et assez proches mettant en évidence la formation du cuivre et de ses oxydes. Nous constatons 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.

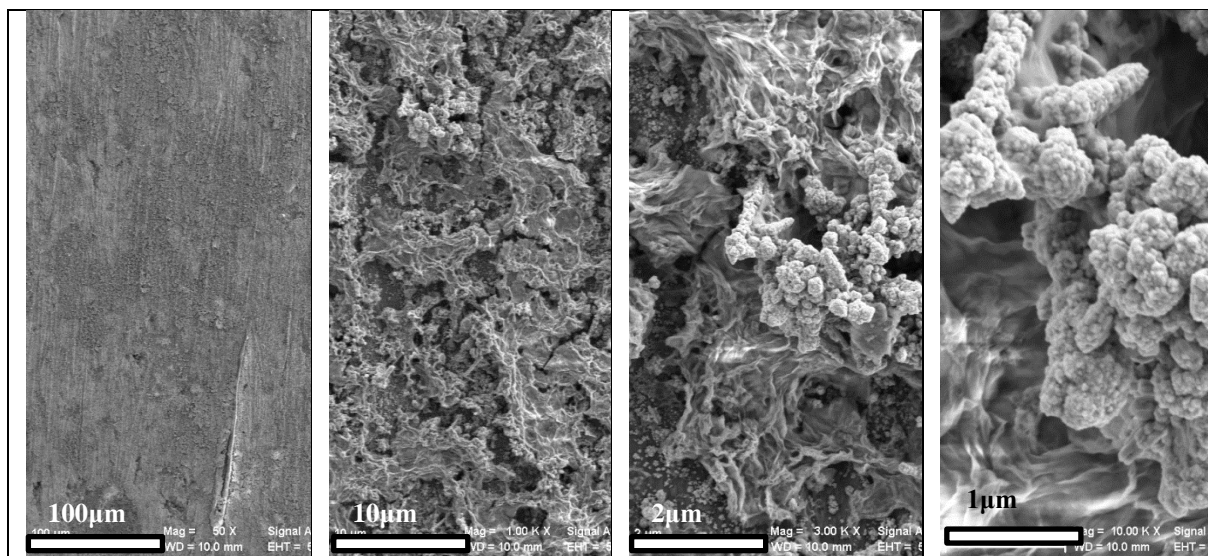


Figure III. 2 : Images MEB du dépôt obtenu par voltampérométrie sur le substrat d'aluminium dans une solution aqueuse  $[Cu^{2+}] = 0,02\text{ M}$ ,  $V_b = 8\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

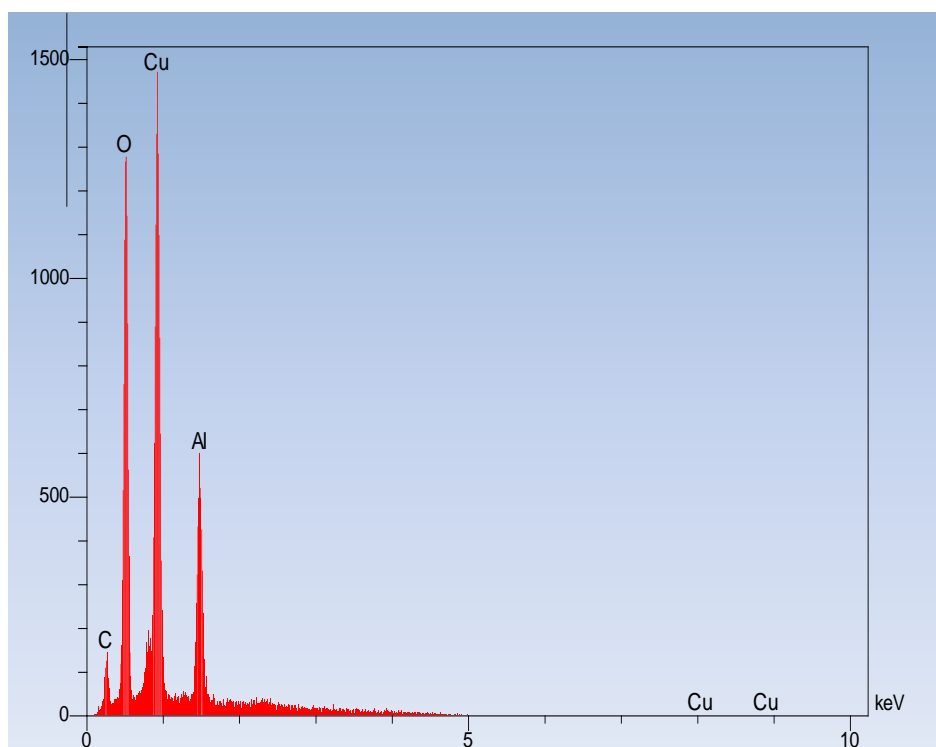
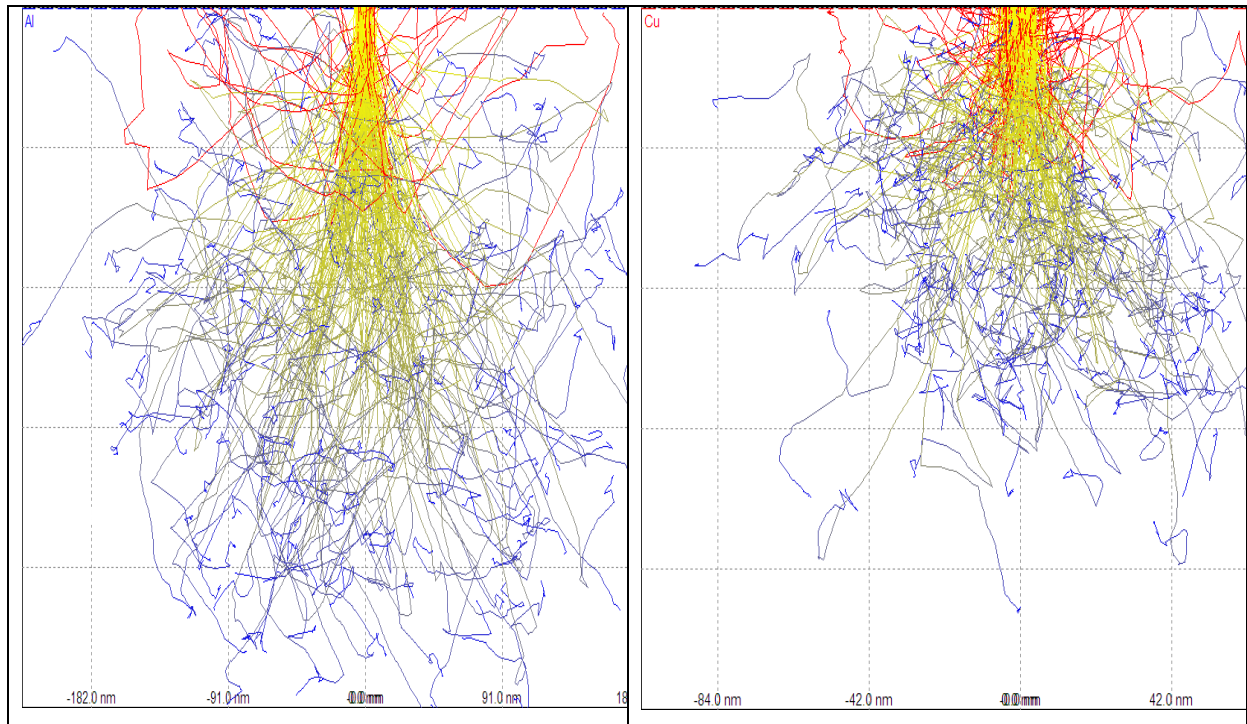


Figure III. 3 : Spectre EDX du dépôt obtenu par voltampérométrie sur le substrat d'aluminium dans une solution aqueuse  $[Cu^{2+}] = 0,02\text{ M}$ ,  $V_b = 8\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$



➤ Un approfondissement de l'analyse MEB nous permet d'avoir une simulation sur les différents phénomènes qui ont lieu à la surface de l'électrode de l'aluminium, notamment, le flux de transfert des électrons entre les ions de cuivre et le substrat d'aluminium. Le faisceau des électrons engendré nous permet d'avoir une topographie de la surface du substrat (**Figure III. 4**) [7].



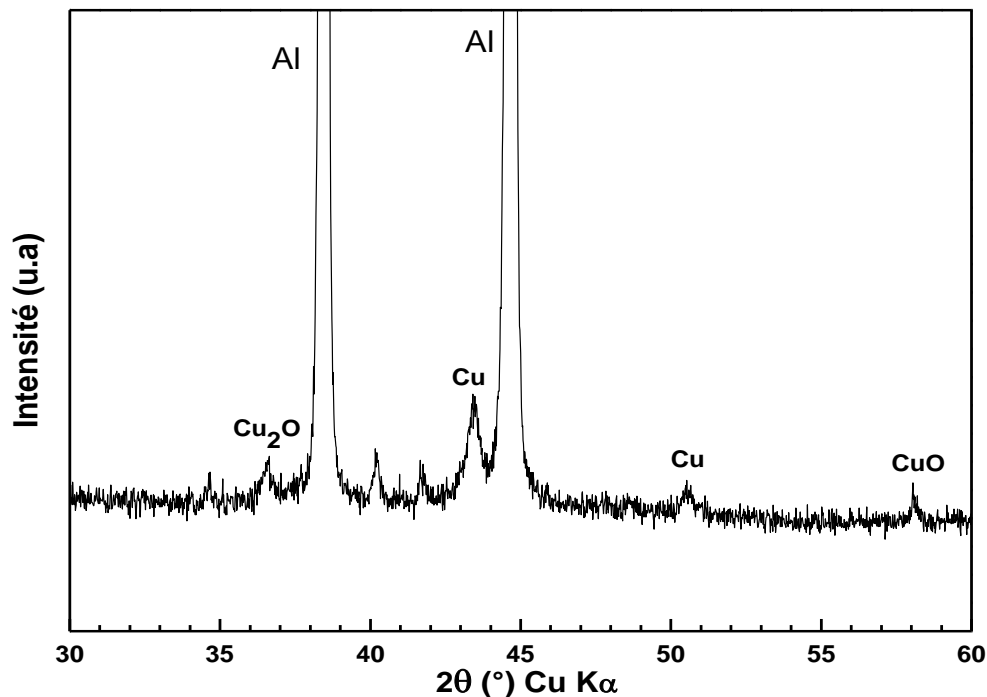
**Figure III. 4** : Pénétration des électrons d'énergie initiale focalisés sur un substrat d'aluminium.

➤ **Caractérisation par DRX :**

Les analyses DRX permettent la caractérisation et la compréhension de la microstructure et l'état mécanique des matériaux cristallins.

Le diagramme de diffraction des rayons X du dépôt obtenu sur l'aluminium est reporté sur la **Figure III. 5**. On peut distinguer trois différentes phases, le  $\text{Cu}_2\text{O}$ , le  $\text{CuO}$  et le  $\text{Cu}$ . La formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est confirmée par la présence d'une raie à  $2\theta = 36,41^\circ$  qui correspond au plan (111), en bon accord avec les travaux de X. Yu et al [8]. Nous observons également un pic à

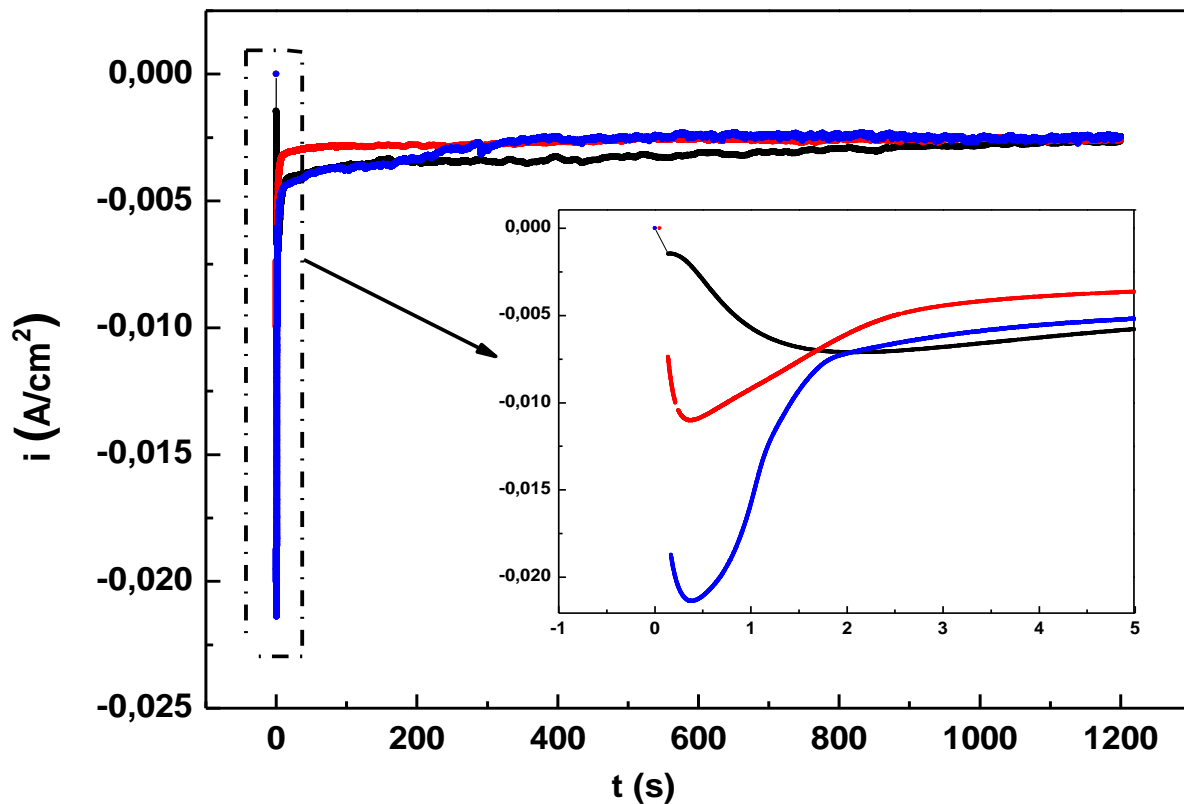
$2\theta = 58,31^\circ$  caractérisant la formation de la phase CuO correspondant au plan 220 d'après D. Qiu et al [9] et l'apparition de deux pics correspondant au cuivre à  $2\theta = 43,29^\circ$  et  $50,43^\circ$ . Les deux autres pics observés à  $2\theta = 38,47^\circ$  et  $2\theta = 44,74^\circ$  sont attribués au substrat Al.



**Figure III. 5 :** Diagramme de diffraction des rayons X de dépôt de cuivre et ses oxydes sur le substrat d'aluminium obtenus par voltampérométrie dans une solution aqueuse à  $[Cu^{2+}] = 0,02M$ ,  $V_b = 8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

### a.2. Caractérisation par chronoampérométrie de l'électrodeposition du cuivre et ses oxydes :

Les essais potentiostatiques (évolution de  $i(t)$  à un potentiel fixe) permettent d'obtenir la densité de courant en fonction du temps et d'évaluer les cinétiques de déposition. Le potentiel imposé a été choisi en accord avec les courbes de polarisation potentiodynamique présentées précédemment (**Figure III. 1**). La **Figure III. 6** présente l'évolution de la densité de courant en fonction du temps dans un milieu d'acétate de cuivre à 0,02 M, température de  $50^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6$  et à différentes polarisations (-0,6 ; -0,8 et -1,2 V/ECS). Ces polarisations correspondent aux pics de différents composés obtenus, à savoir respectivement,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO et Cu.



**Figure III. 6 :** Chronoampérogrammes à différents potentiels imposés sur le substrat d'aluminium dans une solution  $[Cu^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $V_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

La même allure de variation a été observée pour les trois potentiels imposés, la densité de courant diminue rapidement pendant les premières secondes correspondant à la charge de la double couche électrique ainsi que la formation des premiers germes, puis 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 sur la surface se fait par des zones de diffusion développée autour de chaque germe. Ces germes grandissent et se regroupent avec des germes voisins localisés jusqu'à atteindre une valeur maximale à la 20<sup>ème</sup> seconde où il atteint la stabilité ce qui signifie que la surface est recouverte et la diffusion impose un courant limite [10].

❖ Caractérisation des dépôts obtenus par chronoampérométrie par différentes techniques d'analyse :

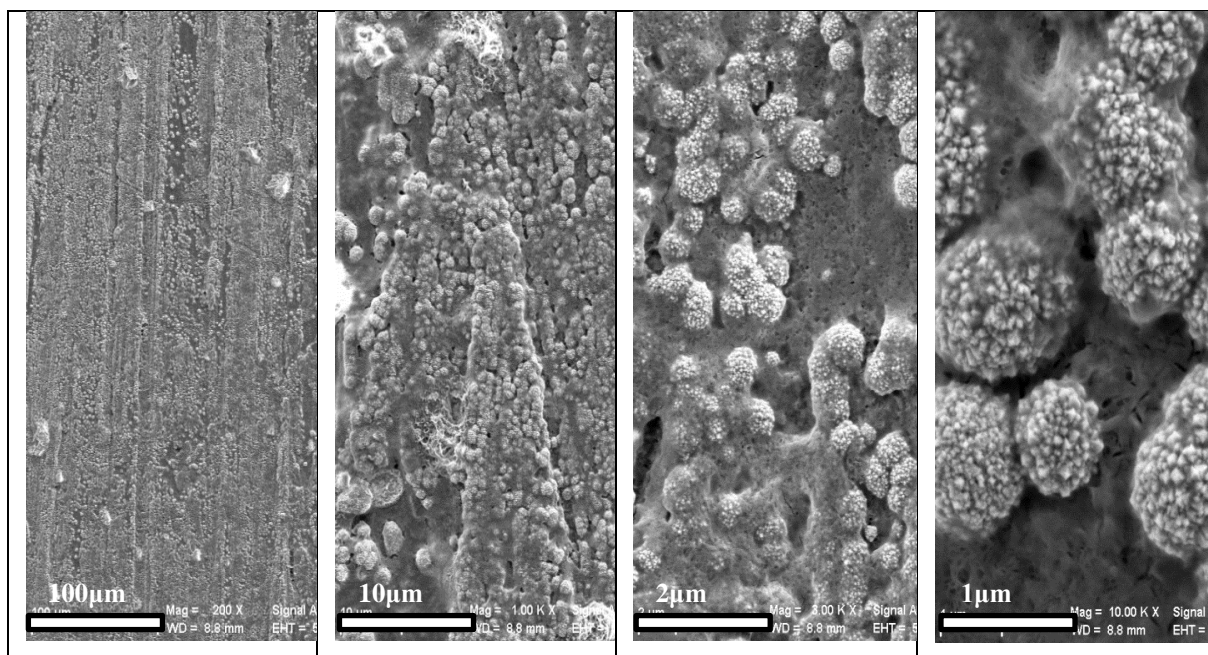
1. Analyse morphologique par MEB et analyse EDX

➤  $E_{\text{imposé}} = -0,6 \text{ V}$  :

Les observations de surface d'électrode d'aluminium ont été réalisées par microscopie électronique à balayage. Les images MEB illustrées sur la **Figure III. 7** obtenues pour le potentiel de (-0,6 V/ECS) montrent un dépôt homogène qui recouvre toute la surface de l'électrode. Cependant, aux forts grossissements, la forme apparente de ce dépôt est sous forme d'îlots de particules. Cette homogénéité de dépôt sur toute la surface reflète l'absence du dégagement d'hydrogène ; celui-ci commence à se dégager au potentiel de  $E = - 0,06 \text{ pH}$  ( $E = - 0,6\text{V/ECS}$ ).

Sur le spectre EDX de la **Figure III. 8**, on relève la présence de Cu et de O dont les proportions de Cu sont plus importantes que l'oxygène. Ces quantités peuvent être caractéristiques de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La présence de Na et Al provient de l'acétate de sodium de l'électrolyte et du substrat utilisé respectivement.

Par la suite, ce résultat est confirmé par l'analyse DRX.



**Figure III. 7** : Images MEB du dépôt obtenu à -0,6 V sur le substrat d'aluminium dans une solution à  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $V_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

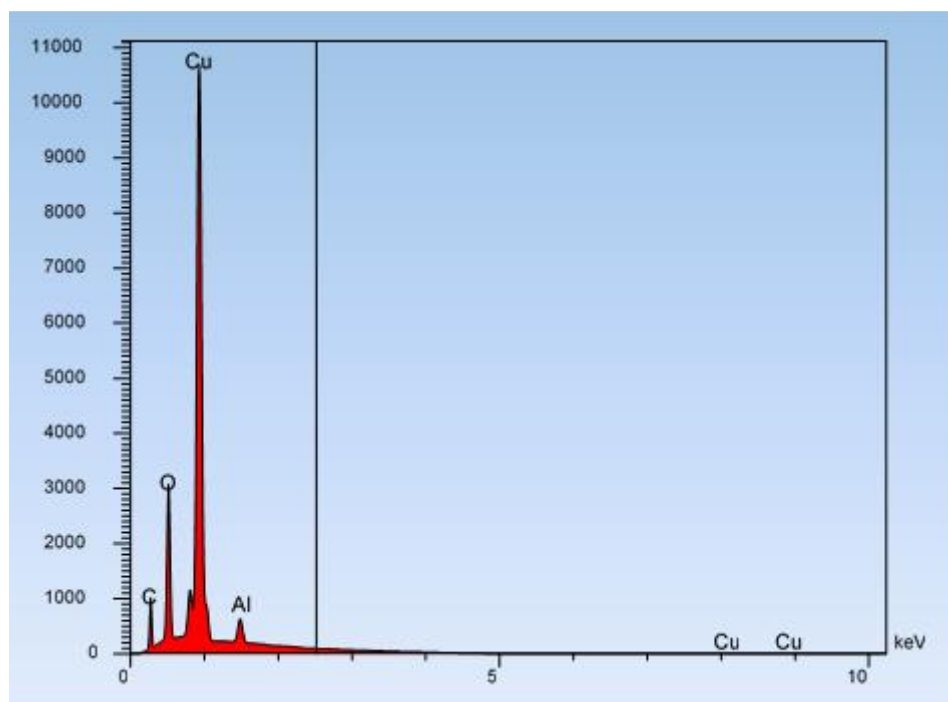


Figure III. 8 : Spectre EDX du dépôt obtenu à  $E = -0,6 \text{ V}$  sur le substrat d'aluminium dans une solution  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $V_b = 8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

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

La Figure III. 9 montre une série d'images acquises par microscopie électronique à balayage effectué sur le dépôt obtenu à un potentiel de  $-0.8 \text{ V/ECS}$ . Nous avons remarqué sur les clichés, une surface colonisée par des espèces regroupées dans des amas qui ressemblent à des fleurs dispersés. Cette dispersion du dépôt pourrait s'expliquer par 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 suffisamment proches caractéristiques de l'oxyde de cuivre (II) ( $\text{CuO}$ ). Mg, Si sont des impuretés et Al est le substrat.



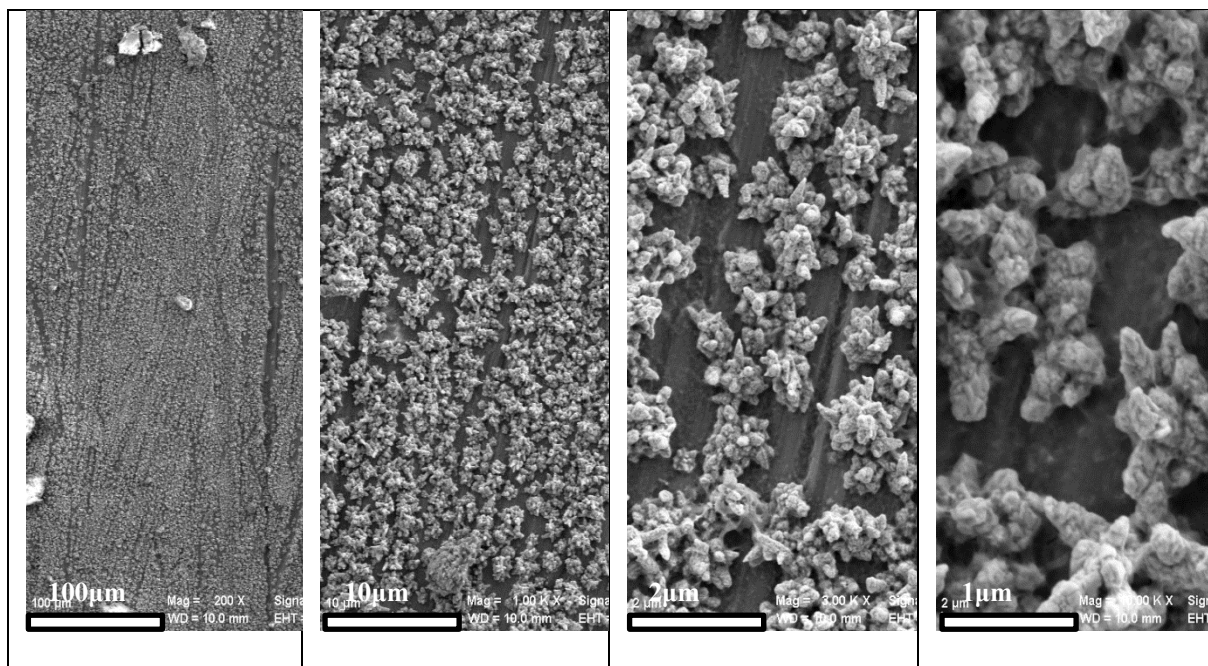


Figure III. 9 : Images MEB du dépôt obtenu à  $E = -0.8 \text{ V}$  sur le substrat d'aluminium dans une solution à  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $V_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

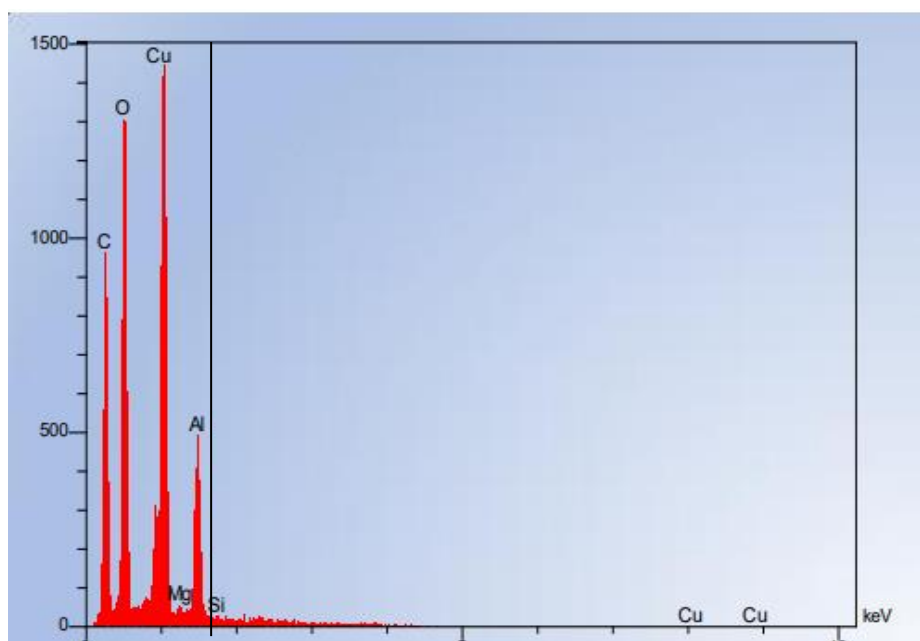
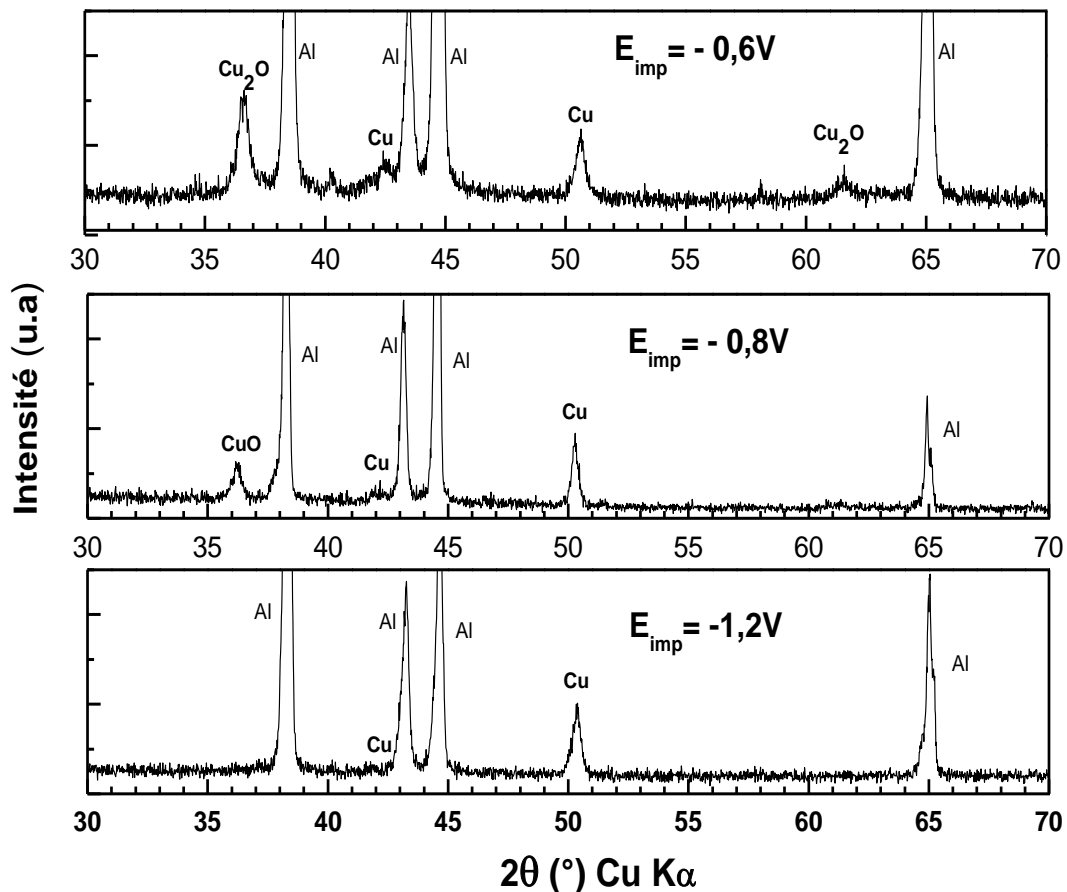


Fig. III. 10 : Spectre EDX du dépôt obtenu à  $E = -0,8\text{V}$  sur le substrat d'aluminium dans une solution à  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $V_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

## 2. Caractérisation par DRX :

Pour confirmer l'identification des pics obtenus par la voltampérométrie cyclique, on a procédé à l'analyse des échantillons obtenus par diffraction des rayons X et les résultats sont rapportés sur la **Figure III. 11**.

Nous distinguons des pics relatifs au substrat d'aluminium ainsi que des pics du cuivre métallique à  $2\theta = 50,43^\circ$  pour les trois potentiels imposés. Par ailleurs, nous observons la présence des phases d'oxydes de cuivre, deux pics qui concordent à la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  localisés à  $2\theta = 36,65^\circ$  et à  $2\theta = 61,34^\circ$  (pour  $E_{\text{imp}} = -0,6\text{V}$ ) et un pic qui correspond à la formation de  $\text{CuO}$  localisé à  $2\theta = 36,19^\circ$  (pour  $E_{\text{imp}} = -0,8\text{V}$ ).



**Figure III. 11 :** Spectres DRX du dépôt de cuivre et ses oxydes sur le substrat d'aluminium obtenus par chronoampérométrie à différents  $E_{\text{imp}}$  avec  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02\text{ M}$ ,  $V_b = 8\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$



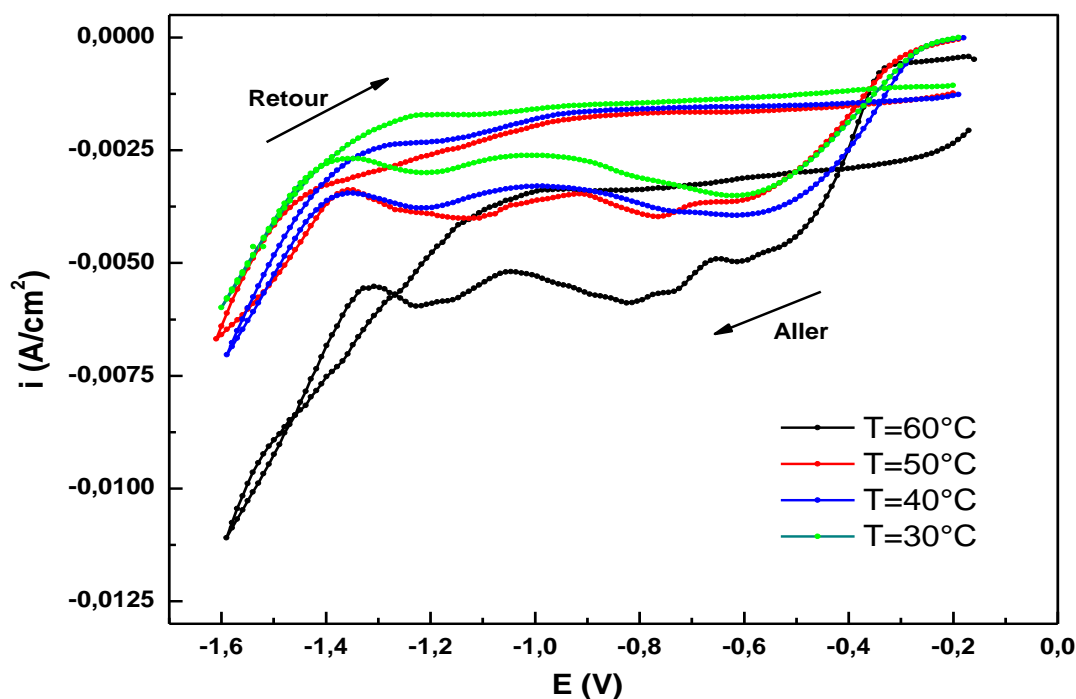
**Conclusion :**

A la lumière des résultats obtenus par l'analyse EDX et DRX, on peut conclure que  $\text{Cu}_2\text{O}$  est électrodéposé à  $-0,6 \text{ V/ECS}$ , alors que le  $\text{CuO}$  est obtenu à  $-0,8 \text{ V/ECS}$ . Pour des potentiels plus cathodiques ( $-1,2 \text{ V/ECS}$ ), le cuivre métallique est prépondérant.

**b. Effet de la température de l'électrolyte sur les dépôts :**

Nous évaluons dans cette partie, l'effet de la température sur l'électrodeposition 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 précédemment, c'est dans ces conditions que nous avons pu déposer simultanément les deux oxydes de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ) et le cuivre métallique.

La **Figure III. 12** illustre l'évolution des courbes de voltammétrie en fonction de la température dans l'intervalle de  $30$  à  $60^\circ\text{C}$ , pour une solution de pH égal à  $6$  et une vitesse de balayage de  $8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figure III. 12 :** Courbes voltampérométriques de l'électrode d'aluminium à différentes températures dans une solution aqueuse de  $0,02\text{M}$  d'acétate de cuivre avec  $V_b = 8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

Comme attendu, la densité de courant de dépôt augmente avec l'augmentation de la température et les pics sont légèrement décalés vers des valeurs moins cathodiques lorsque la température augmente.

En accord avec la littérature, un résultat similaire a été rapporté dans le cas de l'électrodeposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur des films d'oxydes de  $\text{TiO}_2$ , par Yiwen Tang et al [11], 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, il est avantageux de déposer des films minces d'oxydes à des températures plus élevées. Par contre, quand la température est plus élevée ( $60^\circ\text{C}$ ), on observe des fluctuations sur la courbe voltampérométrique ce qui est 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 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.

Aussi, La **Figure III. 13** montre la dépendance en température des conductivités de la solution de 0,02 M d'acétate de cuivre et  $\text{pH} = 6$ . La conductivité électrique  $\sigma$  d'une solution est directement reliée à la concentration  $C$  et à la température  $T$ , plus la concentration ou la température des ions augmente, plus la solution est conductrice. Comme illustré sur la **Figure III. 13**, les valeurs de conductivité électrique augmentent avec l'augmentation de la température mais elles restent faibles sur toute la gamme de températures explorées, ce qui est en accord avec l'augmentation de la concentration de porteurs de charge expliquée par la libération des ions faisant en sorte que cette solution devient plus conductrice [12,13].

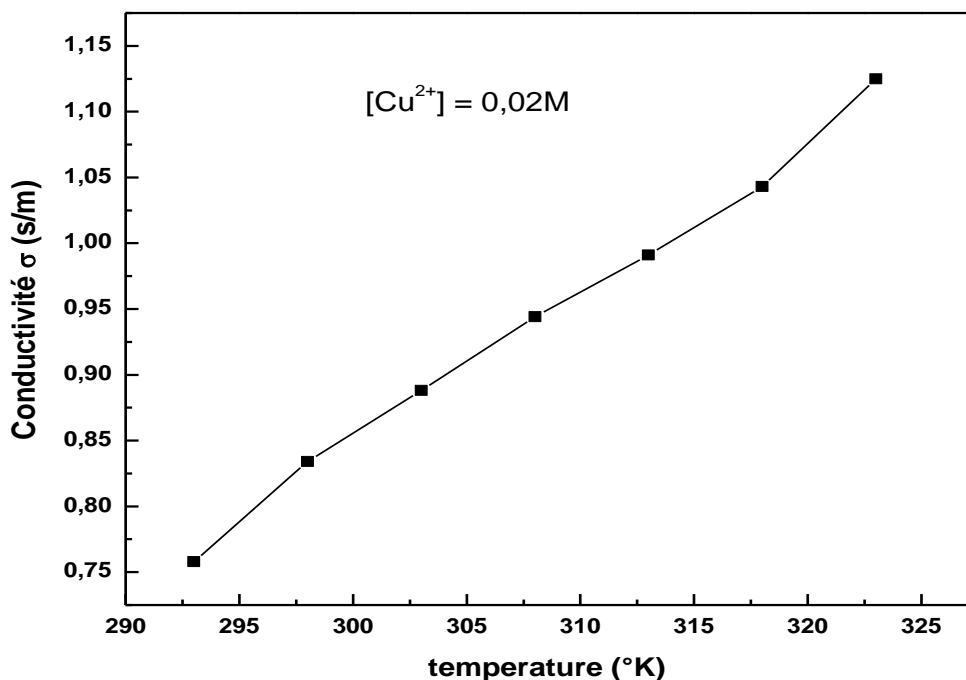


Figure III. 13 : Effet de la température sur les conductivités électriques pour la solution aqueuse de 0,02M d'acétate de cuivre avec  $V_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

### c. Effet du pH de l'électrolyte sur les dépôts :

La Figure III. 14 montre la variation des courbes voltampérométriques en fonction du pH du bain de déposition. La concentration, la température et la vitesse de balayage sont fixés à 0,02 M, 50 °C et 8 mV.s<sup>-1</sup> respectivement. Nous avons choisi d'appliquer deux valeurs de pH ; légèrement acide et basique (5 et 7 respectivement) par rapport à la valeur initiale (pH = 6). Pour les deux courbes tracées aux de pH de 5 et 7, nous distinguons l'existence d'un seul pic attribuable à la déposition de Cu qui est déplacé dans le sens des potentiels anodiques à une valeur aux alentours de -0.7 V/ECS. Ceci est en accord avec la littérature [1] où a été montré que le bain de pH acide/ basique favorise plutôt la déposition de Cu que la déposition des oxydes de cuivre.

Donc, 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 qu'aux pH supérieurs ou inférieurs à cette valeur, le dépôt du cuivre métallique semble être favorisé.

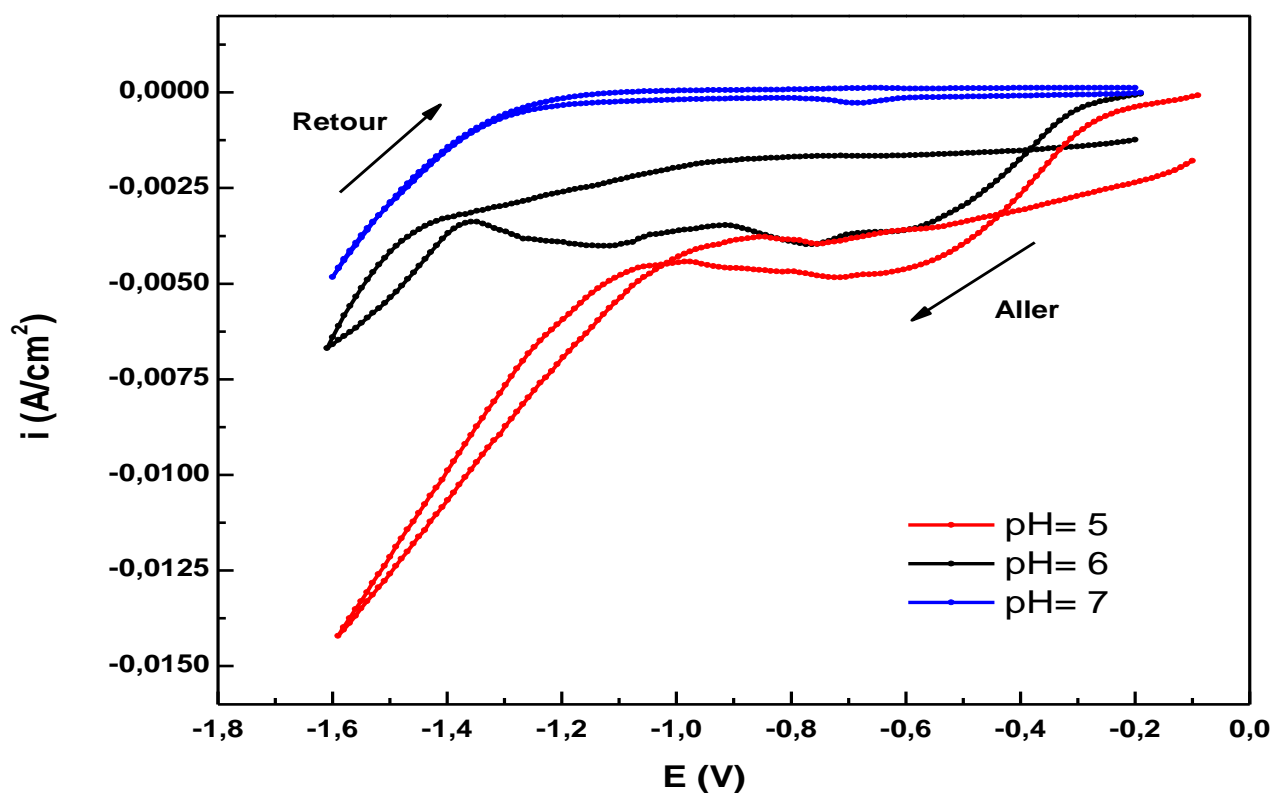


Figure III. 14 : Courbes voltampérométriques de la solution aqueuse à 0.02M d'acétate de cuivre aux différents pH avec  $V_b = 8 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Aussi, la variation du pH en fonction de la température a été exploitée (Figure III. 15).

Nous observons que dans la gamme de températures explorées (de 25 à 50 °C), le pH ne varie presque pas, ce qui implique que les dégagements gazeux mis en jeu ne sont pas très importants.

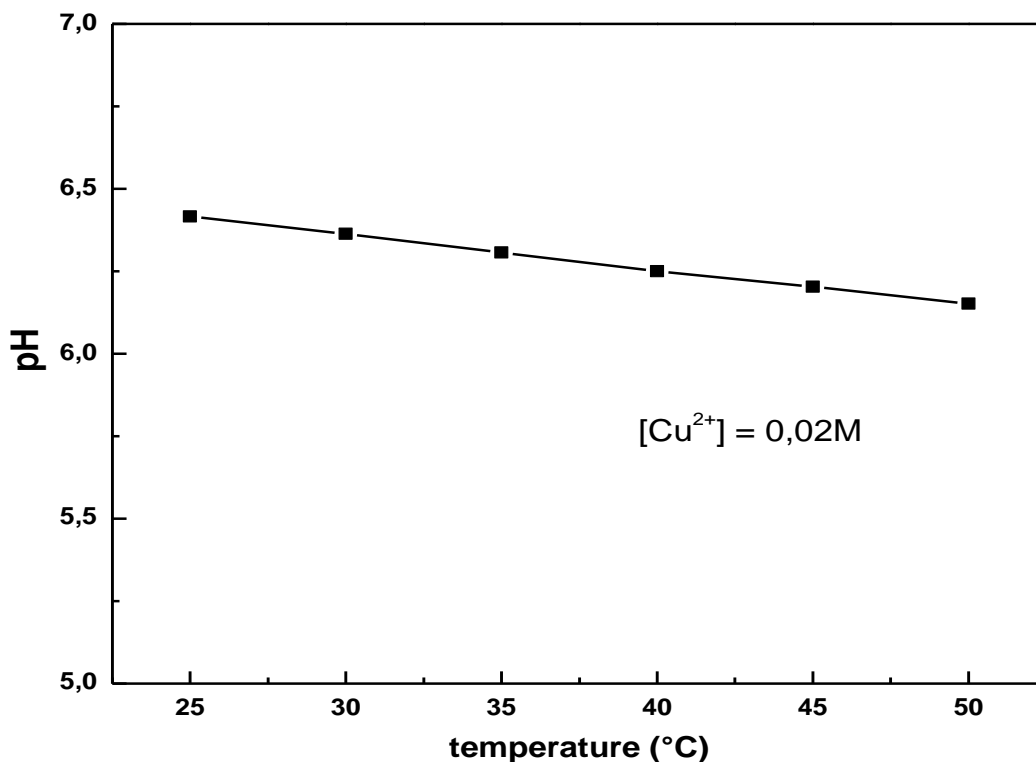
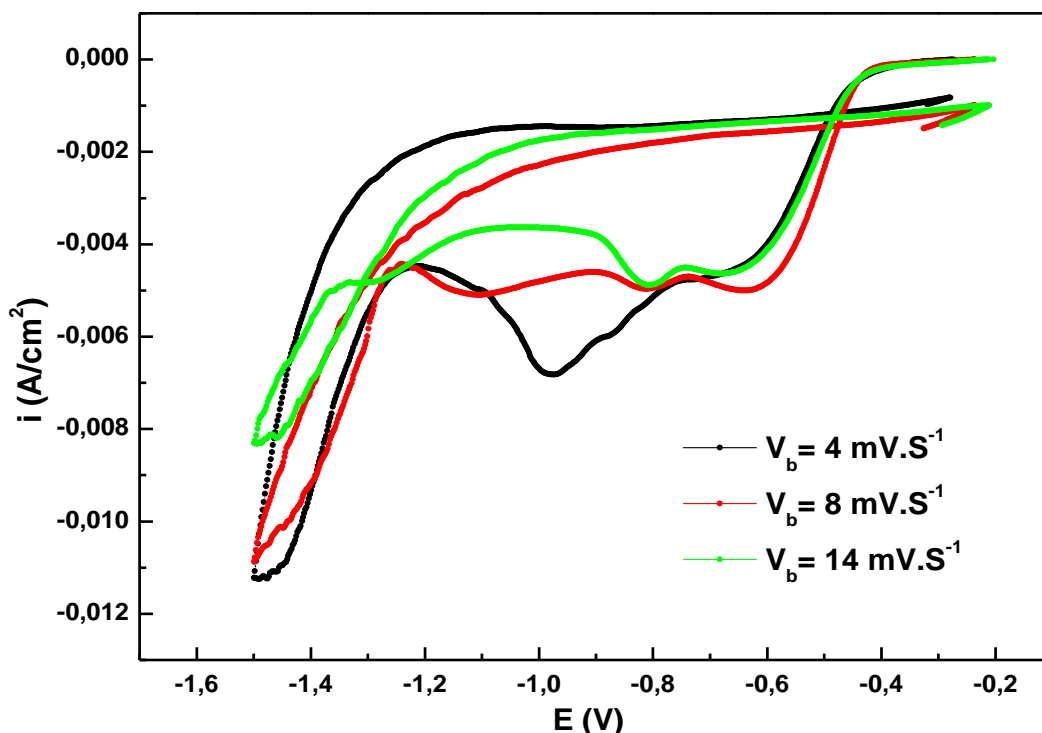


Figure III. 15 : Variation du pH en fonction de la température

**d. Effet de la vitesse du balayage sur les dépôts :**

La Figure III. 16 montre la réponse typique du substrat d'aluminium immergé dans l'électrolyte de 0,02 M d'acétate de cuivre, T = 50 °C et pH = 6 obtenue en voltammétrie avec trois différentes vitesses de balayage (4, 8 et 14 mV.s<sup>-1</sup>). Nous avons choisi d'appliquer une valeur de V<sub>b</sub> de part et d'autres de celle utilisée précédemment, c'est-à-dire 8 mV.s<sup>-1</sup>. La courbe à V<sub>b</sub> = 14 mV.s<sup>-1</sup>, a quasiment la même forme que celle de V<sub>b</sub> = 8 mV.s<sup>-1</sup> avec un léger décalage des pics vers le sens cathodique. En revanche, à la vitesse de balayage de 4 mV.s<sup>-1</sup>, on observe que les pics de formation de CuO et de Cu sont très proches. La vitesse de balayage a 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 les pics de formation sont plus proches [14,15].

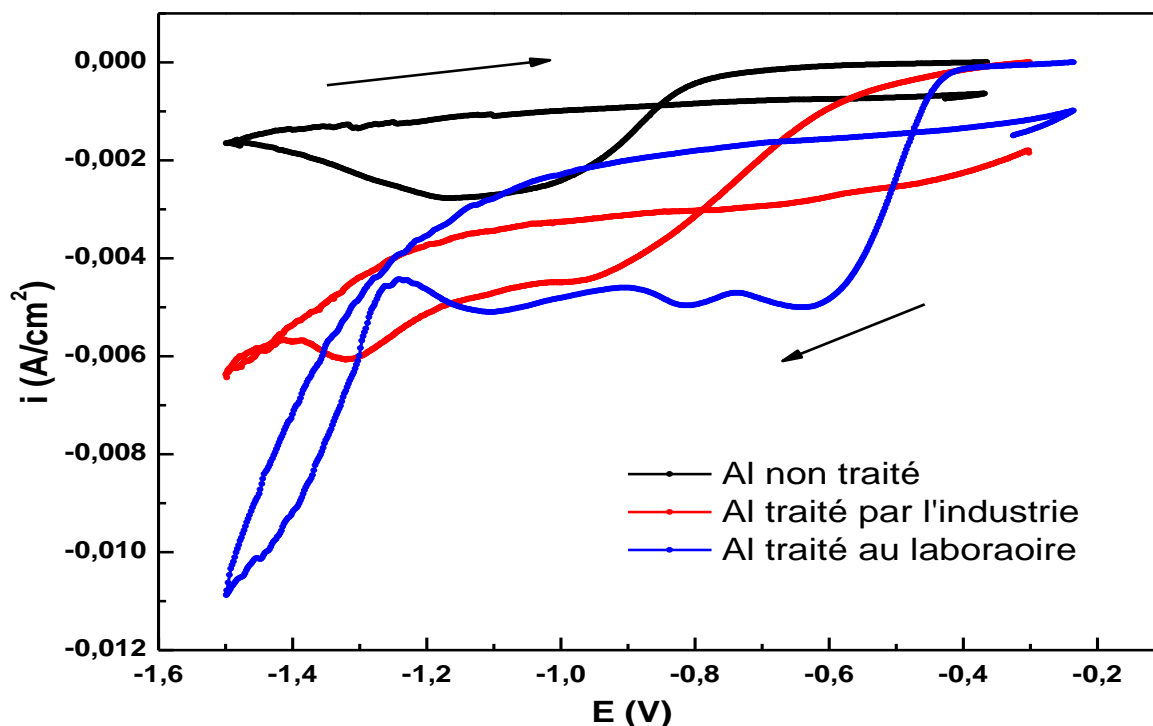


**Figure III. 16 :** Courbes voltampérométriques de l'électrode d'aluminium à différentes vitesses de balayage dans une solution aqueuse 0.02 M d'acétate de cuivre avec  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

On peut conclure que la vitesse de balayage correspondant à  $8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  est celle où les trois pics caractéristiques sont obtenus. A la fin de l'expérience, un dépôt bien adhérent est bien visible sur le substrat d'aluminium.

**e. Effet du traitement de la surface du substrat sur les dépôts :**

La **Figure III. 17** montre l'effet du traitement de surface du substrat d'aluminium sur l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes dans la solution de 0,02 M d'acétate de cuivre, température de  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$  et vitesse de balayage de  $8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figure III. 17 :** Courbes voltampérométriques obtenues dans la solution aqueuse de 0,02 M d'acétate de cuivre avec différents traitements de surface du substrat avec  $V_b = 8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

Nous rappelons que le métal d'aluminium utilisé dans cette partie est, soit traité au laboratoire, soit celui utilisé par l'industrie, soit le métal brut. 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 en émergeant le substrat d'aluminium dans une solution d'éthanol sous effet d'ultrasons 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 (dont le protocole n'est pas donné) est recouvert d'un film mince activé à le protéger contre la corrosion. Enfin et à titre de comparaison, la même étude est conduite sur un substrat d'aluminium brut (non traité).

Nous constatons que la nature de la surface du substrat a un effet direct sur la qualité des produits formés. En effet lorsque le substrat d'aluminium a subi le traitement mécanique et chimique au laboratoire décrit plus haut, nous pouvons observer l'apparition de trois pics



cathodiques distincts bien définis aux potentiels de -0.6, -0.8 et -1.2 V/ECS, attribuables à la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}$  respectivement. Lorsque l'aluminium est utilisé sans traitement préalable, nous remarquons l'existence d'une vague cathodique dans la gamme des potentiels explorés, probablement attribuable au dépôt du cuivre métallique. Dans ce cas, il y'a absence des pics distincts relatifs aux oxydes de cuivre. Il se pourrait aussi qu'il y'ait chevauchement entre le pic de formation de l'oxyde et celui du cuivre métallique. Comme la vague de réduction obtenue sur le substrat d'aluminium brut peut être attribuée à la fois à la formation du cuivre métallique ou de ses oxydes, nous avons pensé utile d'effectuer une analyse MEB et EDX.

Dans le cas d'aluminium traité par l'industrie nous remarquons l'existence de deux pics aux alentours de -0.95 V et -1.3 V/ECS qui pourraient être dus au dépôt du cuivre métallique et probablement à la formation d'un oxyde de cuivre dont le potentiel de formation est légèrement déplacé 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 :**

Les images MEB des dépôts obtenus sur le substrat d'aluminium non traité dans une solution à 0,02 M d'acétate de cuivre,  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$  et  $V_b = 8\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sont illustrées sur la **Figure III. 18**. On voit clairement que la morphologie du dépôt élaboré sur le substrat non traité diffère de celui obtenu quand l'aluminium est traité mécaniquement (**Figure III. 2**). Le dépôt montre une l'homogénéité de la couche sur le substrat 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. 19**). Le spectre confirme que la surface du film est composée majoritairement par l'élément Cu et la présence d'oxygène nous donne à penser qu'un oxyde est aussi présent dans le dépôt. Ainsi la vague obtenue sur la courbe votampérométrique est le résultat d'une coalescence entre les pics de formation d'un oxyde de cuivre et du cuivre métallique.

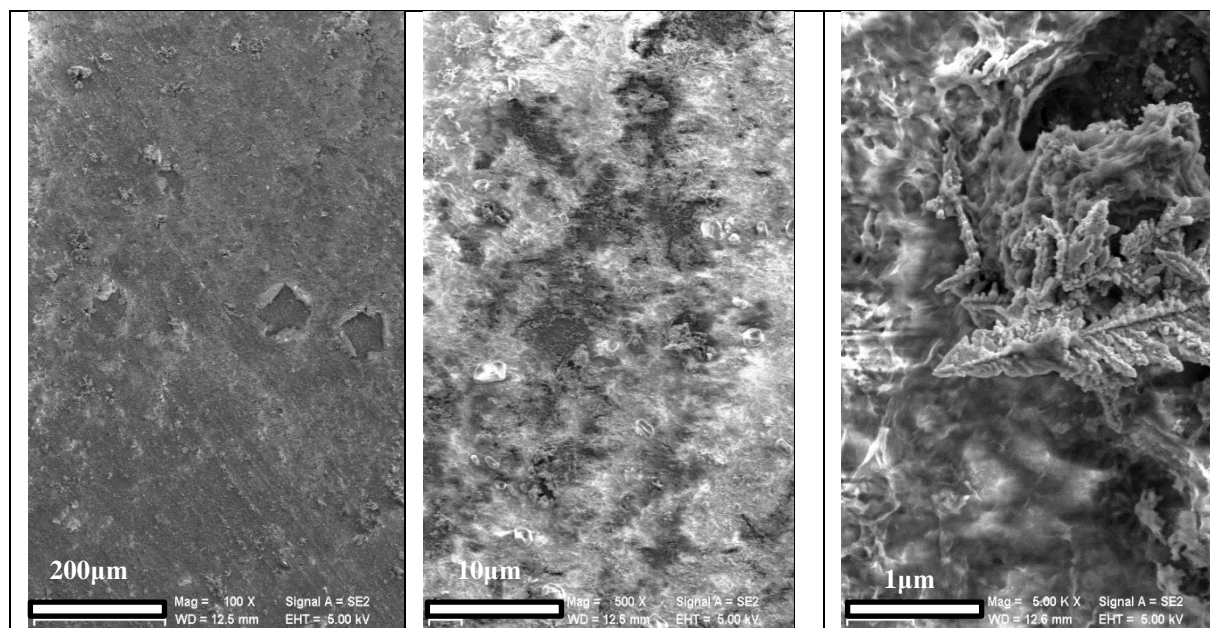


Figure III. 18 : Images MEB de dépôt de cuivre et de ses oxydes sur le substrat d'aluminium non traité  
 $[Cu^{2+}] = 0,02M$ ,  $V_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

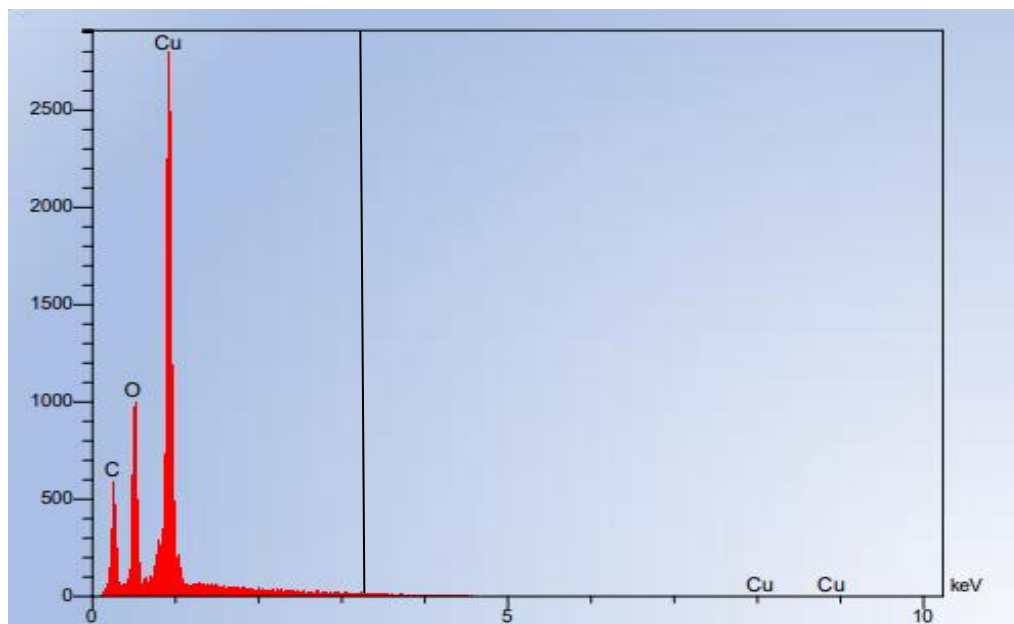


Figure III. 19 : Spectre EDX de dépôt de cuivre sur le substrat d'aluminium non traité avec  
 $[Cu^{2+}] = 0,02M$ ,  $V_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

**f. Caractérisation par chronopotentiométrie de l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes :**

Les essais potentiostatiques en fonction de la concentration de Cu, à 50 °C et pH = 6 sur le substrat d'aluminium (évolution de E(t) à une densité de courant fixe :  $i = 2,5 \text{ A.m}^{-2}$ ) sont représentés sur la **Figure III. 20**. La densité imposée a été choisie en accord avec la courbe intensité-potentiel présentée précédemment (**Figure III. 1**).

A faibles concentrations, les différentes courbes obtenues présentent la même allure. Par contre, pour la concentration la plus forte (0,02 M), nous enregistrons trois domaines respectivement obtenus entre le début et la 20<sup>ème</sup> seconde, ensuite de la 20<sup>ème</sup> à la 200<sup>ème</sup> seconde et au-delà de la 200<sup>ème</sup> seconde [16]:

- Intervalle du début à la 20<sup>ème</sup> seconde : la courbe démarre à -0,6 V/ECS ; valeur du potentiel de formation du premier oxyde de cuivre, à savoir Cu<sub>2</sub>O.
- Intervalle de 20 à 200 secondes : la vague correspondante est probablement celle du deuxième oxyde, car le potentiel enregistré est proche de celui obtenu dans les courbes voltampérométriques précédentes.
- Intervalle au-delà de 200 secondes : ce domaine concerne celui du dépôt du cuivre métallique.

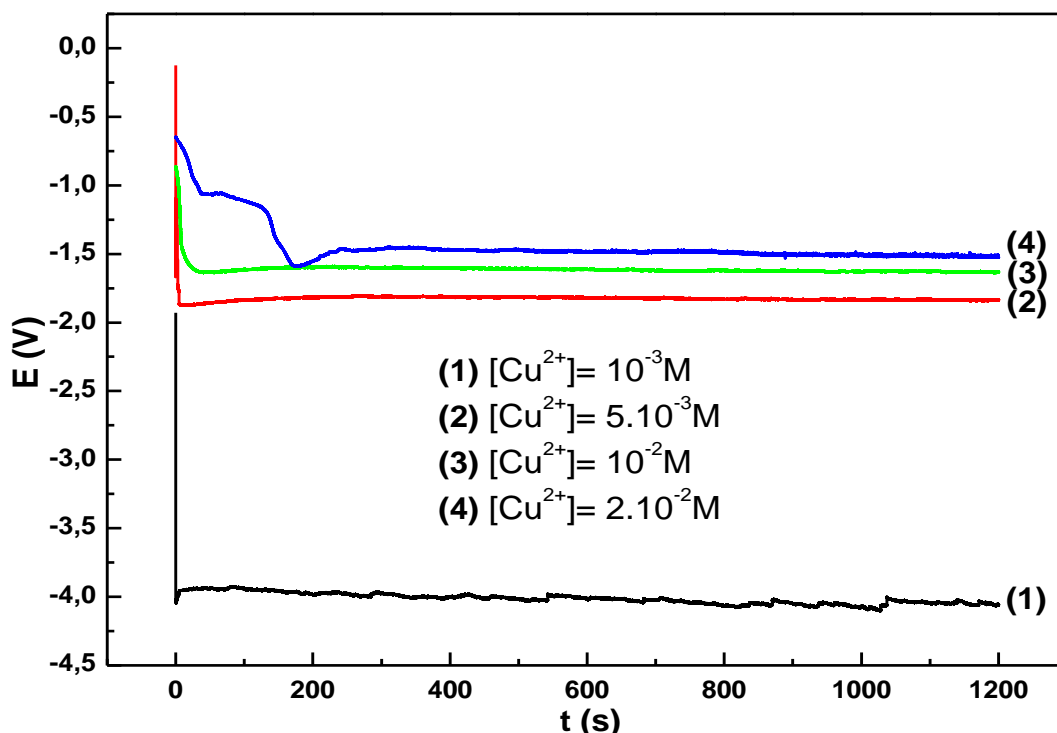


Figure III. 20 : Chronopotentiogrammes à différentes concentrations en ion  $\text{Cu}^{2+}$ , à  $i_{\text{imp}} = 2,5 \text{ A.m}^{-2}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , pH de 6

**g. Caractérisation par chronopotentiométrie impulsionnelle de l'électrodeposition du cuivre et de ses oxydes :**

La Figure III. 21 présente des exemples de transitoire  $I(t)$  obtenus en régime pulsé pour la solution de 0.02 M de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ , pH = 6,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $I_p = -100 \text{ mA}$  avec variation des valeurs de  $t_{\text{on}}$ ,  $t_{\text{off}}$  et  $n$ . A un faible  $t_{\text{on}}$ , il est possible d'imposer une forte valeur d' $I_p$ , ce qui aurait pour effet d'affiner la morphologie de la surface et la taille du grain. De même, il semble que le  $t_{\text{off}}$  a une influence sur la morphologie des dépôts, donc sur la croissance des grains.

Nous pouvons constater que le potentiel est stable pendant le  $t_{\text{on}}$  mais celui-ci est en constante augmentation pendant le  $t_{\text{off}}$ . 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 du dépôt formé [6].

Les courbes affichent deux types de propriétés : une variation quasi linéaire de la dépendance temporelle du potentiel indiquant 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 [17].

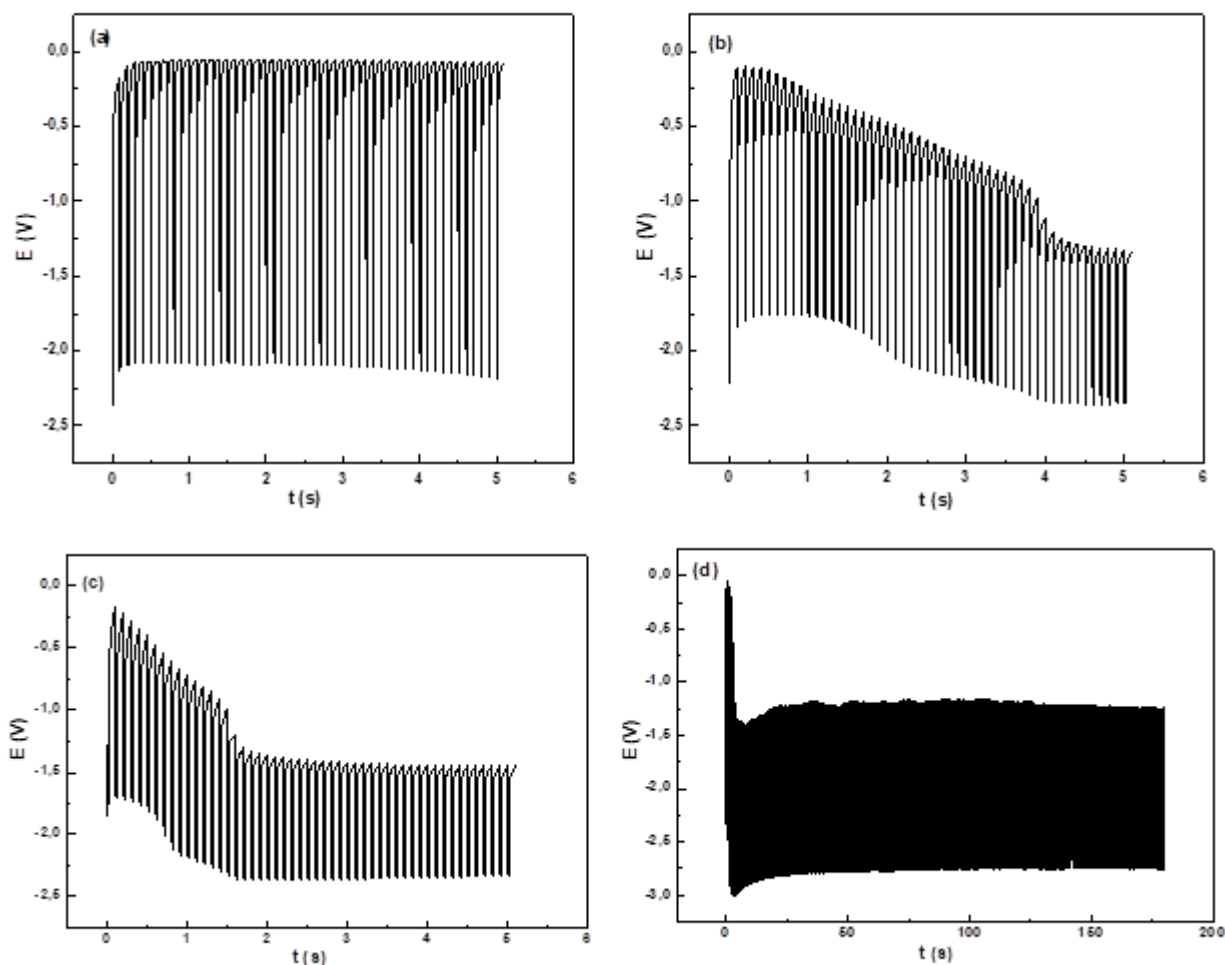


Figure III. 21 : Chronopotentiogrammes impulsionnels dans une solution  $[Cu^{2+}] = 0.02M$ ,

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

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

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

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

**h. Caractérisation par voltammétrie à plusieurs cycles de l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes :**

La voltammétrie à cycles répétitifs sur une électrode d'aluminium est illustrée sur la **Figure III. 22**. Au cours de ce processus, on obtient au 1<sup>er</sup> cycle trois pics cathodiques obtenus sur une surface nue d'aluminium correspondent à la formation de cuivre et de ses oxydes à  $E = -1,2$  ;  $-0,8$  et  $-0,6$  V/ECS respectivement. À partir du second cycle, la hauteur des pics de réduction de cuivre et de ses oxydes diminue progressivement avec l'augmentation du nombre de cycles et tend vers une valeur stable après le sixième cycle (où la surface d'aluminium est toujours exposée). Cela indique que le dépôt de cuivre et de ses oxydes s'est formé et s'est accumulé à la surface de l'électrode d'aluminium au cours de la réduction électrochimique.

Au-delà du sixième cycle, la surface d'aluminium est recouverte totalement par le cuivre, les oxydes ne sont plus obtenus. À ce niveau-là, on pourrait affirmer que les dépôts accumulés du cuivre bloquent la surface de l'électrode, empêchant la déposition davantage des oxydes, et cela en raison du blocage des sites actifs de formation des oxydes présents uniquement sur l'aluminium

On remarque que les les voltampérogrammes obtenus ont des formes similaires, ce qui montre qu'au cours de balayage à cycles multiples, les mêmes processus de réduction se produisent sur l'électrode [18, 19, 20].

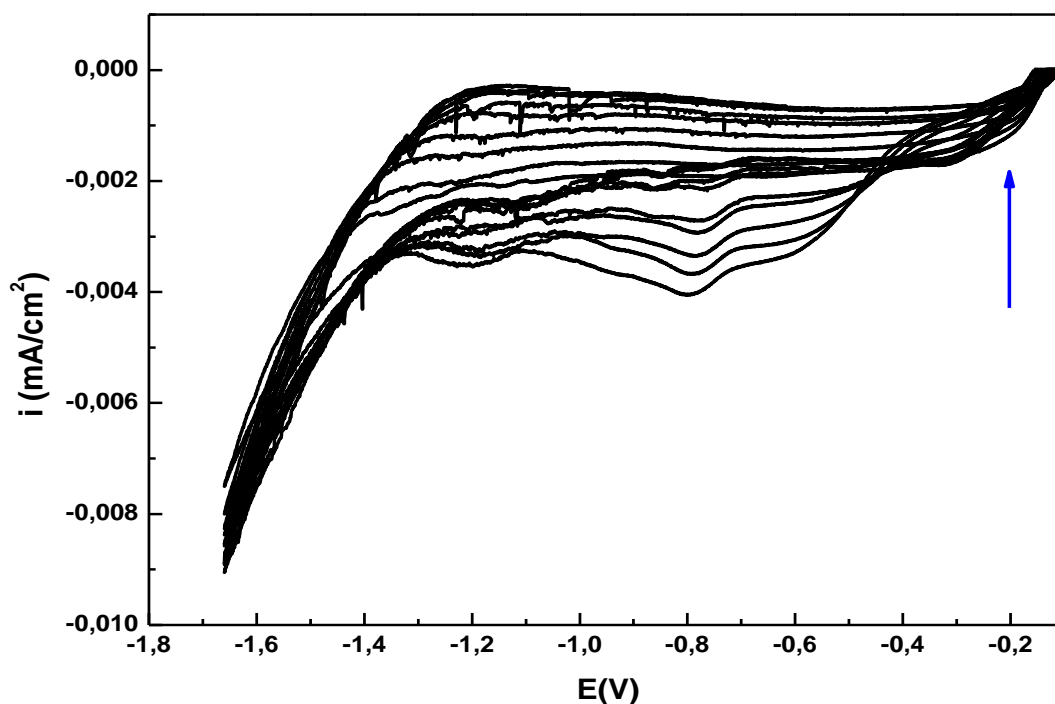


Figure III. 22 : La voltammétrie à plusieurs cycles sur une électrode d'aluminium dans la solution aqueuse de 0,02 M d'acétate de cuivre,  $V_b = 8 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$

### III. 3. Coefficient de diffusion :

Le coefficient de diffusion des espèces électroactives en solution donne des informations importantes en chimie électroanalytique. Les procédures d'obtention des coefficients de diffusion dans les solutions sont bien expliquées dans la littérature. Cependant, la complexité du système de mesure empêche une évaluation facile car les mesures prennent beaucoup de temps pour s'établir. Une méthode simple et rapide pour la détermination du coefficient de diffusion est basée sur les théories de Cottrell et de Sand [21].



a) Méthode de calcul par application de l'équation de Cottrell :

Pour une espèce électroactive de coefficient de diffusion  $D$ , le courant correspondant à la réaction électrochimique (sous contrôle diffusionnel) est décrit par la loi de Cottrell suivante [22-25] :

$$|I| = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi.t}} \tag{Eq III.8}$$

Avec  $n$  est le nombre des électrons échangés,  $A$  est la surface de l'électrode,  $F$  est la constante de Faraday,  $D$  est le coefficient du diffusion et  $t$  est le temps du courant transitoire.

Si le courant est tracé par rapport à l'inverse de la racine carrée du temps, une ligne droite doit être obtenue. Un coefficient de diffusion peut alors être calculé à partir de la pente obtenue ( $I = \alpha \times t^{-1/2}$ ).

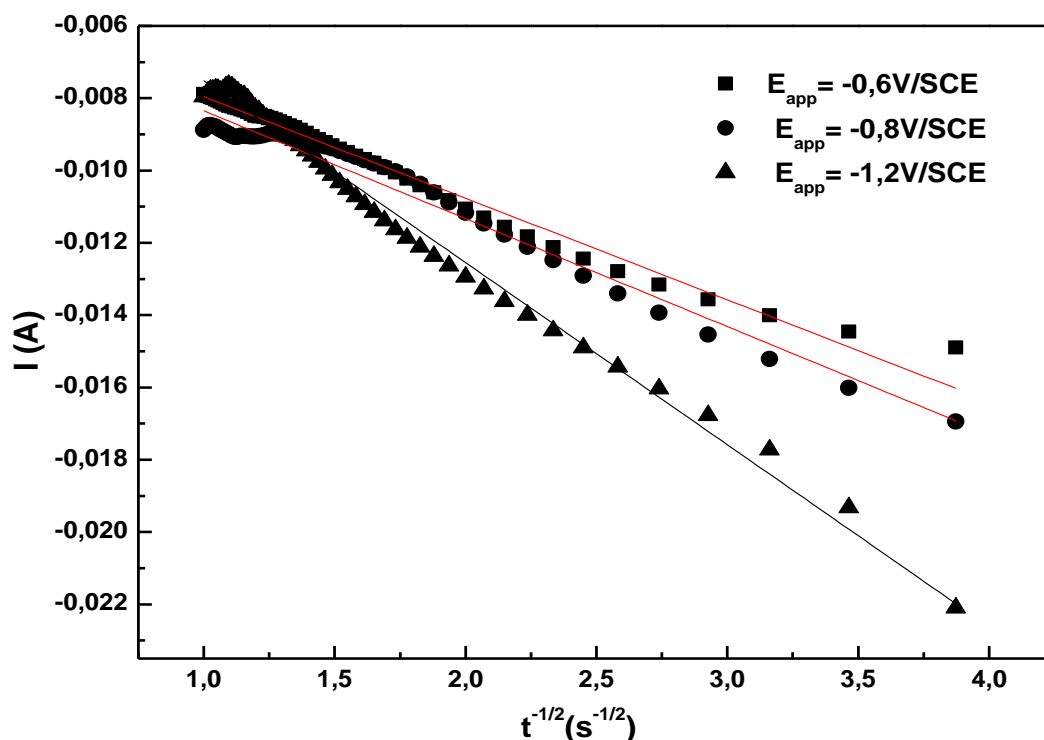


Figure III. 23 : Tracés des droites de Cottrell dans la solution de  $[Cu^{2+}] = 0.02M$ ,  $50\text{ }^{\circ}C$  et  $pH = 6$

La **Figure III. 23** montre des exemples de la relation entre le courant et l'inverse de la racine carrée du temps transitoire déduits des courbes de chronoampérométrie de la **Fig. III. 6**. Les allures des courbes sont assimilables : des lignes droites et l'équation de Cottrell est applicable. Les coefficients de diffusion ont été calculés à partir de l'**Eq III.8** et les valeurs calculées sont consignés dans le **Tableau III. 1** :

**Tableau III. 1** : détermination des valeurs des coefficients de diffusion de l'élément électroactif ( $\text{Cu}^{2+}$ ) par la méthode de Cottrell

| $E_{\text{Imp}}$ (V/SCE) | Pente   | $R^2$ | $D$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
|--------------------------|---------|-------|---|
| -0,6                     | 0.00260 | 98,46 | $1,03 \times 10^{-7}$                     |
| -0,8                     | 0.00292 | 97,15 | $1,10 \times 10^{-7}$                     |
| -1,2                     | 0,00142 | 99,17 | $3,34 \times 10^{-7}$                     |

Les potentiels appliqués ici ont été soigneusement sélectionnés et considérés comme des potentiels de formation de cuivre et ses oxydes. Les valeurs de  $D$  obtenues sont très proches comparativement aux valeurs données dans la littérature pour les solutions aqueuses (ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

#### b) Méthode de calcul par application de l'équation de Sand :

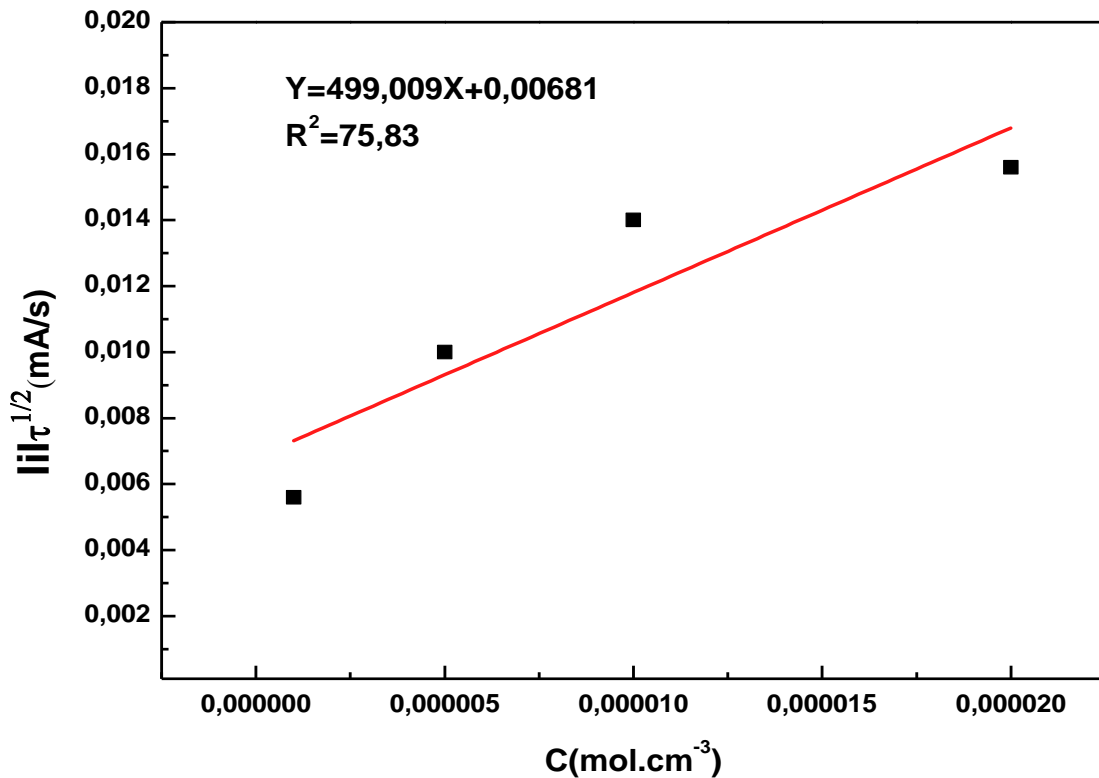
La chronopotentiométrie est un exemple de mesures électrochimiques dynamiques, où un courant appliqué provoque une réaction faradique qui épuise les ions près de l'électrode de travail et modifie son potentiel. Cette variation de potentiel mesurée est liée au courant appliquée et à la concentration de l'électrolyte. Lorsque les ions impliqués dans la réaction à la surface de l'électrode sont complètement épuisés, le potentiel augmente rapidement à une valeur supérieure (création d'un point d'inflexion), dont une deuxième réaction faradique se produit. Le moment de ce point d'inflexion, également appelé temps de transition, est une caractéristique de la concentration et est donné par l'équation de Sand. Cette approche a été utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion [24].

La relation quantitative entre le courant appliqué et le temps de transition à la surface de l'électrode est donnée par l'équation de Sand [25,27-30] :

$$\frac{I^*\sqrt{\tau}}{C} = \frac{nFA\sqrt{D}\sqrt{\pi}}{2} \quad (\text{Eq III.9})$$

Où  $I^*$  : la densité de courant,  $n$  : le nombre d'électrons échangés,  $F$  : la constante de Faraday,  $D$  : le coefficient de diffusion,  $\tau$  : le temps de transition et  $C$  : la concentration de la solution.

La **Figure III. 24** montre l'évolution de la racine carrée des temps de transition mesurés tracée en fonction de la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$ , déduit de la **Figure III. 21**. La figure présente, en effet, un comportement linéaire. La ligne continue de la **Figure III. 24** montre l'ajustement linéaire des données mesurées avec un coefficient de corrélation de  $R = 0,75$ . En déduisant la pente à partir de la droite de Sand (pente = 499,009), le coefficient de diffusion apparent,  $D$ , s'avère être de  $8,51 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur est proche de celle calculée par la loi de Cottrell. L'écart entre les deux valeurs peut être attribué à l'incertitude de la valeur de la densité de courant.



**Figure III. 24** : Droite de Sand : la racine carrée des temps de transition en fonction de la concentration

#### III.4. Les supercondensateurs :

Les tests préliminaires de charge/décharge galvanostatique montrent une réponse compatible pour des applications dans les systèmes de stockage d'énergie (supercondensateurs par exemple), résultant du comportement pseudo-capacité des réactions redox des oxydes de cuivre et de l'électrolyte de sorte que nous pouvons dire que l'électrode de notre dépôt porte une propriété capacitive. Le carbone activé est le matériau le plus couramment utilisé pour les électrodes de supercondensateurs. L'activation de carbone permet d'augmenter la porosité du matériau ainsi il possède une très grande surface spécifique et présente de bonnes propriétés d'adsorption.

Pour tester le dépôt du cuivre et de ses oxydes déposé sur le substrat d'Aluminium pour une application réelle de supercondensateurs, un système à deux électrodes a été monté. Le dépôt élaboré est considéré comme anode et le carbone activé poreux comme une cathode dans un électrolyte de (0,5 N  $K_2SO_4$  + 2 N  $H_2SO_4$ ). La **Figure III. 25** montre les voltammogrammes cycliques à diverses vitesses de balayage de 0,1 à 2  $V.s^{-1}$ . La forme des courbes est quasi rectangulaire à des vitesses de balayage faibles. Cependant, à des vitesses de balayage plus élevées, les formes deviennent plus nettes près des extrémités du rectangle car le temps pour que les réactions à l'interface solution/substrat s'achèvent, est encore plus court. Avec l'augmentation de la vitesse de balayage, la surface du rectangle est augmentée, indiquant que les matériaux d'électrode présentent une propriété pseudo-capacitive [231].

Ce dépôt est donc un candidat très intéressant comme matériau d'électrode, puisqu'il possède un comportement pseudo-capacitif idéal identifié par une forme quasiment rectangulaire de la courbe de voltamétrie cyclique. Cela implique que la capacité du matériau est constante sur la gamme de potentiel utilisée (0 à -2V/ECS).

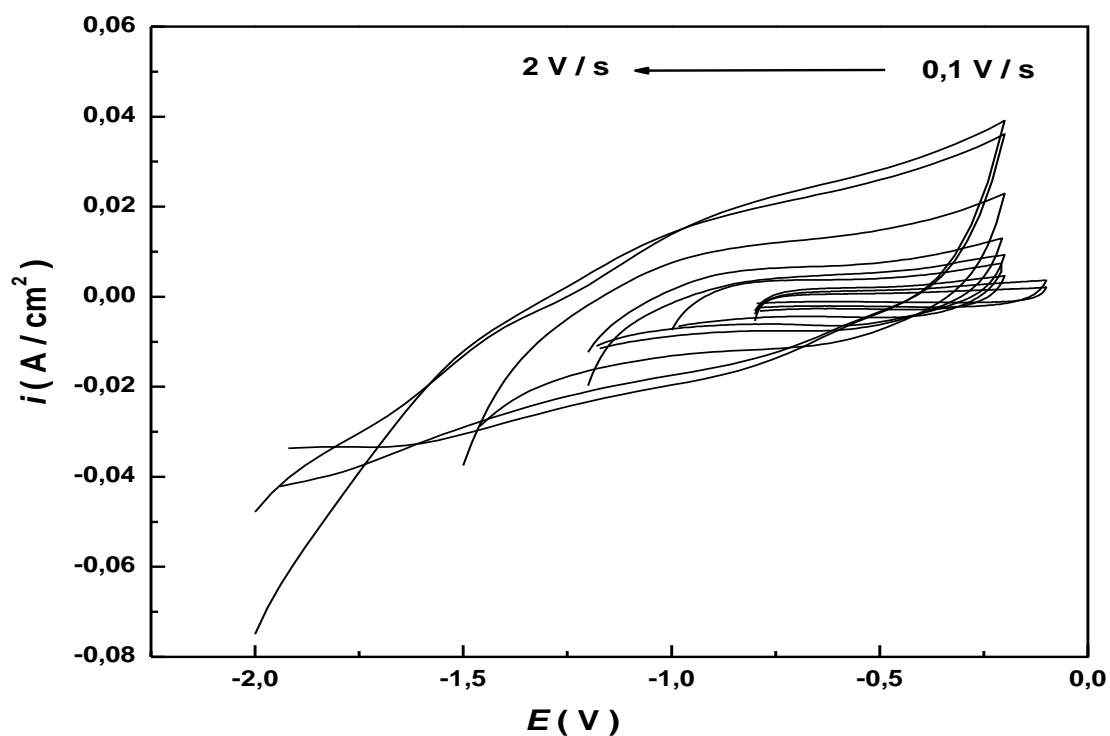


Figure III. 25: Voltammétrie de dépôt cuivre et ses oxydes sur un substrat d'Aluminium comme anode et le carbone active poreux comme cathode à différentes vitesses de balayage de 0.1 à 2  $V.s^{-1}$

Ces résultats, certes sont préliminaires, mais ils apparaissent très prometteurs et encourageants pour approfondir et pousser encore plus cette approche pour l'application de nos dépôts dans les supercondensateurs.

**Références bibliographiques:**

[1]: R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala « **Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu<sub>2</sub>O and Cu thin films** » Thin Solid Films 500 (2006) 241–246

[2] : H. Lu, F. Zheng, M. Guo, M. Zhang « **One-step electrodeposition of single-crystal ZnO nanotube arrays and their optical properties** » Journal of Alloys and Compounds 588 (2014) 217–221

[3] : T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, « **Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths** » Thin Solid Films. 451-452 (2004)166-169.

[4]/ M.A. Amin, « **Passivity and passivity breakdown of a zinc electrode in aerated neutral sodium nitrate solutions** » Electrochimica Acta. 50 (2005) 1265-1274.

[5] : M.R. Khajavi, D.J. Blackwood, G. Cabanero, R. Tena-Zaera, « **New insight into growth mechanism of ZnO nanowires electrodeposited from nitrate-based solutions** » Electrochimica Acta 69 (2012) 181-189.

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

[7]. Aurélien roggero « **Analyse du vieillissement d'un adhésif silicone en environnement spatial : influence sur le comportement électrique** » thèse de Doctorat, université de Toulouse, France, 2015.

[8]: X. Yu, X. Li, G. Zheng, Y. Wei, A. Zhang, B. Yao « **Preparation and properties of KCl-doped Cu<sub>2</sub>O thin film by electrodeposition** » Applied Surface Science 270 (2013) 340–345

[9]: 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

[10]: 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

[11]: Y. Tang, Z. Chen, Z. Jia, L. Zhang, J. Li « **Electrodeposition and characterization of nanocrystalline cuprous oxide thin films on TiO<sub>2</sub> films** » Materials Letters 59 (2005) 434–438

[12]: C. Peng, F. Lei, Y. Huan, Z. XiYu, M. Gang, L. HuiQian, W. ZhaoSheng, W. HaiHu « **Superconductivity at 36 K in gadolinium-arsenide oxides** » Sci China Ser G-Phys Mech Astron, Jun. 2008, vol. 51, 719-722.

[13]: T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, H. Hosono «**Nickel-Based Oxyphosphide Superconductor with a Layered Crystal Structure**» Inorg. Chem. 2007, 46, 7719–7721.

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

[15]: 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

[16]: N. Pismenskaia, P. Sistat, P. Huguet, V. Nikonenko, G. Pourcelly “**Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes**” Journal of Membrane Science 228 (2004) 65–76

[17]: G. Liu, S. Lu, W. Xu, G. He, Y. Zheng and Y. Chenga « **Fabrication of graphene/copper–nickel foam composite for high performance supercapacitors**» New Journal Chemistry 12 (2018)



- [18] : L. Gao, Y. Wu, J. Liu, B. Ye « **Anodic voltammetric behaviors of methotrexate at a glassy carbon electrode and its determination in spiked human urine** » Journal of Electroanalytical Chemistry 610 (2007) 131–136
- [19] : M.J.V. BEATTIE .1 and G.W. POLING « **A Study of the Surface Oxidation of Arsenopyrite Using Cyclic Voltammetry** », International Journal of Mineral Processing, 20 (1987) 87-108
- [20] : Z. Taleb, F. Montilla, C. Quijada, E. Morallon, S. Taleb «**Electrochemical and In Situ FTIR Study of o-Cresol on Platinum Electrode in Acid Medium** » Electrocatalysis (2014) 5 :186-192.
- [21]: A. Yamada, Y. Kato. T. Yoshikuni, Y. Tanaka, N. Tanaka, «**Computer-assisted measurement of ion-diffusion coefficients by use of the Cottrell equation** » Analytica Chimica Acta, 112 (1979) 55-63
- [22]: I. Pandeya, P. K. Bairagia, N. Verma “**Electrochemically grown polymethylene blue nanofilm on copper-carbon nanofiber nanocomposite: An electrochemical sensor for creatinine**” Sensors & Actuators: B. Chemical 277 (2018) 562–570
- [23]: J. J. S. Teles, E. R. Faria, J. H. M. Santos, L. G. De Sousa, D. V. Franco, W. G. Nunes, H. Zanin, L. M. Da Silva "**Supercapacitive properties, anomalous diffusion, and porous behavior of nanostructured mixed metal oxides containing Sn, Ru, and Ir**" Electrochimica Acta (2019) 295, 302-315
- [24]: S. K. Jha, A. Sangal, R. Kant "**Diffusion-controlled potentiostatic current transients on realistic fractal electrodes**" Journal of Electroanalytical Chemistry 615 (2008) 180–190, J. Izquierdo, C. Kranz "Electrochemical techniques for investigating redox active macromolecules" European Polymer Journal 83 (2016) 428–449
- [25]: D. Horvath, D. Rappleye, P. Bagri, M.F. Simpson "**Electrochemical measurements of diffusion coefficients and activity coefficients for MnCl<sub>2</sub> in molten eutectic LiCl-KCl**" Journal of Nuclear Materials 493 (2017) 189-199
- [26]: Y. Abbas, D. Balthazar de Graaf, W. Olthuis, A. van den Berg « **No more conventional reference electrode: Transition time for determining chloride ion concentration** », Analytica Chimica Acta 821 (2014) 81–88

[27]: J. Schoenleber, N. Stein, C. Boulanger "Influence of tartaric acid on diffusion coefficients of  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Te}^{\text{IV}}$  in aqueous medium: Application of electrodeposition of thermoelectric films" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 724 (2014) 111–117,

[28]: N. R. Chowdhury, R. Kumar, R. Kant " theory for the chronopotentiometry on rough and finite fractal electrode: Generalized Sand equation" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 802 (2017) 64–77,

[29]: S.A. Mareev, D.Yu. Butylskii, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko "Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: modeling and experiment" *Journal of Membrane Science* 500 (2016) 171–179,

[30]: S.A. Mareev, D.Yu. Butylskii, A.V. Kovalenko, A.V. Petukhova, N.D. Pismenskaya, L. Dammak, C. Larchet, V.V. Nikonenko " Accounting for the concentration dependence of electrolyte diffusion coefficient in the Sand and the Peers equations" *Electrochimica Acta* 195 (2016) 85–93

[31]: R. N. Bulakhe, V. Q. Nguyen, D. Tuma, Y. R. Lee, H. Zhang, S. Zhang, J.J. Shim "Chemically grown 3D copper hydroxide electrodes with different morphologies for high-performance asymmetric supercapacitors" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 66 (2018) 288-297.



# Chapitre IV

*Electrodéposition du cuivre et  
de ses oxydes dans les LI et les  
DES*

Dans ce chapitre, nous remplacerons l'électrolyte aqueux par les électrolytes non aqueux, à savoir les liquides ioniques (LI) et les DES.

#### **IV.1. 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.

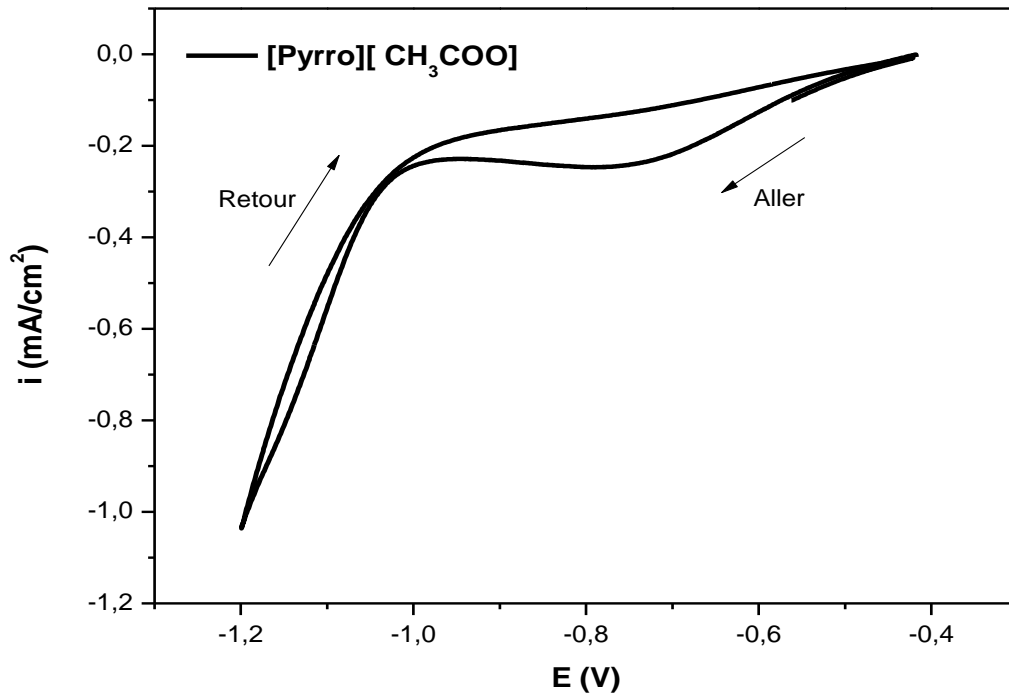
L'utilisation des liquides ioniques comme solvants de réaction chimique est en plein essor ces dernières décennies et cela grâce à la stabilité chimique et électrolytique qu'offrent ces milieux. Dans cette partie, la préparation et la caractérisation des dépôts du cuivre ou de ses oxydes par électrodeposition dans deux différents liquides ioniques sont décrites. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles des milieux aqueux ( $T = 50\text{ °C}$ ,  $[\text{Cu}]^{2+} = 0,02\text{ M}$  d'acétate de cuivre, substrat d'aluminium traité au laboratoire et la vitesse de balayage égale à  $8\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

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

##### **IV.1.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodeposition du cuivre dans le liquide ionique à base de pyrrolidinium acétate ([pyrr][CH<sub>3</sub>COO]):**

La **Figure IV. 1** présente le voltampérogramme à  $50\text{ °C}$  sur une électrode d'aluminium immergée dans le liquide ionique ([Pyrr][CH<sub>3</sub>COO]) de concentration  $0,02\text{ M}$  d'ions cuivre,

$V_b = 8\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et le pH de la solution est de 6.



**Figure IV. 1 :** Courbe voltampérométrique de l'électrode d'aluminium dans une cellule électrochimique contenant le [Pyrro][CH<sub>3</sub>COO] et 0.02 M d'acétate de cuivre T = 50 °C, V<sub>b</sub> = 8 mV.s<sup>-1</sup>

On constate une vague cathodique suffisamment large qui apparaît aux alentours du potentiel de -0.8 V/ECS attribué au pic de réduction de Cu<sup>2+</sup> en Cu et qui passe par deux étapes [1] :

La première étant la suivante :



Ensuite les ions Cu<sup>+</sup> formés se réduisent en Cu selon les réactions suivantes :



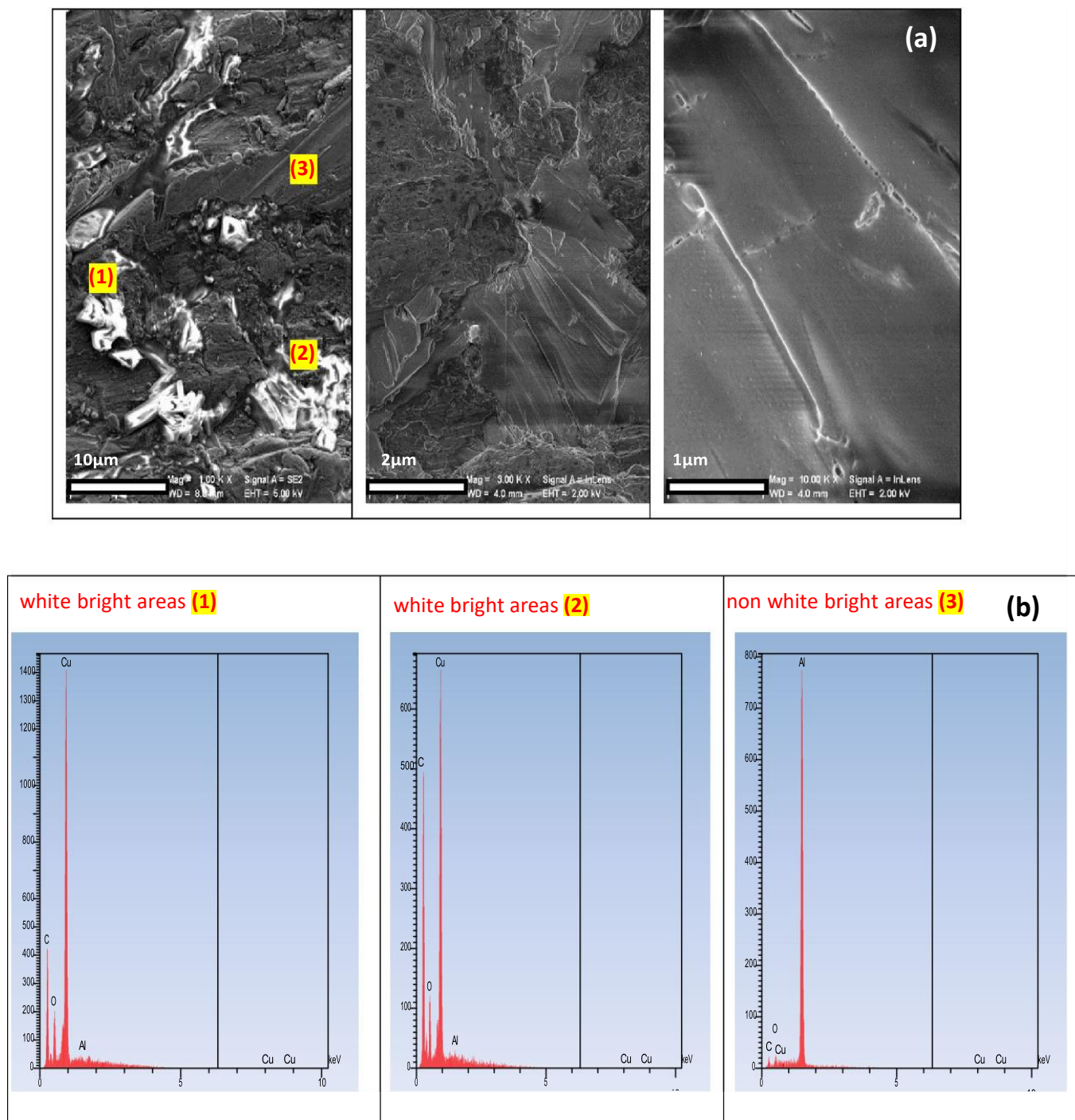
Au-delà de ce potentiel, le courant croît de nouveau où le cuivre métallique continue à se former et éventuellement accompagné d'un dégagement d'hydrogène à cause des traces d'eau restées dans la solution, ou la réduction de notre solvant.

La vague cathodique obtenue, vue sa largesse, est probablement le résultat de la coalescence de deux pics de réductions des ions cuivre mis en jeu.

#### **IV.1.1.1. Caractérisation morphologique des dépôts par MEB suivie d'analyse EDX :**

➤ L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage du dépôt élaboré dans le liquide [Pyrro][CH<sub>3</sub>COO] ([Cu]<sup>2+</sup> = 0.02 M, T = 50 °C) est représentée dans la **Figure IV. 2 (a)**. Selon les différents agrandissements utilisés, nous avons constaté que ce dépôt ne recouvre pas la totalité du substrat et il n'est pas homogène. Nous observons également que la matrice ciblée apparaît sombre et les dépôts de cuivre se présentent sous formes de zones blanches brillantes.

➤ L'analyse EDX (**Figure IV. 2 (b)**) des zones brillantes blanches (points (1) et (2)) montre qu'elles sont composées principalement du cuivre, en revanche la zone sombre (point (3)), un seul pic d'aluminium est observé avec quelques traces de C et de O comme impuretés relatifs aux produits initialement introduits au départ en solution.





#### **IV.1.2. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodeposition du cuivre et l'oxyde de cuivre(II) dans le liquide ionique à base de [Pyrro][HSO<sub>4</sub>] :**

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

Le [Pyrro][HSO<sub>4</sub>] est également testé comme électrolyte d'électrodeposition du cuivre et de ses oxydes du cuivre sur un support d'aluminium traité au laboratoire dans les conditions de [Cu]<sup>2+</sup> = 0.02 M, T = 50 °C, V<sub>b</sub> = 8 mV.s<sup>-1</sup>, 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][HSO<sub>4</sub>] a été entreprise. D'après la voltamétrie cyclique (**Figure IV. 3**), 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 et rend l'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.

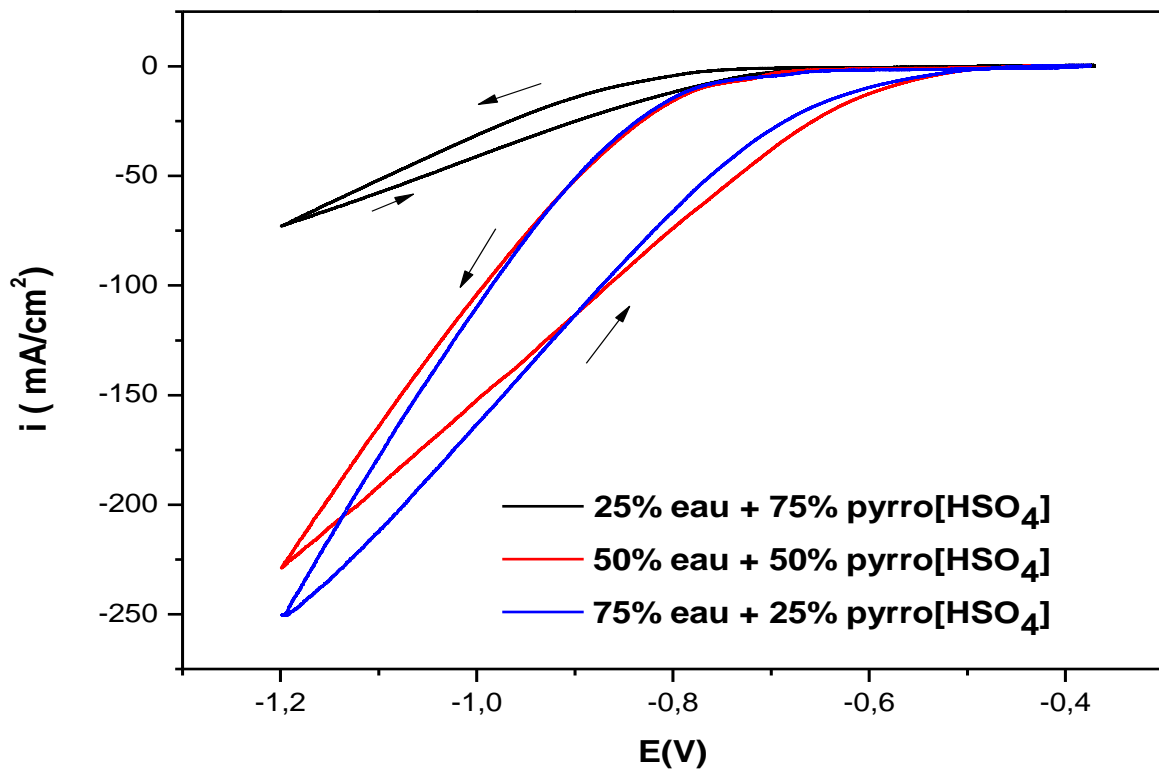


Figure IV. 3 : Courbes voltampérométriques de dépôt de cuivre dans le liquide ionique de [Pyrro][HSO<sub>4</sub>] et Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> à 0.02 M à T = 50 °C, V<sub>b</sub> = 8 mV.s<sup>-1</sup>

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

##### ➤ Analyse morphologique par MEB suivie d'analyse EDX

Les différents dépôts réalisés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés correspondants sont présentés, ci-dessous, à différents grossissements (**Figure IV. 4**).

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

La **Figure IV. 5** présente les spectres d'analyses EDX des dépôts de cuivre obtenus dans ce milieu. Les spectres montrent la présence majoritaire de cuivre en très grandes quantités.

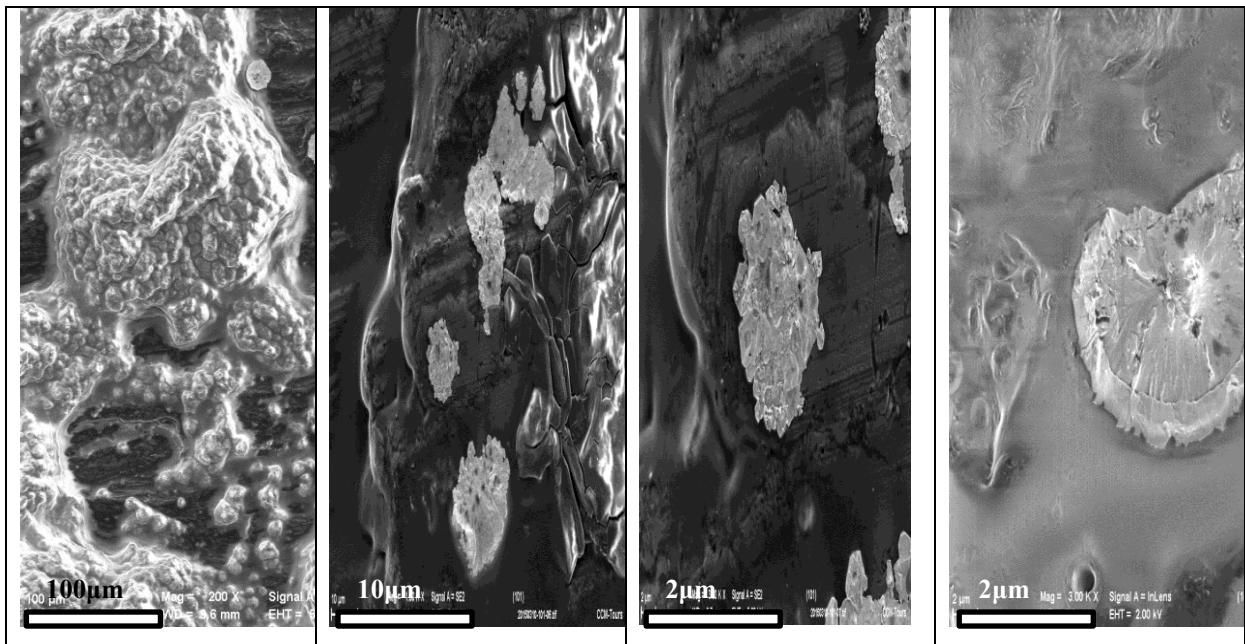


Figure IV. 4 : Images MEB du dépôt obtenu dans un électrolyte de [Pyrro][HSO<sub>4</sub>] et Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> à 0.02 M, T = 50 °C, V<sub>b</sub> = 8mV.s<sup>-1</sup>

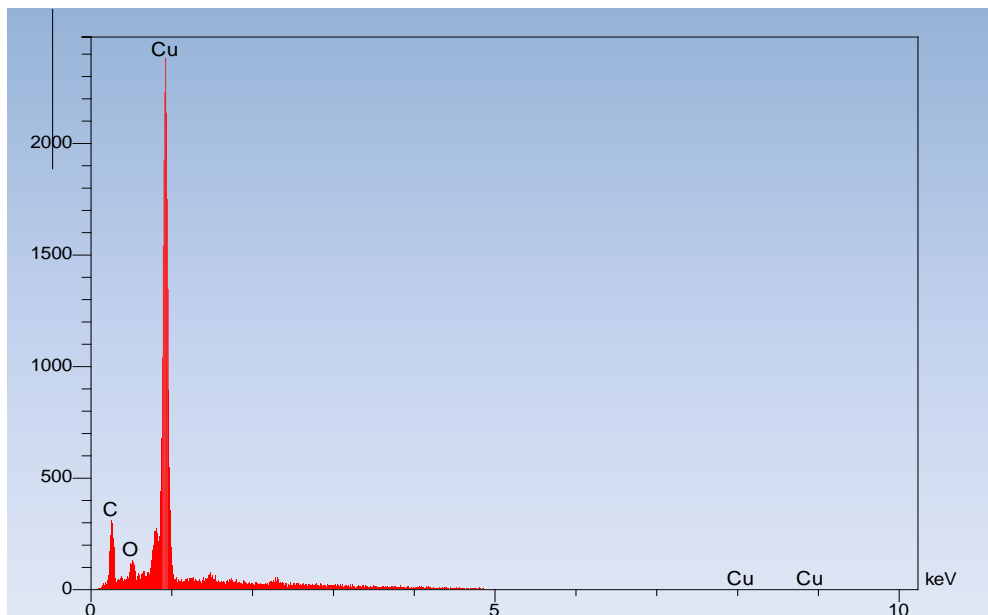


Figure IV. 5 : Spectre EDX du dépôt obtenu dans un électrolyte de [Pyrro][HSO<sub>4</sub>] et Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> à 0.02 M, T = 50 °C, V<sub>b</sub> = 8mV.s<sup>-1</sup>

**B) Etape 2: Calcination du dépôt de cuivre obtenu 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][HSO<sub>4</sub>] 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 de l'EDX et la DRX sont conduites pour confirmer ce résultat.

**IV.1.2.1. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse :**

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

La **Figure IV. 6** regroupe les clichés MEB du dépôt d'oxyde de cuivre recuit sur un substrat d'aluminium et la **Figure IV. 7** illustre le spectre EDX correspondant.

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, de l'oxygène et de l'élément du substrat.

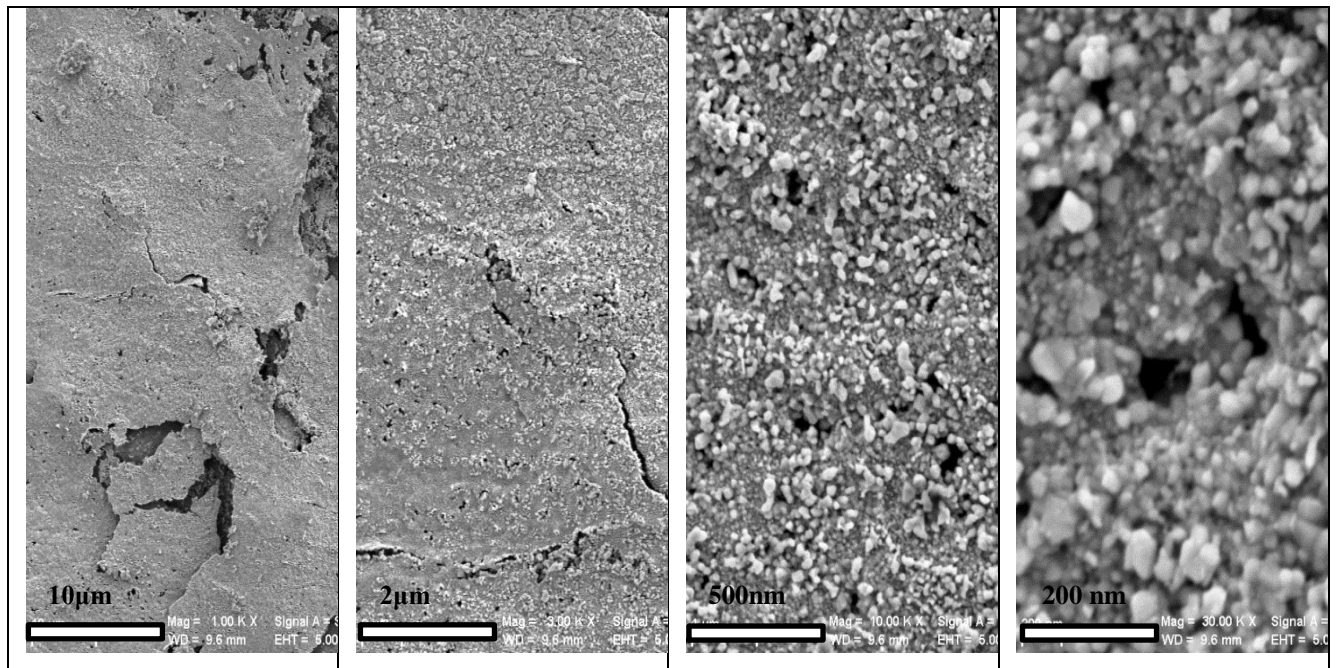


Figure IV. 6 : Images MEB du dépôt obtenu dans le [Pyrro][HSO<sub>4</sub>], [Cu]<sup>2+</sup> = 0.02 M, T=50 °C, V<sub>b</sub> = 8 mV.s<sup>-1</sup> recuit sous air à 600 °C pour t = 30 min

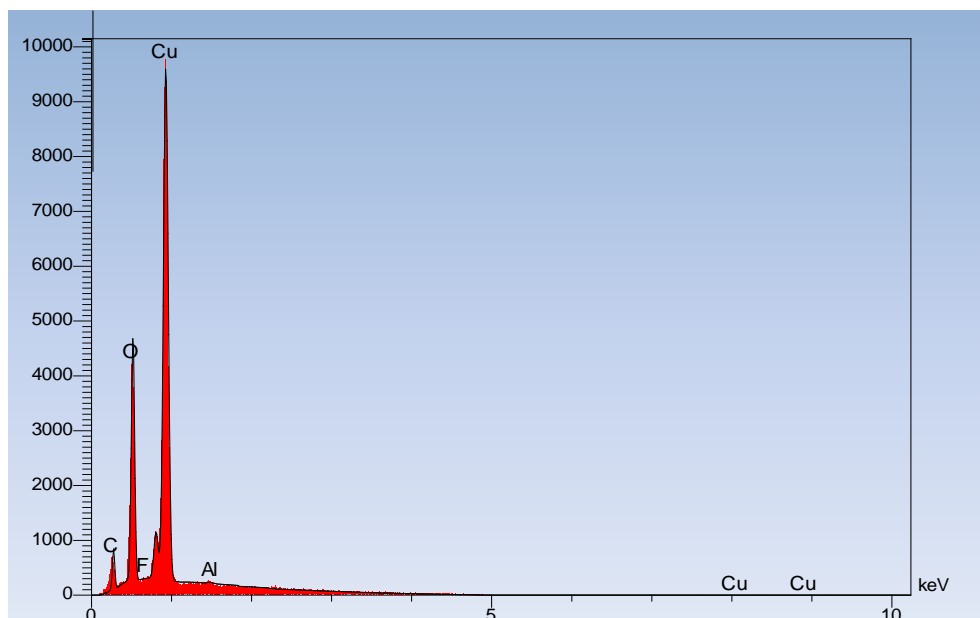
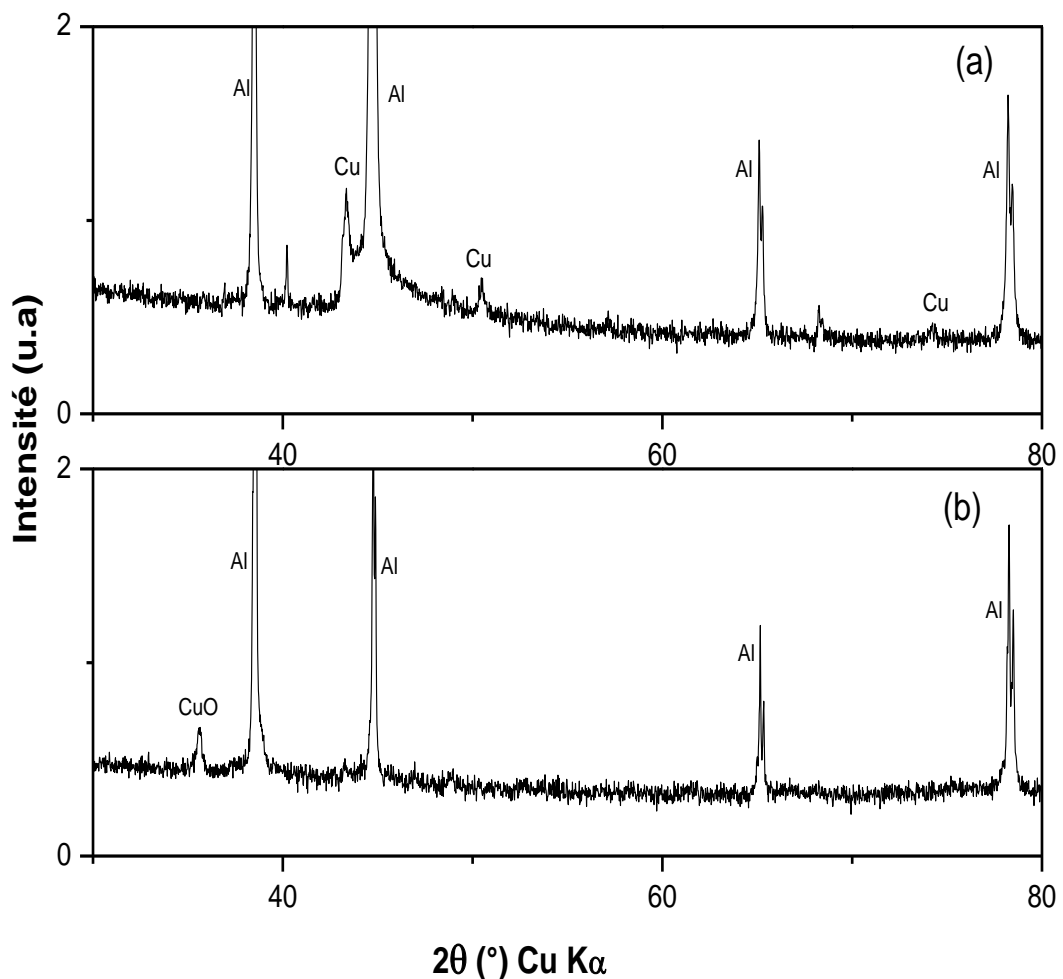


Figure IV. 7 : Spectre EDX du dépôt obtenu dans le [Pyrro][HSO<sub>4</sub>], [Cu]<sup>2+</sup> = 0.02 M, T=50°C, V<sub>b</sub> = 8mV.s<sup>-1</sup>, recuit sous air à 600°C pour t = 30min

## 2. Caractérisation par DRX :

La diffraction des rayons X effectuée sur l'échantillon avant et après le recuit est reportée sur la **Figure IV. 8**. 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  $2\theta = 43,29^\circ$  (selon les fiches ASTM). Le dépôt qui a subi un recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes, se transforme en CuO comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X et en bon accord avec la littérature [3]. Aucune trace de cuivre métallique ou d'autres oxydes de cuivre comme  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_3\text{O}_4$ , n'a été décelée. 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.

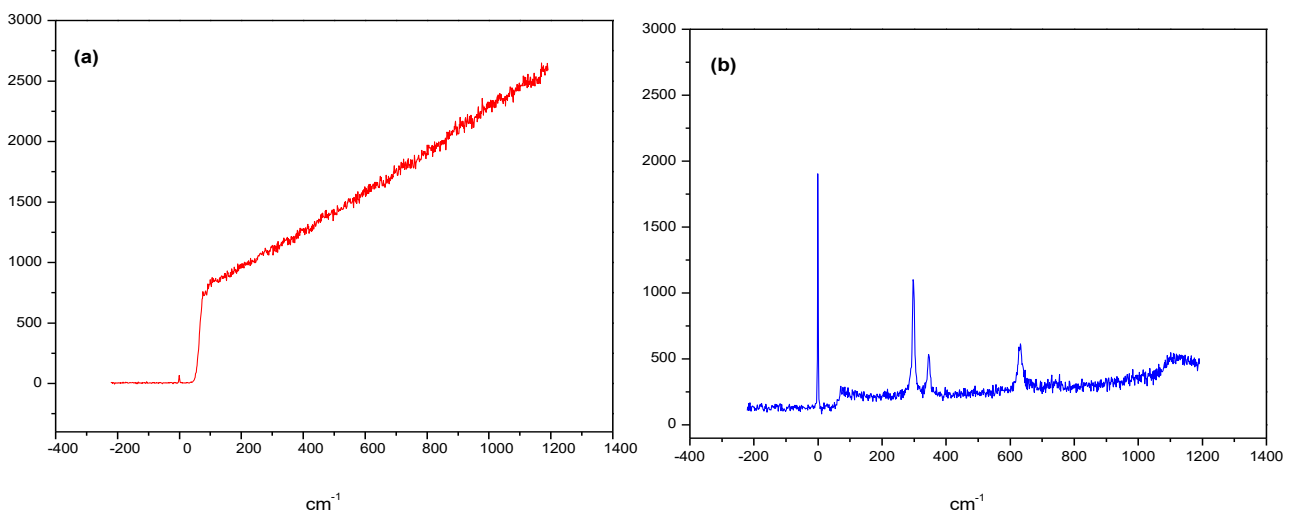


**Figure IV. 8 :** Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts obtenus à partir de  $[\text{Pyrr}][\text{HSO}_4]$  et  $[\text{Cu}]^{2+} = 0,02 \text{ M}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $V_b = 8\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ :(a): dépôt non recuit, (b): Dépôt recuit à l'air à  $600^\circ\text{C}$  pour  $t = 30\text{min}$

### 3. Caractérisation par spectroscopie Raman :

La **Figure IV. 9** présente les spectres Raman des dépôts élaborés dans les milieux de LI : [Pyrro][HSO<sub>4</sub>] recuit et non recuit et avec [Cu]<sup>2+</sup> = 0.02M, T= 50°C, v<sub>b</sub>=0.08 mV/s.

- On remarque que le spectre du dépôt réalisé dans [Pyrro][HSO<sub>4</sub>] non recuit ne montre aucun pic ce qui s'explique par l'absence d'oxyde CuO . Ce résultat confirme les données EDX obtenus dans ces conditions, où l'oxygène présent dans les spectres ne peut être attribué à celui des oxydes, mais plutôt aux impuretés de la solution [4].
- L'analyse de dépôt obtenu dans [Pyrro][HSO<sub>4</sub>] recuit montre des pics à 295, 345, 632 cm<sup>-1</sup> qui ne peuvent être que des pics caractéristiques de CuO selon la littérature [5, 6].



**Figure IV. 9** : Spectres Raman de dépôt de cuivre dans le milieu 0.02 M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V<sub>b</sub> = 8mV.s<sup>-1</sup> : (a): [pyrro][HSO<sub>4</sub>] non recuit, (b): [Pyrro][HSO<sub>4</sub>] recuit



## **IV.2. Electrodeposition du cuivre et ses oxydes dans le milieu des eutectiques profonds (DES : deep eutectic solvents) :**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier la déposition des particules de cuivre sur une électrode d'aluminium dans différentes solutions de DES à base de lithium. Certains présentent la particularité de posséder, soit un proton labile, soit un cation non solvato pouvant intervenir dans le processus de conduction ionique par saut de type « Grotthuss » ce qui améliore ainsi leurs propriétés de transport (conductibilité électrique, coefficient de diffusion ionique) [7].

La construction des diagrammes Courant/Potentiel donne une idée sur le comportement électrochimique de ces ions dans ces électrolytes ce qui pourrait aider à la formation et à la conception des matériaux pour des applications spécifiques tels que les systèmes de stockage d'énergie, potentiellement prometteurs et économiques avec des propriétés uniques.

Les diagrammes présentés dans cette partie décrivent l'influence de ces DES sur la déposition du cuivre et de ses oxydes.

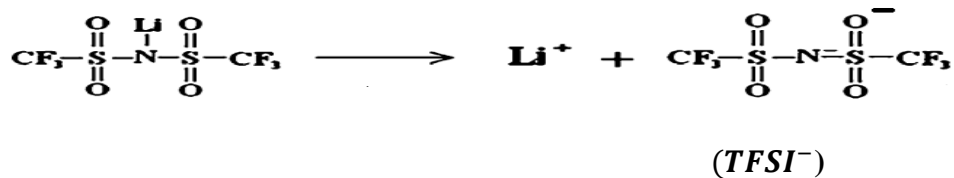
### **IV.2.1. Electrolyte à eutectique profond DES : (LiTFSI/NMA) :**

Les DES élaborés à partir d'un mélange de sel de lithium LiTFSI et de molécules donneuses de liaison H de type amides (acétamide : NMA) sont prometteurs pour le stockage électrochimique de l'énergie en tant qu'électrolytes dans les réactions électrochimiques 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  $\text{Li}^+$  sont liés avec le groupe CO de la structure acétamide, cette interaction affaiblie les autres liaisons ce qui améliore la dissociation des cations et des anions [8].

#### **IV.2.1.1. 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 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 choisie (c'est le N-méthylacétamide (NMA) dans notre cas) et de

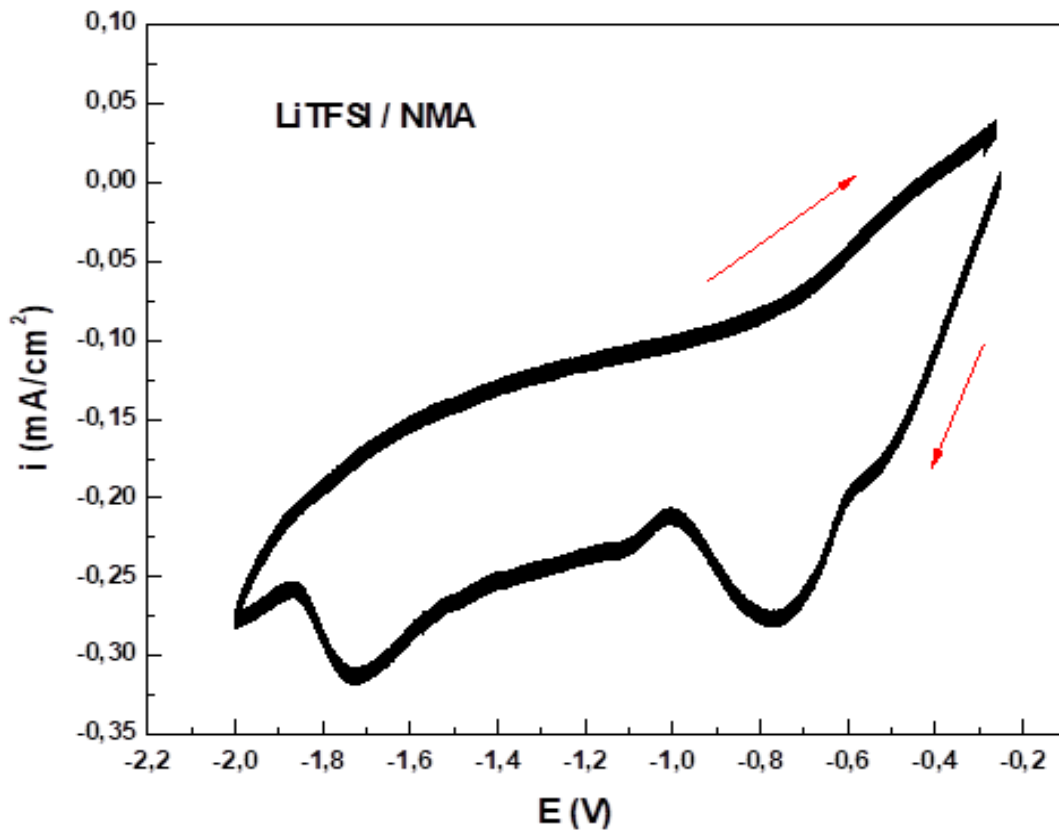
permettre aux deux charges différentes d'ions à rester dans leur état ionique comme décrit ci-dessous [9] :



Tandis que le cation (Li<sup>+</sup>) se déplace le long du groupe fonctionnel polaire, l'anion (TFSI<sup>-</sup>) (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'électrodeposition du cuivre est largement étudiée par certains auteurs dans les DES (Swatilekha Ghosh et al [10], P. Sebastián et al [11] et Bruno G. Pollet et al [12]), 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. Abbott et al [13] ont démontré que l'utilisation des liquides ioniques à base de mélanges eutectiques de chlorure de choline auxquelles on ajoute de l'urée ou de l'éthylène glycol peut être utilisé en tant que solvants électrochimiques avantageux, 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.

La voltampérométrie est traditionnellement utilisée dans la construction de diagramme Courant/Potentiel pour étudier le comportement électrochimique de l'électrode dans les DES appropriés. Un exemple de voltammétrie cyclique dans une solution d'électrolyte de DES (LiTFSI/NMA) contenant 0.02 M d'acétate de cuivre est présenté dans la **Figure IV. 10**. Sur cette dernière, nous pouvons observer deux zones distinctes pouvant être attribuées 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 (I) en Cu(0) à partir de  $E \approx -1,7$  V/ECS.



**Figure IV. 10 :** Courbe voltampérométrique dans la solution DES (LITFSI dans NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50 °C, pH = 4 V<sub>b</sub> = 8 mV.s<sup>-1</sup>

Nous pouvons constater aussi et en accord avec la littérature [14], que durant ce processus, il y a formation d'un oxyde de cuivre intermédiaire soluble dans les DES lorsque la tension de cellule augmente cathodiquement. L'oxyde alors est complètement réduit en Cu métallique pur. Il est donc possible de conclure que l'épaulement enregistré sur la **Figure IV. 10** au potentiel de -0,6 V/ECS correspond à la formation de cet oxyde.

La réduction de CuO formé dans ces conditions, en cuivre métallique peut s'écrire comme :



Les DES sont généralement moins visqueux que les liquides ioniques ou les sels fondus et plus visqueux par rapport aux solutions aqueuses sachant que la viscosité doit être la plus faible

possible afin d'améliorer la mobilité des ions en solution. Notre étude montre que les réactions de réduction obtenues dans ce cadre sont lentes, due à la viscosité élevée de cette solution provoquant un faible coefficient de diffusion et un transfert de masse réduit [15].

#### **IV.2.1.2. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse :**

##### **a. Analyse morphologique par MEB suivie d'analyse EDX :**

Les clichés MEB du dépôt obtenu par électrodeposition du cuivre dans un mélange de DES contenant le système LiTFSI+ NMA sont présentés sur la **Figure IV. 11 (a)**. Nous avons constaté l'apparition de taches blanches sur une matrice sombre. Afin de déterminer la forme de ces taches, nous avons effectué un agrandissement pour une meilleure visibilité de l'image. On observe des particules de dépôts très fins sous forme de suspensions sur le substrat d'aluminium. Dans le but de connaître la nature chimique de ces particules, l'analyse EDX a été réalisée.

La composition du dépôt, comme l'analyse EDX l'indique dans la **Figure IV. 11 (b)**, a montré que la teneur en Cu est prépondérante. L'analyse sur les particules en suspension confirme que celles-ci sont effectivement des particules de cuivre. Des éléments de la solution DES tels que S, F, O ou N sont également décelés.

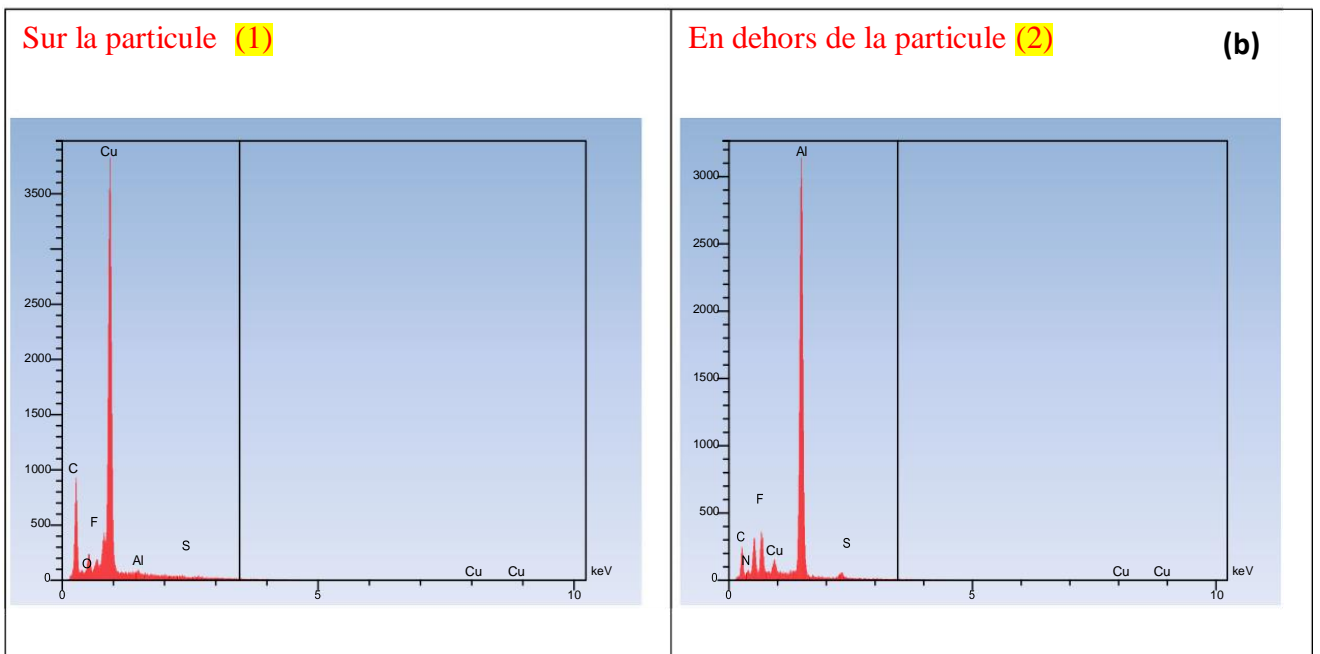
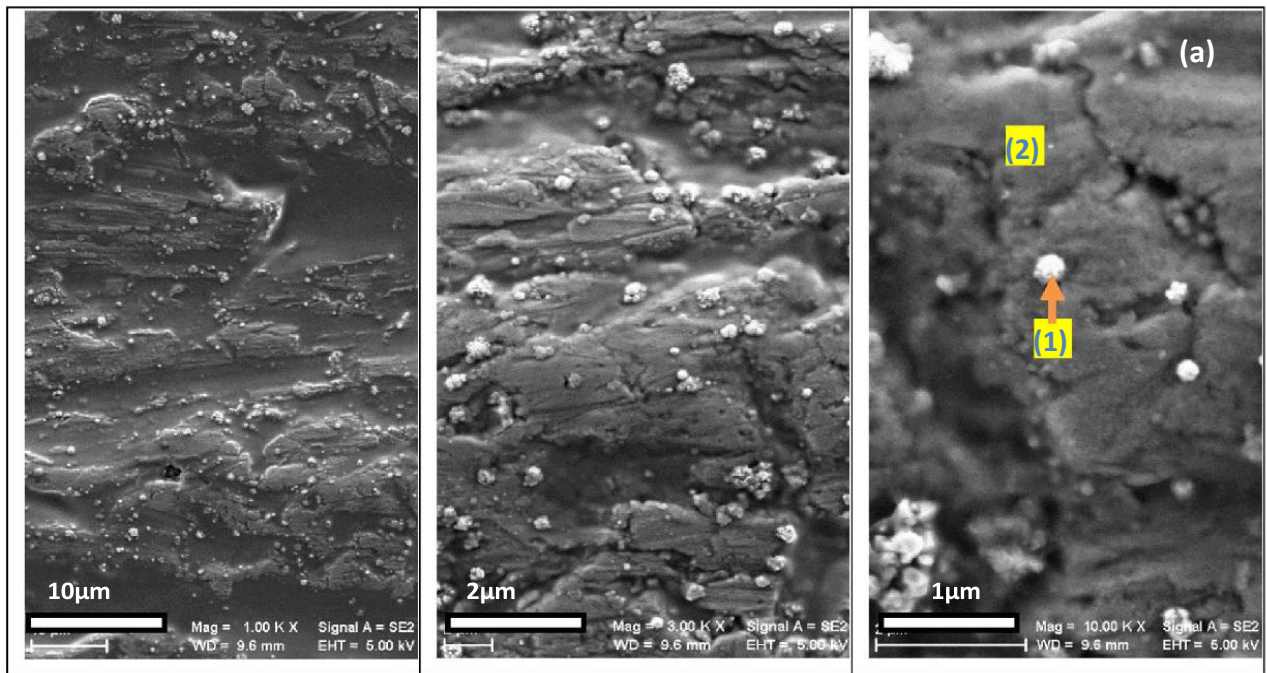
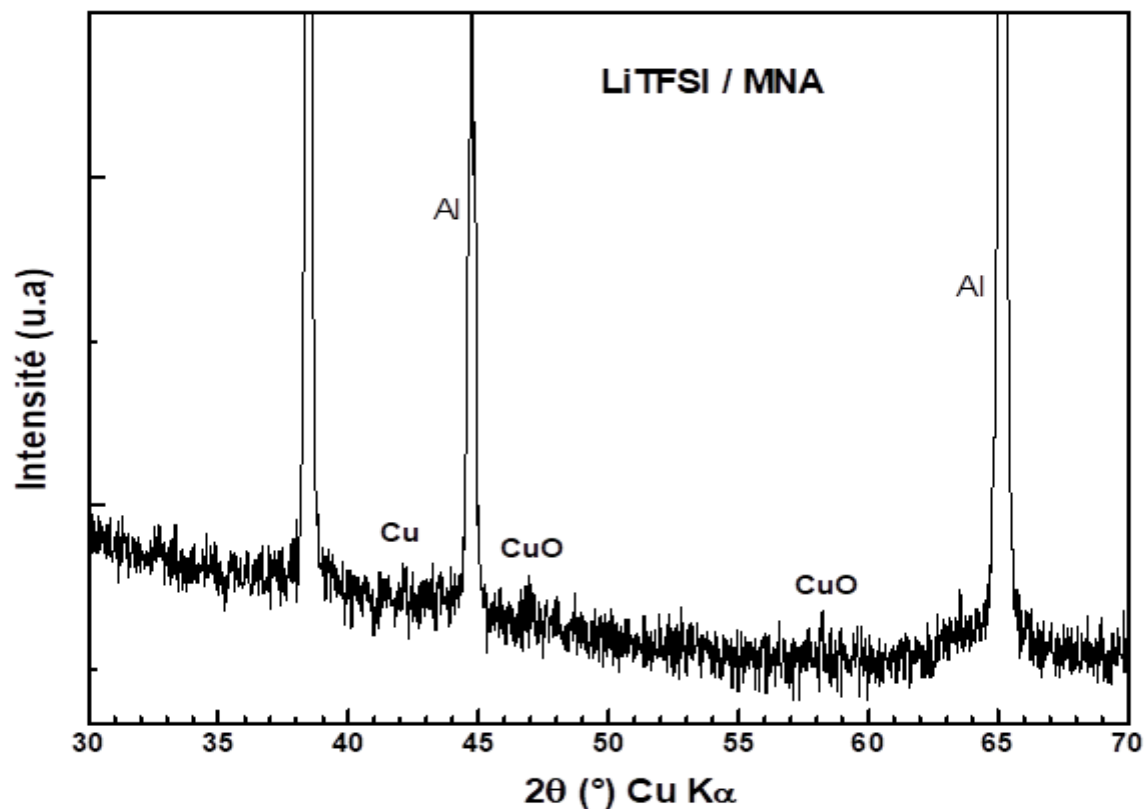


Figure IV. 11 : (a) Images MEB à différents grossissements du dépôt obtenu dans un électrolyte de DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4$   $V_b = 8\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (b) : Spectre EDX correspondant du dépôt

**b. Caractérisation par DRX :**

Une caractérisation par diffraction des rayons X du dépôt obtenu dans le DES (LiTFSI / NMA) sur l'électrode d'aluminium a été réalisée. Le diffractogramme de ce dépôt (**Figure IV. 12**) montre la formation de deux phases, l'oxyde CuO traduit par deux pics à  $2\theta \approx 47^\circ$  et  $2\theta \approx 58.3^\circ$  et le cuivre à  $2\theta \approx 42^\circ$ . Ce résultat est en bon accord avec les travaux rapportés par Q. Zhang et al [14].



**Figure IV. 12 :** Spectre DRX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4$   $V_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$

#### **IV.2.2.2. Caractérisation par chronoampérométrie de l'électrodeposition du cuivre dans l'électrolyte de DES (LiTFSI / NMA) :**

En se basant sur les résultats obtenus de la voltampérométrie (**Figure IV. 10**), nous avons opté pour les potentiels adéquats correspondants à la réduction du système Cu (II)–Cu(I)–Cu. La **Figure IV. 13** illustre la réponse de la densité du courant en fonction du temps pour deux potentiels imposés. Le premier est 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 des deux courbes obtenues semble identique avec une diminution brusque de la densité de courant 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 font rapidement favorisant un transport de masse contrôlé par la diffusion [16].



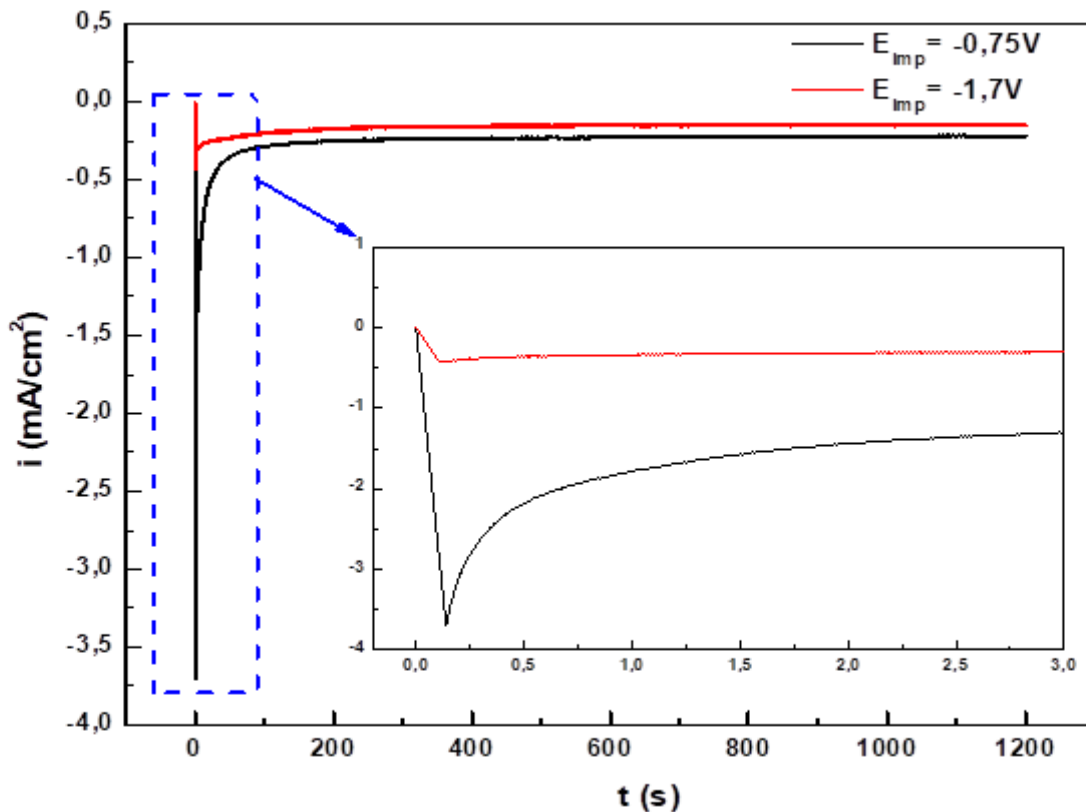


Figure IV. 13 : Chronoampérogrammes du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50 °C, pH = 4  $V_b = 8 \text{ mV.s}^{-1}$

➤ **Caractérisation des dépôts par DRX :**

Dans le but de déterminer la nature des produits obtenus lors de la chronoampérométrie ; La diffraction des rayons X a été réalisée sur les différents dépôts élaborés dans l'électrolyte à base (LiTFSI / NMA) (Figure IV. 14)

Les deux diffractogrammes montrent l'apparition des pics de cuivre mais le diffractogramme à  $E_{imp} = -0.75 \text{ V/ECS}$  a révélé aussi un petit pic de  $\text{Cu}_2\text{O}$  qui est un produit intermédiaire ce qui indique que le  $\text{Cu(I)}$  formé n'est pas stable et il va vite réagir avec les ions  $\text{O}^{2-}$  libre :



En outre, quelques petits pics sont visibles (aux alentours de  $2\theta = 40^\circ$ ), mais restent non identifiables.

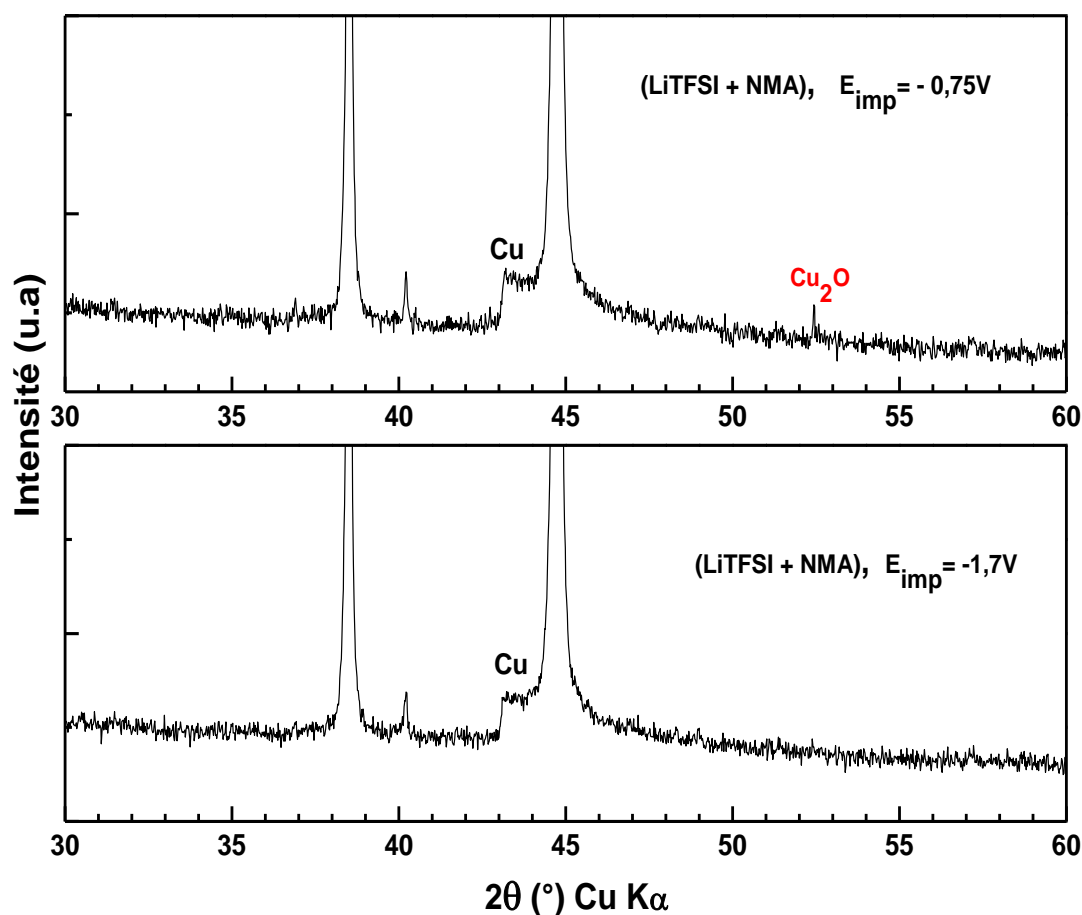


Figure IV. 14 : Spectres DRX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES (LiTFSI / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50 °C, pH = 4 et  $V_b = 8\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

#### IV.2.2. Electrolyte de DES (LiNO<sub>3</sub> / NMA) :

Le but de cette partie est l'étude de l'électrodeposition des ions cuivre dans un autre milieu DES à savoir le LiNO<sub>3</sub>/NMA. Les dépôts élaborés par la méthode électrochimique sont analysés en utilisant les techniques de caractérisation surfacique (MEB), élémentaire (EDX) et cristalline (DRX).

#### IV.2.2.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique d'électrodeposition du cuivre et de ses oxydes dans un électrolyte de DES (LiNO<sub>3</sub> / NMA):

D'une manière générale, l'atome d'oxygène qui se trouve dans le groupe C=O de NMA (Figure IV. 15) a tendance à se lier avec les cations Li<sup>+</sup>, parce que les atomes O sont chargés négativement et les cations Li<sup>+</sup> ont une capacité d'adsorption d'électrons très élevée. Tout en ajoutant un sel LiX (X = NO<sub>3</sub> dans notre cas) dans ce solvant, l'interaction entre NMA et LiX affaiblit ou même brise la liaison (N-H...O) dans la structure du NMA en raison de la compétitivité des interactions des liaisons (Li<sup>+</sup>...O) en solution [17].

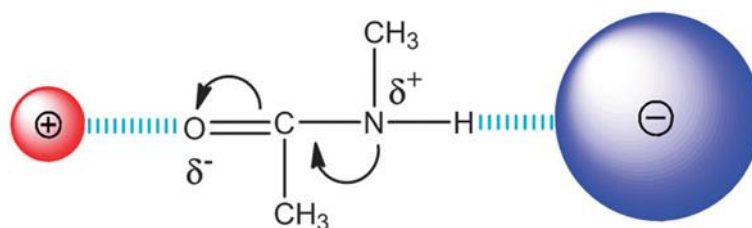
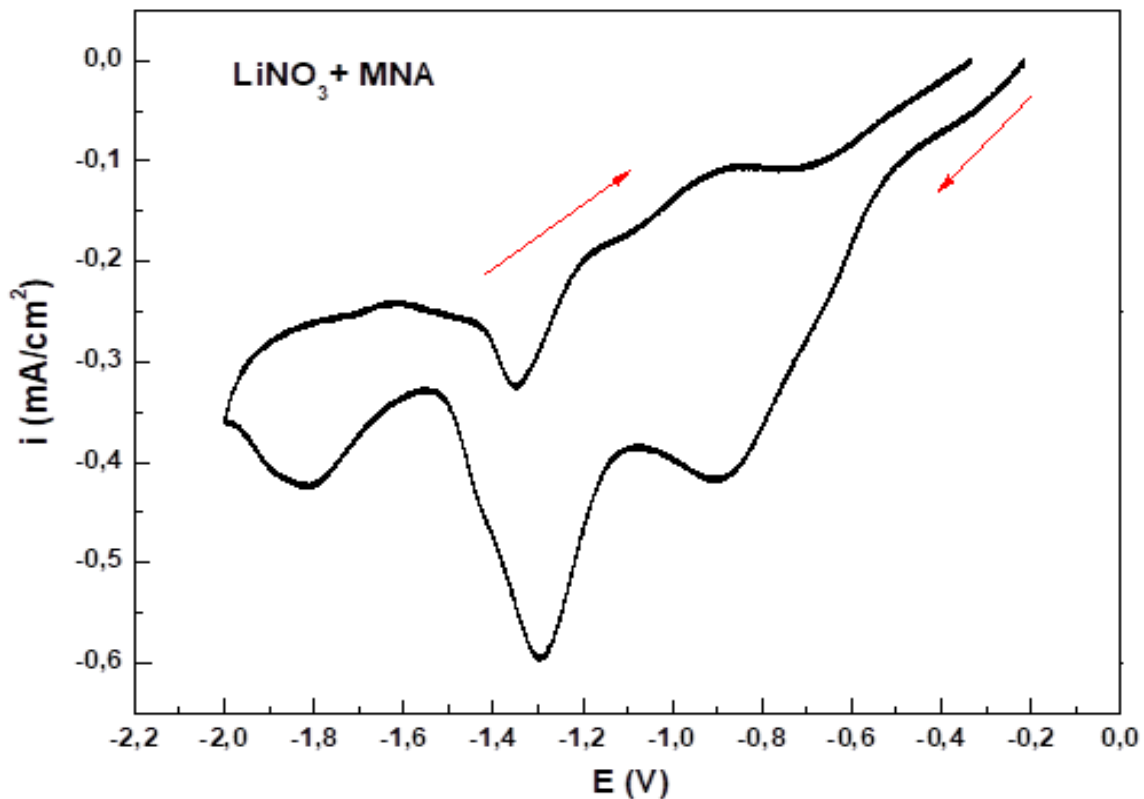


Figure IV. 15 : Représentation schématique du système de cation-NMA-anion

La courbe Intensité/potentiel enregistrée lors de l'électrodeposition de cuivre dans ce milieu de DES (LiNO<sub>3</sub> / NMA) dans les mêmes conditions que le DES précédent (LiTFSI / NMA) est illustrée sur la Fig. IV. 16.



**Figure IV. 16 :** Courbes voltampérométriques dans une solution DES ( $\text{LiNO}_3$  / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre,  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$  et  $V_b = 8\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La courbe obtenue montre à  $E = -1,3\text{ V/ECS}$  la présence de deux pics intenses correspondant à la réduction du cuivre  $\text{Cu (II)-Cu (I)-Cu}$  sur la surface d'aluminium comme le confirment l'analyse DRX ci-dessous, et les références bibliographiques correspondantes [12]. Le premier pic a lieu pendant le balayage aller et le second dans le balayage retour. Les autres pics observés du courant indiquent la réduction des autres espèces métalliques de l'électrolyte sur la surface du substrat sachant que le  $\text{LiNO}_3$  se comporte différemment avec le NMA par rapport au  $\text{LiTFSI}$  et cela est dû aux anions  $\text{TFSI}^-$  qui sont les plus volumineux, environ 5 fois plus gros que ceux des anions  $\text{NO}_3^-$ . Dans ce cas, la densité de polarisation de charge de l'anion  $\text{NO}_3^-$  principalement localisée sur chaque atome d'oxygène. Alors que dans le cas des anions  $\text{TFSI}^-$ , les distributions de polarisations de charges indiquent que les charges sont largement délocalisées sur toute la surface [18].

En outre, selon Xinxin Jiang et al [19], il est probable que  $\text{LiNO}_3$  se décompose en  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Li}_3\text{N}$  (comme le montre notre analyse DRX) et d'après P.P.R.M.L. Harks et al [20], les matériaux de conversion, tels que les oxydes métalliques ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ), peuvent réagir de manière réversible avec le lithium formant des particules de métal incorporés dans une matrice d'oxyde métallique, selon la réaction suivante :



#### **IV.2.2.1.1. Caractérisation des dépôts par différentes techniques d'analyse :**

##### **a. Analyse morphologique par MEB suivie d'analyse EDX :**

L'observation au MEB à différents grossissements du dépôt élaboré à partir d'un électrolyte de DES ( $\text{LiNO}_3$  / NMA), à 0.02 M d'acétate de cuivre et à 50 °C est illustré dans la **Figure IV. 17**, L'aspect de la surface de dépôt montre la présence de nombreux précipités dans la matrice d'aluminium sous forme d'hétérogénéités morphologiques. Les précipités ne couvrent pas toute la surface du substrat, mais ils semblent partager des longueurs de tailles très variables (comprises entre 200 et 300 nm).

➤ L'analyse du dépôt élaboré 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 d'azote (**Figure IV. 18**).

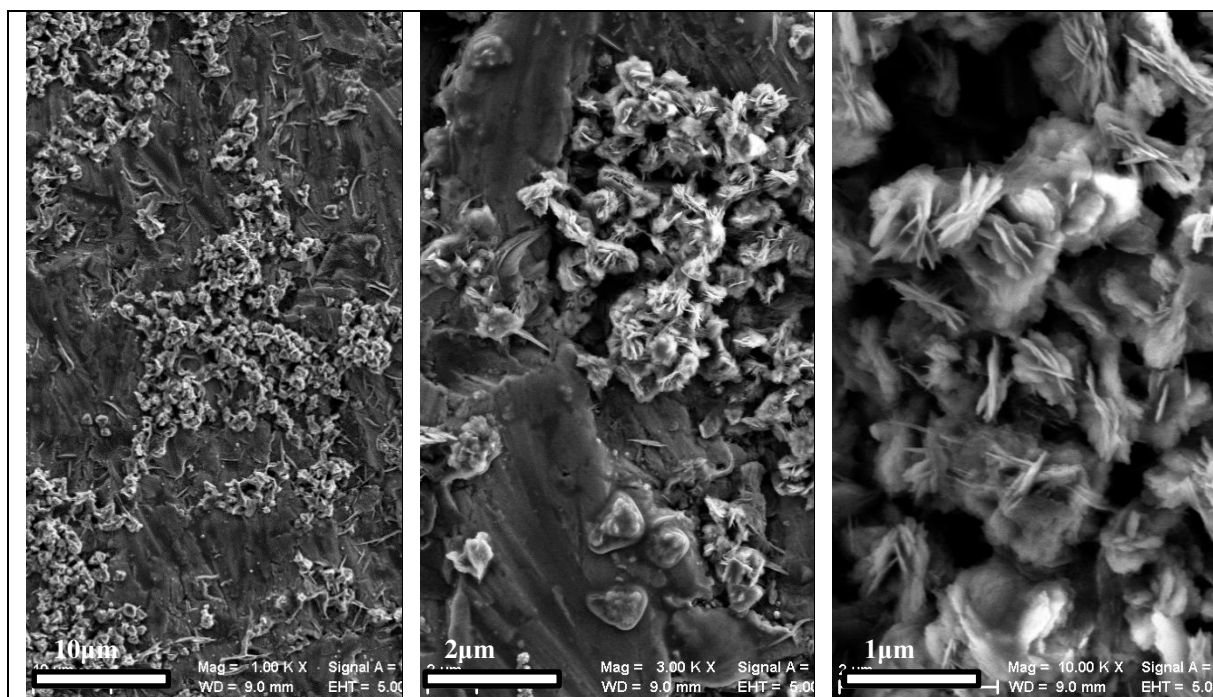


Figure IV. 17 : Images MEB du dépôt obtenu dans un électrolyte de DES ( $\text{LiNO}_3 / \text{NMA}$ ) à 0.02M d'acétate de cuivre,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$  et  $V_b = 8\text{mV/s}$

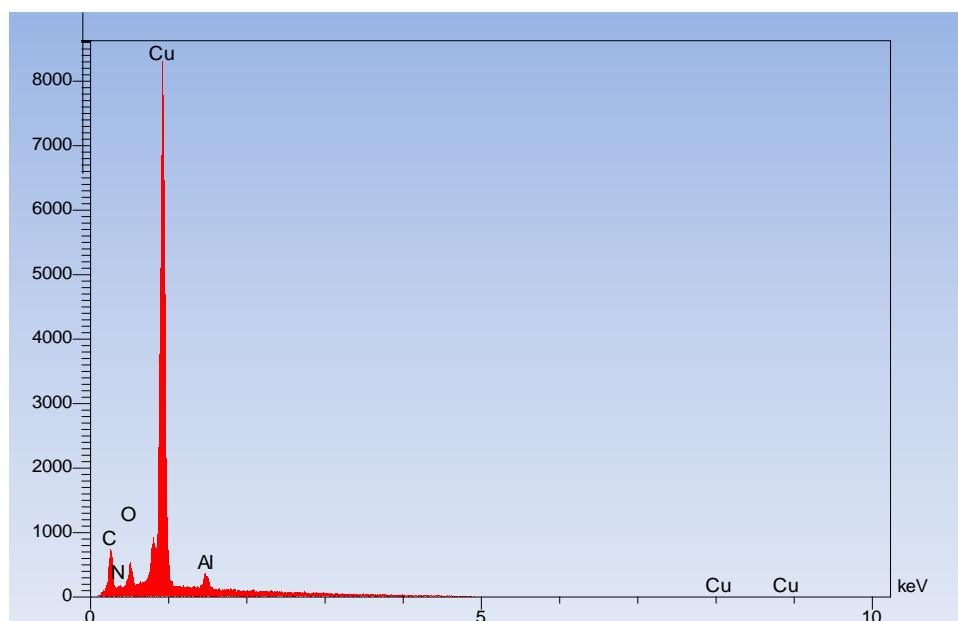
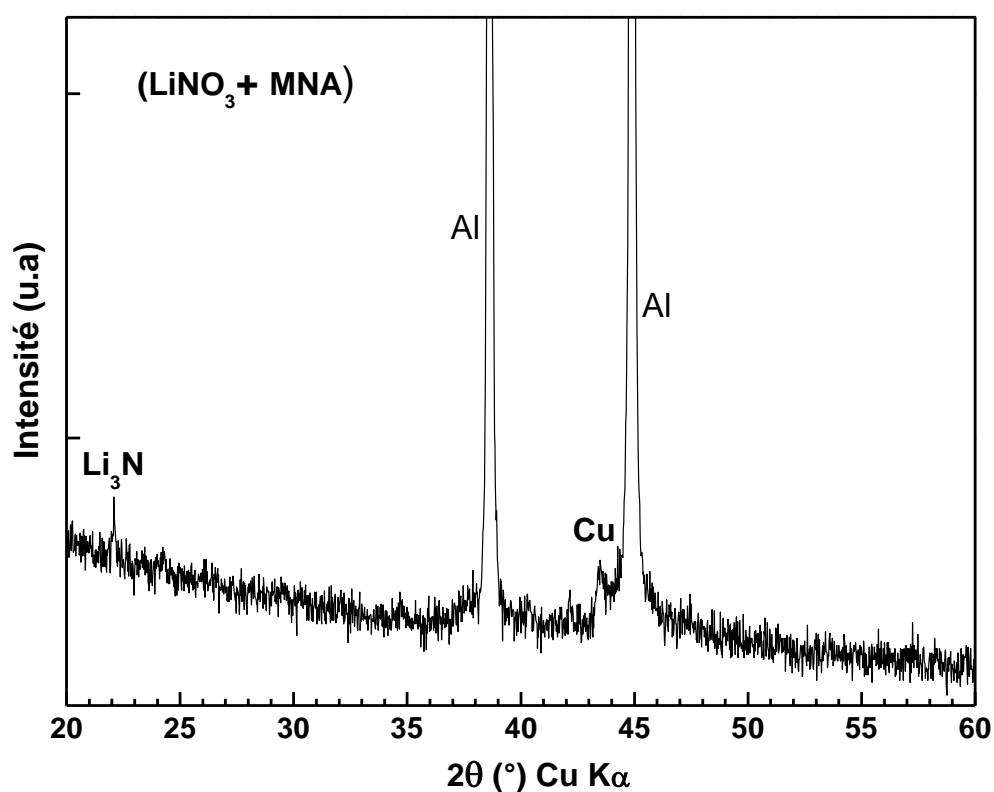


Figure IV. 18 : Spectre EDX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES ( $\text{LiNO}_3 / \text{NMA}$ ) à 0.02M d'acétate de cuivre,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$  et  $V_b = 8\text{mV.s}^{-1}$

**b. Caractérisation par DRX :**

Le diffractogramme RX obtenu à partir de dépôts d'électrodeposition dans le DES ( $\text{LiNO}_3$  / NMA) auquel on rajoute l'acétate de cuivre à 0.02M et à une température de 50°C est reporté sur la **Figure III. 19**. On constate la présence d'une phase cristalline de cuivre et de  $\text{Li}_3\text{N}$  provenant de la décomposition de  $\text{LiNO}_3$ . Quant aux autres pics observés, ils sont attribuables au substrat d'aluminium.



**Figure IV. 19 :** Spectre DRX du dépôt obtenu dans un électrolyte à base d'un DES ( $\text{LiNO}_3$  / NMA) à 0.02 M d'acétate de cuivre,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$  et  $V_b = 8\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$



#### **IV.2.2.2. Caractérisation par chronoampérométrie de l'électrodeposition du cuivre :**

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé. Nous avons testé cette analyse en appliquant le potentiel de -1,3V correspondant aux pics les plus intenses (aller et retour de la courbe  $I = f(E)$ )

La **Figure IV. 20** présente l'évolution de la densité de courant au cours de la réduction des ions cuivre ( $C = 0.02 \text{ M}$ ) à un potentiel imposé à -1.3 V/ECS sur un substrat d'aluminium dans le DES ( $\text{LiNO}_3 / \text{NMA}$ ) à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

On constate une forte décroissance de la densité de courant durant les premières secondes de la réduction, ce qui traduit la décharge de la double couche. Cette décroissance est suivie d'une augmentation de la densité de courant qui laisse supposer la croissance des germes de Cu jusqu'à atteindre une valeur constante observée où on peut supposer qu'un film stable a été formé à la surface de l'aluminium.

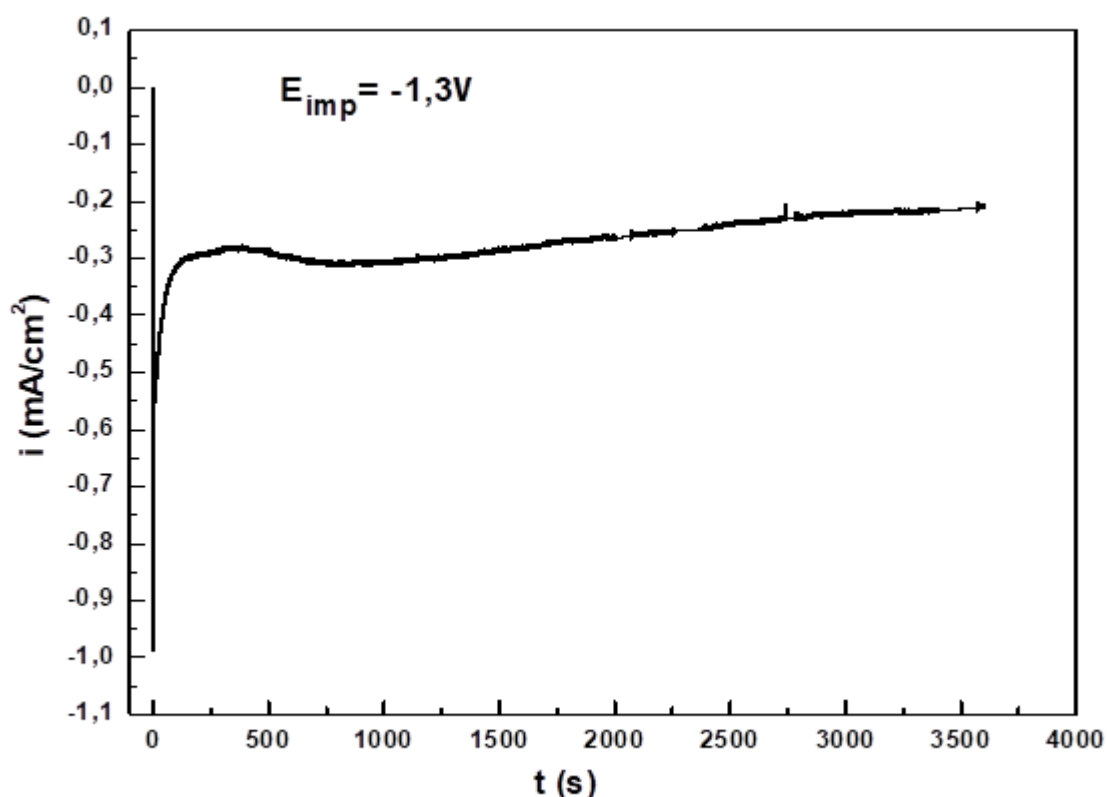


Figure IV. 20 : Chronoampérogramme du dépôt obtenu dans l'électrolyte à base d'un DES (LiNO<sub>3</sub> / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50 °C, pH = 6 et V<sub>b</sub> = 8mV.s<sup>-1</sup>

a. Caractérisation par DRX :

La Figure IV. 21 illustre la caractérisation par DRX du dépôt obtenu (selon la Figure IV. 20) dans l'électrolyte à base d'un DES (LiNO<sub>3</sub> / NMA) à 0.02M d'acétate de cuivre, T = 50°C, pH = 6 et V<sub>b</sub> = 8mV.s<sup>-1</sup>.

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

De plus amples investigations nécessiteraient cependant d'être menées afin de connaître la nature exacte de ce dépôt.

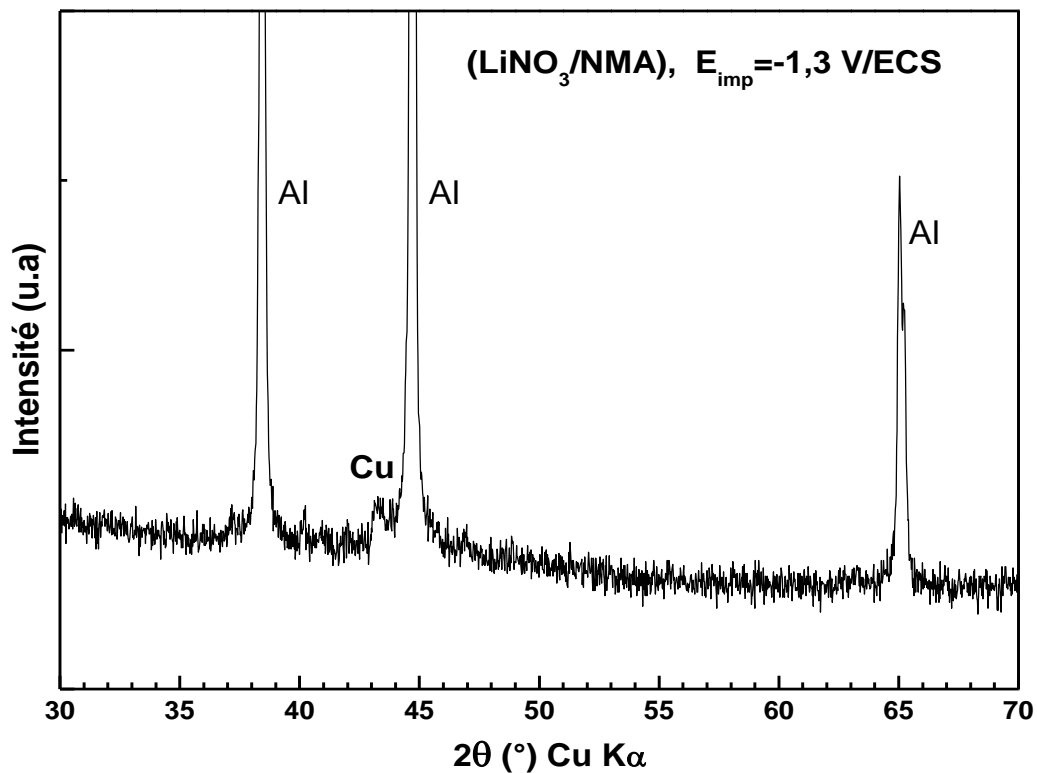


Figure IV. 21 : Spectre DRX du dépôt obtenu dans l'électrolyte à base d'un DES (LiNO<sub>3</sub> / NMA) à 0.02 M d'acétate de cuivre, T = 50 °C, pH = 6 et V<sub>b</sub> = 8mV.s<sup>-1</sup>.

➤ **Conclusion :**

Ces résultats indiquent clairement qu'on peut déposer du cuivre ou de ses oxydes dans d'autres milieux autres que le milieu aqueux, notamment dans les électrolytes des liquides ioniques et des solutions d'eutectiques profonds utilisées dans cette section. Cela est très important quant à la compréhension du processus de déposition dans ces milieux afin d'élargir leurs domaines d'application.

**Références bibliographiques :**

- [1]: Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Y.T. Wang, H.J. Lu, X.Y. Zhang « **Effects of ionic liquid additive [BMIM]HSO<sub>4</sub> 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
- [7]: W. Zaidi, A. Boisset, L. Timperman, M. Anouti, D. Lemordant «**Liquides ioniques protiques et solvants eutectiques comme électrolytes pour applications batteries et supercondensateurs** » revue interne de laboratoire PCM2E, Tours, France, 2015
- [8]: 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
- [9]: 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

- [10]: S. Ghosh, S. Roy « **Codeposition of Cu-Sn from Ethaline Deep Eutectic Solvent** » *Electrochimica Acta* (2015)
- [11]: 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
- [12]: 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
- [13]: 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
- [14]: 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
- [15] : Andrew P. Abbott, Gero Frisch, and Karl S. Ryder, *Electroplating Using Ionic Liquids, Annual Review of Statistics and Its Application*, 43, 335-358, 2013
- [16]: 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
- [17]: 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
- [18]: 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
- [19]: 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

[20]: 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



# Chapitre V

*Electrodéposition du cuivre et  
de ses oxydes sur l'électrode à  
disque tournant*



## **V. Electrodeposition du cuivre et de ses oxydes sur l'électrode à disque tournant**

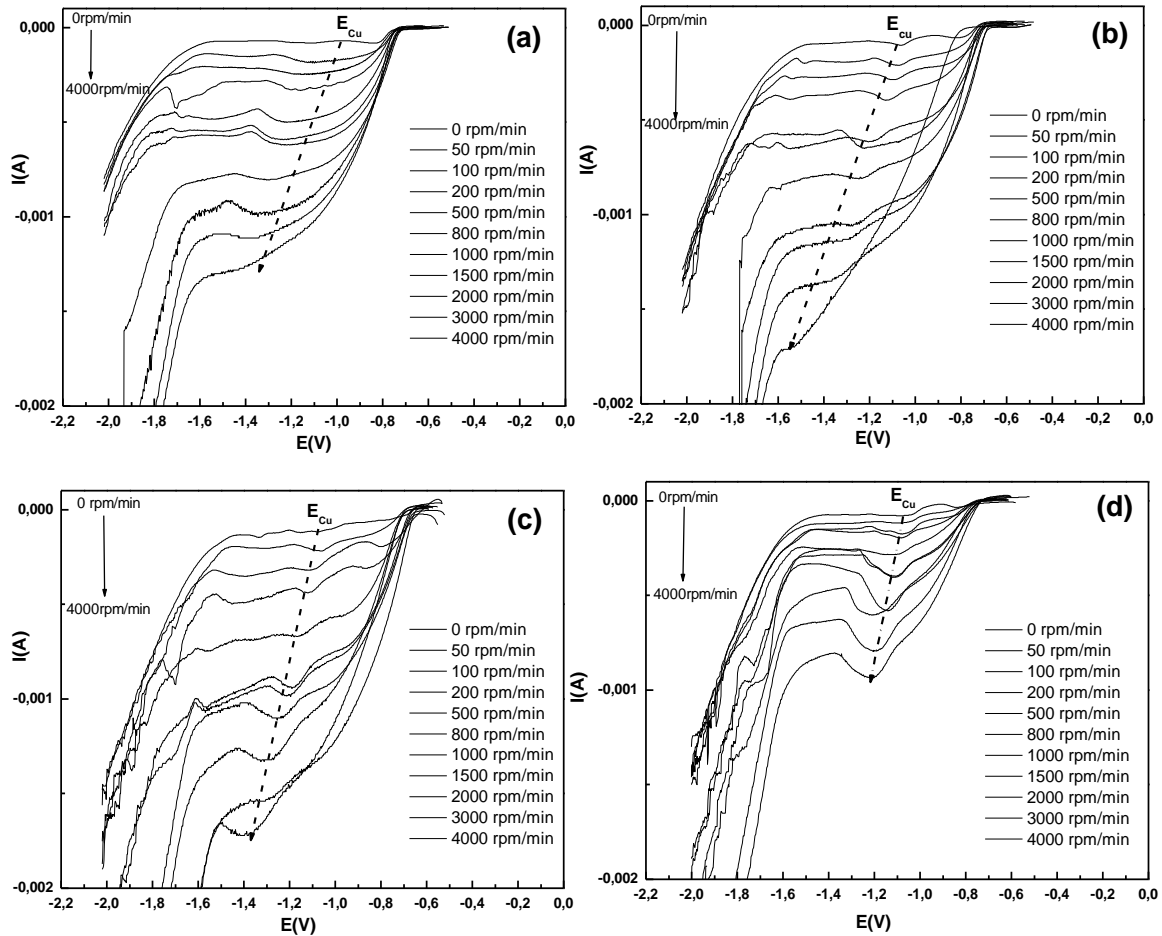
### **V.1. Etude hydrodynamique:**

Compte tenu des insuffisances des techniques électrochimiques classiques et considérant le besoin d'une technique donnant plus d'informations sur les phénomènes qui se produisent au niveau de l'électrode/solution tels que l'adsorption et le transport de masse des espèces solubles, nous avons envisagé des tests sur une électrode à disque tournant en aluminium [1, 2].

Dans la première partie de ce travail, nous allons d'abord tester l'efficacité de la méthode d'électrode à disque tournant en régime laminaire (calcul de Nombre de Reynolds) en déterminant le coefficient de diffusion (loi de Levich) ainsi que le coefficient de transfert de masse. Nous déterminons ensuite les conditions d'application d'un modèle proposé pour cette étude, pour cela, nous avons opté, tout d'abord, à réaliser des dépôts sous forme de films minces dans une solution concentrée d'acétate de cuivre pour différentes conditions opératoires de température (T), de concentration (C) et de vitesse de rotation angulaire ( $\Omega$ ).

#### **a. Détermination du coefficient de diffusion :**

La **Figure V. 1** montre une famille typique de courbes de variation du courant en fonction du potentiel enregistrées dans de différentes conditions opératoires de T et C à différentes vitesses angulaires ( $\Omega$  : variées entre 0 et 4000 rpm.min<sup>-1</sup> (418,87 rad.s<sup>-1</sup>)). Ces courbes seront ensuite exploitées pour tirer les différentes informations relatives à la cinétique du dépôt du cuivre et de ses oxydes.



**Figure V. 1** : Variation du courant en fonction du potentiel d'électrode sur une électrode à disque tournant d'aluminium à différentes conditions opératoires : **(a)**  $[Cu^{2+}] = 0,02\text{ M}$ ,  $T=30^{\circ}\text{C}$ , **(b)**  $[Cu^{2+}] = 0,02\text{ M}$ ,  $T = 40^{\circ}\text{C}$ , **(c)**  $[Cu^{2+}] = 0,02\text{ M}$ ,  $T=50^{\circ}\text{C}$  **(d)**  $[Cu^{2+}] = 0,01\text{ M}$ ,  $T= 50^{\circ}\text{C}$

La **Figure V. 1** montre une branche cathodique des courbes avec des plateaux de diffusion due à la limitation de la réduction des ions cuivre. Comme il est bien connu pour ce genre de système où le transport de matière joue un rôle déterminant, le courant limite de diffusion augmente avec la vitesse de rotation. Ces paliers de courant limite  $I_L$ , se terminent à un potentiel où le dégagement d'hydrogène devient prédominant. Pour cette étude, nous remarquons qu'entre 0 et  $1000\text{ rpm}\cdot\text{min}^{-1}$ , la réaction de réduction de cuivre et de ses oxydes ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et ( $\text{CuO}$ ) se manifestent, mais au-delà de cette valeur de  $\Omega$ , seule la réduction du cuivre métallique persiste.

Cette remarque nous renseigne sur la modification de la réactivité de la surface de l'électrode vis-à-vis de la formation des oxydes,

Au-delà de ces valeurs importantes de vitesse de rotation de l'électrode, la surface de l'électrode de l'aluminium se recouvre totalement du cuivre métallique, ce qui empêche la déposition des oxydes de cuivre. Nous pouvons conclure que les sites actifs de formation des oxydes sont principalement présents sur le substrat d'aluminium et n'existent pas sur le dépôt du cuivre (voir paragraphe (h) de chapitre III). En effet, au fur et à mesure que la surface d'aluminium est recouverte du cuivre (après le sixième balayage), les oxydes ne sont plus obtenus.

L'électrode à disque tournant est la configuration d'électrode la plus utilisée pour la détermination des grandeurs physico-chimiques intervenant dans les réactions électrochimiques. Elle doit principalement son succès à Levich [3] qui a déterminé l'expression du courant limite pour ce type d'électrode. Dans l'hypothèse d'une diffusion radiale négligeable, le courant limite s'écrit :

$$I_L = \alpha \cdot \Omega^{1/2} \quad (\text{Eq V.1})$$

$$\text{Avec } \alpha = 0,62 n F A C_0 D^{2/3} \nu^{-1/6}$$

$I_L$ , courant limite de diffusion en ampères ;  $S$ , surface électroactive du disque en  $\text{cm}^2$  ;  $n$ , nombre d'électrons échangés au cours de la réaction de réduction ;  $D$ , coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $\nu$ , viscosité cinématique du solvant en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $\Omega$ , vitesse de rotation du disque en  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $C_0$ , concentration d'espèces électroactives en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

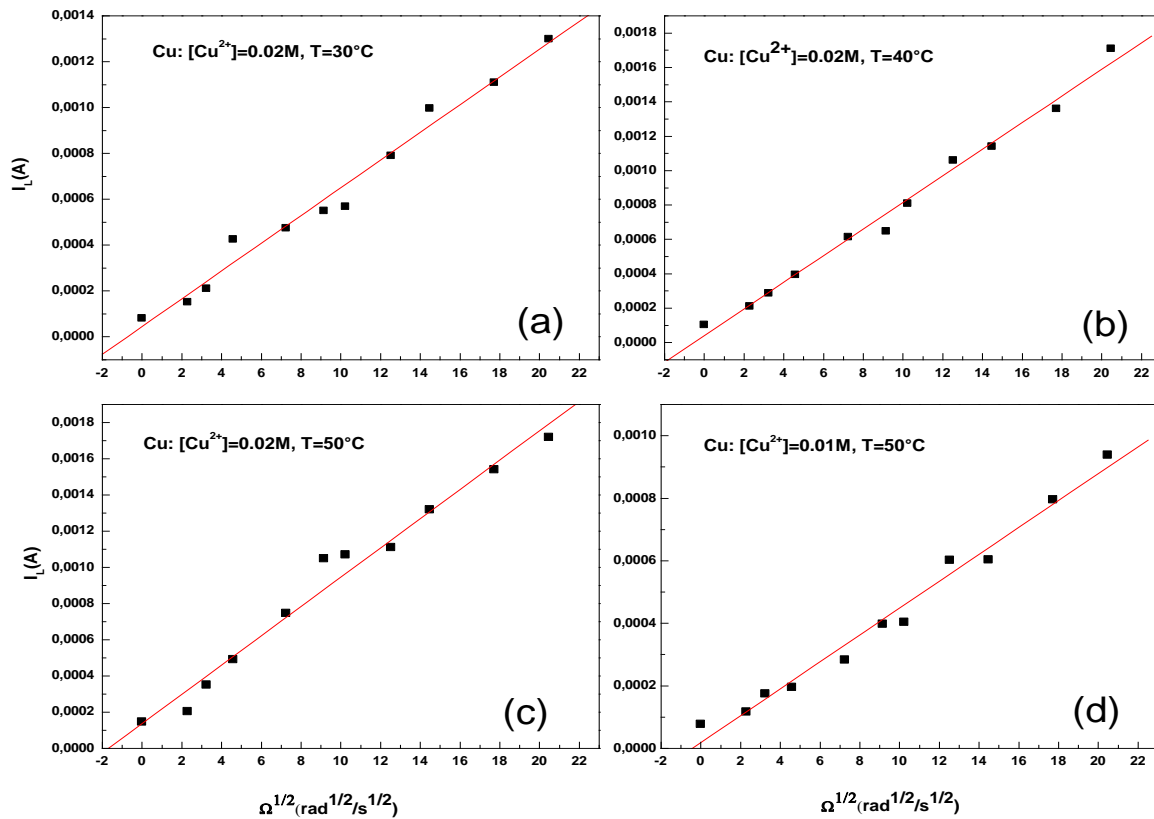
En effet, la valeur de coefficient de diffusion  $D$  est déterminée à l'aide de l'équation (Eq V.1) en cherchant d'abord la pente de la droite donnant la variation de  $I_L = f(\Omega^{1/2})$  :

$$D = \left[ \frac{\text{pente}}{0,62 n F C_0 \nu^{-1/6}} \right]^{3/2} \quad (\text{Eq V.2})$$

L'effet sur le courant limite de formation du cuivre et de ses oxydes en fonction de trois paramètres importants a été entrepris. Le premier facteur concerne l'effet de la variation de la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  comprise entre 0.01 et 0.02  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , le second porte sur l'effet de la variation de la température de la solution entre 30 et 50°C et le dernier sur l'effet de la variation de la vitesse angulaire de l'électrode tournante entre 0 et 4000  $\text{rpm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

➤ **Cu:**

La **Figure V. 2** met en évidence la relation de proportionnalité entre le courant limite et la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode tournante pour le cuivre dans le milieu de 1 M d'acétate de sodium avec différentes concentrations en ions cuivre (0.01 et 0.02M) et à différentes températures (30, 40 et 50 °C). Nous observons que la valeur du courant varie linéairement avec la racine carrée de  $\Omega$  ce qui rend la loi de Levich applicable.



**Figure V. 2 :** Courbe représentant la variation du courant limite  $I_L$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le cuivre à différentes conditions opératoires: (a)  $[Cu^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $T=30^\circ\text{C}$ , (b)  $[Cu^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ , (c)  $[Cu^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $T=50^\circ\text{C}$  (d)  $[Cu^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ ,  $T=50^\circ\text{C}$

Les valeurs de  $D$ , exprimées en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , pour lesquelles le courant limite suit la loi de Levich ainsi que les conditions de travail, sont détaillées dans le **Tableau V. 1**.

La variation de la température et de la concentration en ions cuivre semblent avoir une influence légère sur la valeur de  $D$ . Ces valeurs restent dans la marge des valeurs du coefficient de diffusion

des ions dans les solutions aqueuses. Ces valeurs sont compatibles avec celles précédemment déterminées par la loi de Cottrell. Cela est dû au fait que le courant est limité exclusivement par la diffusion et la participation du phénomène de la convection est négligée (présence du sel support en concentration élevée par rapport à la concentration des ions électroactifs de  $\text{Cu}^{2+}$ ).

**Tableau V. 1 :** détermination des valeurs de D à partir de la pente de Levich pour Cu

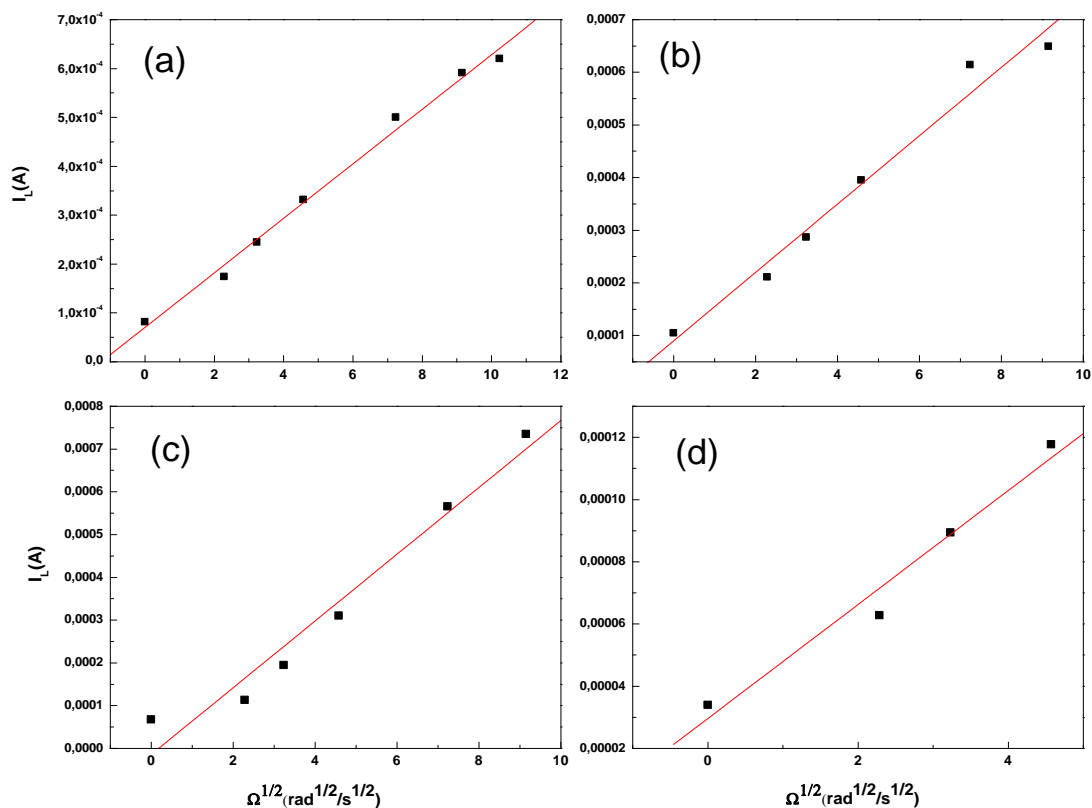
| Concentration (M) | Temperature (°C) | Pente                | R <sup>2</sup> | D (cm <sup>2</sup> /s) |
|-------------------|------------------|----------------------|----------------|------------------------|
| 0.02              | 30               | $6,04 \cdot 10^{-5}$ | 97,79          | $2,60 \cdot 10^{-7}$   |
| 0.02              | 40               | $7,74 \cdot 10^{-5}$ | 98,81          | $3,78 \cdot 10^{-7}$   |
| 0.02              | 50               | $8,08 \cdot 10^{-5}$ | 97,46          | $4,03 \cdot 10^{-7}$   |
| 0.01              | 50               | $1,53 \cdot 10^{-5}$ | 96,18          | $9,40 \cdot 10^{-8}$   |

➤ **Cu<sub>2</sub>O :**

Nous allons suivre la même procédure qu'auparavant pour la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

La **Figure V. 3** présente le réseau des courbes  $I_L = f(\Omega^{1/2})$ , correspondant aux courants limites de formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  illustrées sur la **Figure V. 1**.

Ces courbes tracées montrent que la valeur du courant limite  $I_L$  varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, conformément à l'équation de Levich.



**Figure V.3 :** Courbe représentant la variation du courant limite  $I_L$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le  $\text{Cu}_2\text{O}$  à différentes conditions opératoires : (a)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $T=30^\circ\text{C}$ , (b)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ , (c)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $T=50^\circ\text{C}$  (d)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ ,  $T=50^\circ$

Par le biais de la **Figure V.1**, nous avons déterminé le domaine de vitesse de rotation pour lequel notre composé  $\text{Cu}_2\text{O}$  disparaît (à  $\Omega$  supérieure à  $1000 \text{ rpm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Nous pouvons expliquer cela par l'instabilité due à la faible adhérence de ces oxydes sur la surface de l'électrode à l'inverse du cuivre métallique.

Le **Tableau V.2** montre les différentes valeurs de  $D$  calculées par l'exploitation de l'équation **Eq V.1**:

**Tableau V. 2 :** détermination des valeurs de D à partir de la pente de Levich pour Cu<sub>2</sub>O

| Concentration (M) | Temperature (°C) | Pente                 | R <sup>2</sup> | D (cm <sup>2</sup> /s) |
|-------------------|------------------|-----------------------|----------------|------------------------|
| 0.02              | 30               | 5,58*10 <sup>-5</sup> | 99,09          | 2,31*10 <sup>-7</sup>  |
| 0.02              | 40               | 6,49*10 <sup>-5</sup> | 97,18          | 3,90*10 <sup>-7</sup>  |
| 0.02              | 50               | 7,80*10 <sup>-5</sup> | 95,16          | 3,82*10 <sup>-7</sup>  |
| 0.01              | 50               | 1,83*10 <sup>-5</sup> | 95,53          | 1,23*10 <sup>-7</sup>  |

On constate que pour les différentes températures et concentrations, nous avons pratiquement les mêmes valeurs de coefficient de diffusion, ces valeurs sont de même ordre de grandeur que celles déterminées pour le cuivre.

➤ **CuO:**

L'oxyde cuivrique se forme uniquement à une température de 50°C, à une concentration de 0.02M en ions Cu<sup>2+</sup> et à des vitesses de rotation ≤ à 1000 rpm.min<sup>-1</sup>. Après l'étude de l'effet de la vitesse de rotation, nous avons calculé de la même manière le coefficient de diffusion dans ce cas.

La variation du courant limite (I<sub>L</sub>) avec la racine carrée de la vitesse angulaire (ω) est rapportée sur la **Figure V. 4** et la valeur de coefficient de diffusion déduit est donnée dans le **Tableau V. 3**.



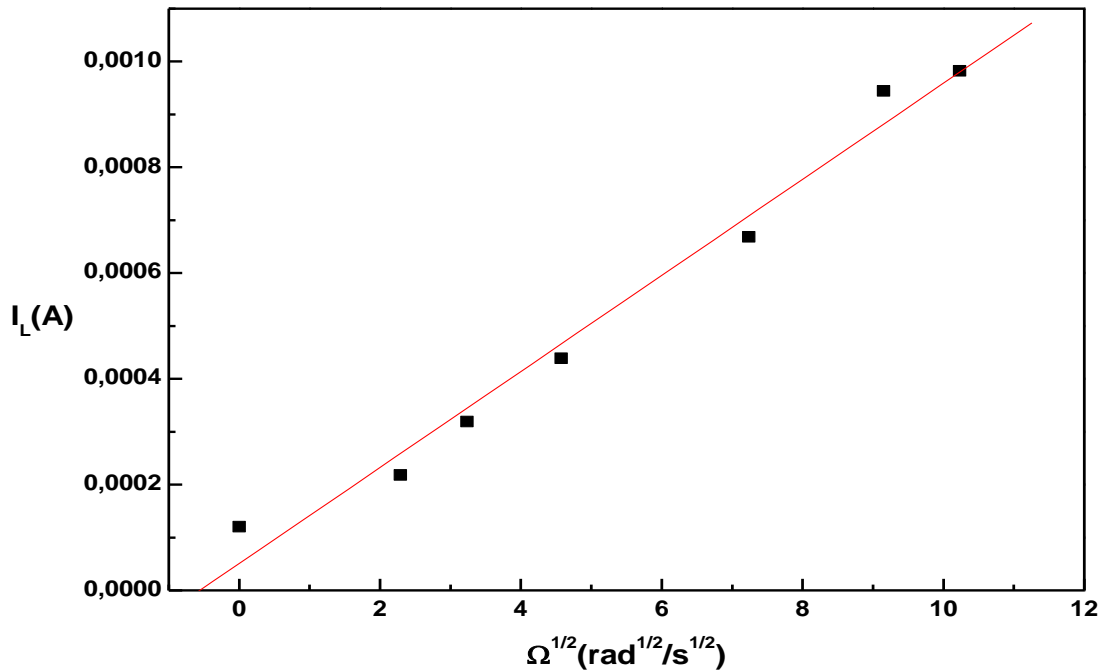


Figure V. 4 : Courbe représentant la variation du courant limite  $I_L$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le CuO

Tableau V. 3 : détermination des valeurs de D à partir de la pente de Levich pour CuO

| Concentration (M) | Temperature (T) | Pente                | $R^2$ | D ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) |
|-------------------|-----------------|----------------------|-------|-----------------------------------|
| 0.02              | 50              | $9,08 \cdot 10^{-5}$ | 97,75 | $1,29 \cdot 10^{-7}$              |

Cette valeur de D ( $1,230 \cdot 10^{-7}$  D ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )) est identique à celle calculée avec l'équation de Cottrell (§ 9.a du chapitre III)

### ➤ Conclusion

De manière générale, lors de l'électrodeposition d'une espèce électroactive sur un substrat métallique avec différentes températures, différentes concentrations des électrolytes et différentes vitesses angulaires, une estimation du coefficient de diffusion de l'ion électroactif est envisageable sur une électrode plane (loi de Cottrell) ou sur une électrode à disque tournant (loi de Levich). Ainsi, dans notre cas de dépôt du cuivre et de ses oxydes, nous avons calculé le coefficient de diffusion en exploitant les deux lois précédentes. En outre, quelle que soit la température et la concentration dans la gamme explorée, la diffusivité de l'ion de cuivre semble

être légèrement influençable. Le plus grand effet mis en évidence dans cette partie, est celui de la vitesse angulaire qui marque son effet sur la formation du cuivre et de ses oxydes.

Le schéma ci-dessous récapitule les paramètres agissants (température, concentration et vitesse angulaire) sur la formation du cuivre ou de ses oxydes en utilisant une électrode à disque tournant en aluminium.

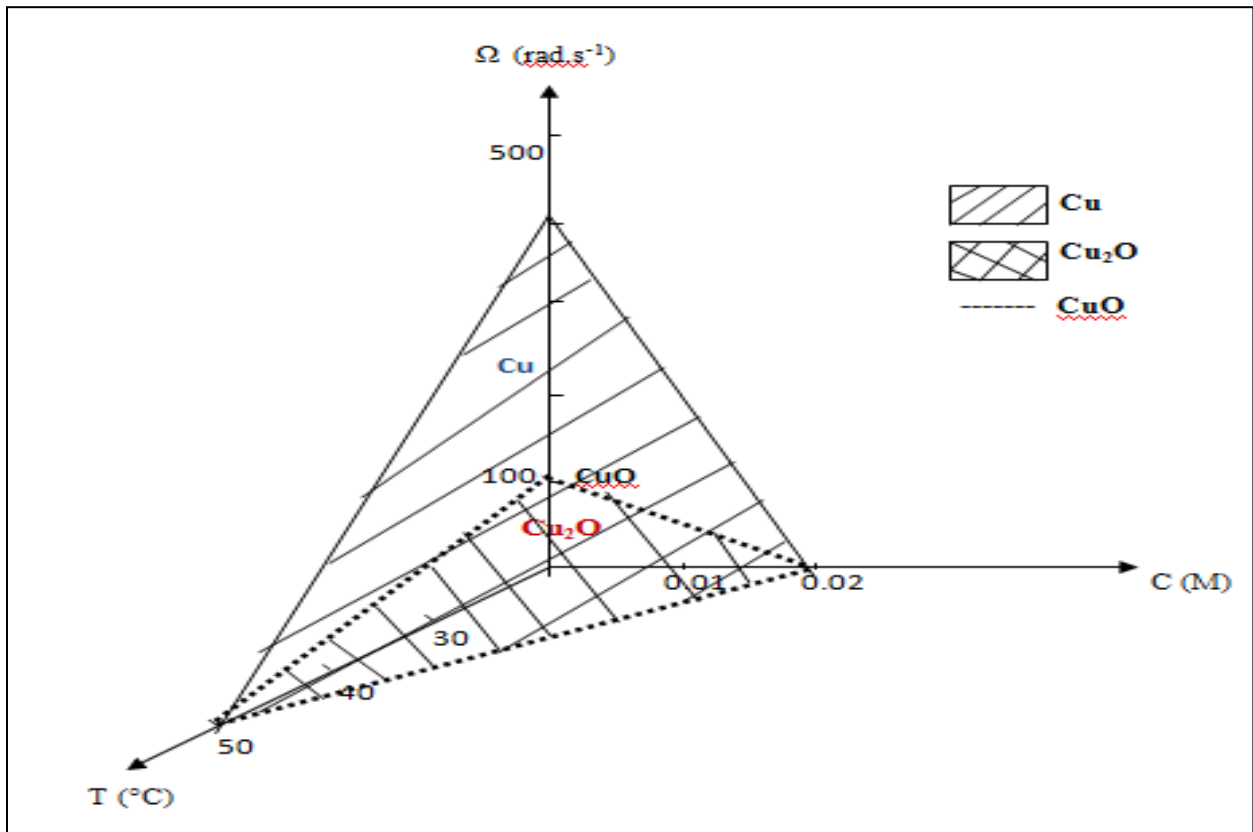


Figure V. 5 : Schéma récapitulatif des paramètres de formation de Cu, Cu<sub>2</sub>O et CuO avec l'électrode à disque tournant

### b. Régime d'écoulement :

Le comportement de transfert de masse de l'électrode à disque rotatif est d'un intérêt continu. L'essentiel de ses utilisations est basé sur la propriété d'accessibilité aux formes décrites par Levich pour les disques qui prévoient un simple écoulement laminaire. Une description précise du comportement d'une telle électrode nécessite la connaissance du coefficient de transfert de masse pour toute la gamme des nombres de Reynolds impliqués [4].

Dans une couche mince près de la paroi, le fluide combine un mouvement de rotation et d'éjection radiale sous l'effet de la viscosité. Pour étudier un éventuel changement de régime de l'écoulement, il est indispensable de définir un paramètre local appelé nombre de Reynolds (**Re**) pour caractériser l'importance des forces d'inertie devant les forces de viscosité [5] :

$$Re = \frac{\Omega R^2}{\nu} \quad (\text{Eq V.3})$$

R étant le rayon du disque de l'électrode.

L'écoulement au voisinage d'un disque en rotation est laminaire pour des nombres de Reynolds inférieurs à environ  $4,5 \cdot 10^4$ , et pleinement turbulent pour des nombres de Reynolds supérieurs à environ  $3,9 \cdot 10^5$  [6].

Les valeurs de Re calculées pour notre solution aqueuse sont reportées dans le **Tableau 4**

**Tableau V. 4 : Valeurs de Nombres de Reynolds calculées**

| $\Omega$ (rpm.min <sup>-1</sup> ) | Re                |
|-----------------------------------|-------------------|
| 0                                 | 0                 |
| 50                                | $5,23 \cdot 10^2$ |
| 100                               | $1,04 \cdot 10^3$ |
| 200                               | $2,09 \cdot 10^3$ |
| 500                               | $5,23 \cdot 10^3$ |
| 800                               | $8,37 \cdot 10^3$ |
| 1000                              | $1,04 \cdot 10^4$ |
| 1500                              | $1,57 \cdot 10^4$ |
| 2000                              | $2,09 \cdot 10^4$ |
| 3000                              | $3,14 \cdot 10^4$ |
| 4000                              | $4,18 \cdot 10^4$ |

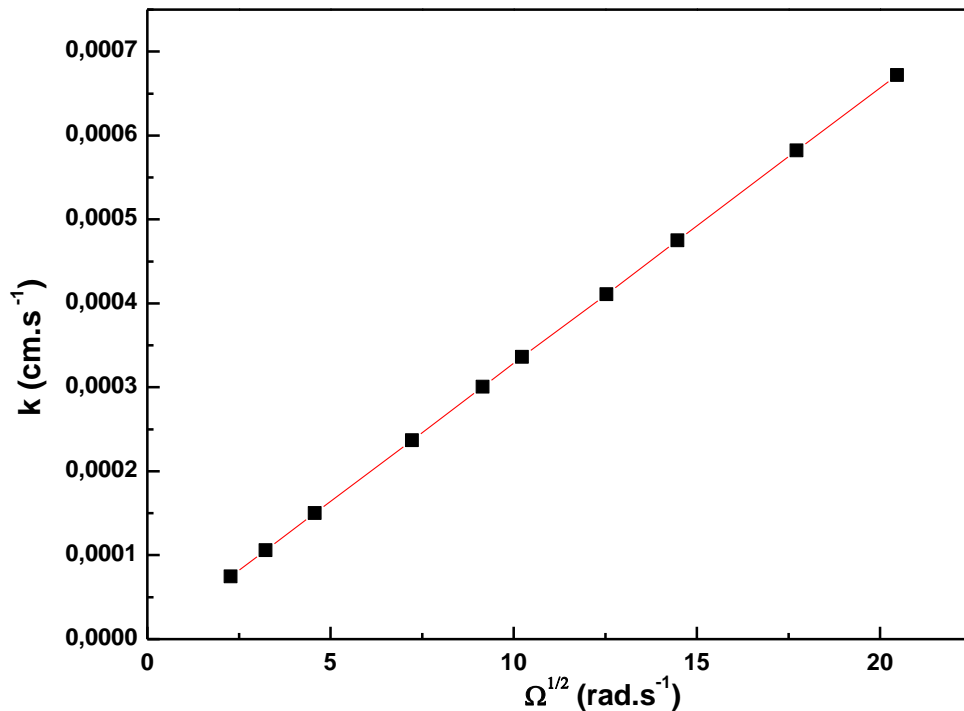
Les nombres de Reynolds ont été calculés pour une valeur de rayon de l'électrode de 0,5 cm. Nous mentionnons que les nombres de Reynolds calculés en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode atteignent  $4,18 \cdot 10^4$  dans le cas de la vitesse de rotation la plus forte vitesse, sans que l'écoulement laminaire sur le disque de l'aluminium ne soit perturbé.

Donc, dans toutes les mesures entreprises dans ce travail, les conditions d'écoulement laminaire sont adaptées.

c. Coefficient de transfert de masse :

Considérons une électrode à disque tournant à une vitesse de rotation  $\Omega$  (rad.s<sup>-1</sup>). À l'interface, le transport de matière est donc contrôlé à la fois par la diffusion et par la convection. La **Figure. V. 6** montre que l'augmentation de transport de masse pour une électrode à disque tournant est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de rotation [7] :

$$k = \frac{i_{lim}}{nFAC_{\infty}} = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad (\text{Eq V.4})$$



**Figure V. 6 :** Évolution du coefficient de transfert de masse pour une électrode à disque tournant en aluminium en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode

La variation linéaire de  $k = f(\Omega^{1/2})$  indique que dans notre solution, les concentrations ne sont pas uniformes et elles tendent à le devenir sous l'effet de la turbulence hydrodynamique. Avec l'augmentation de la vitesse, la couche limite de diffusion près de la surface de l'électrode diminue, augmentant le transfert de masse vers la surface de l'électrode. Ceci signifie que les processus de réduction sont dominés par la diffusion [8].

## V.2. Description de la simulation :

### a. L'idée de base :

La simulation théorique peut apporter beaucoup d'éléments pour comprendre les mécanismes mis en œuvre et également prévoir et optimiser les résultats. Il s'agit d'une première étape dont la validation complète reste à approfondir.

Pour quantifier le dépôt aux interfaces, le transfert des particules est traité avec une vitesse de dépôt. Cette dernière, notée  $V_d$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ), est définie par Faraday comme le taux de croissance des dépôts formés sur la surface. On note que cette vitesse de dépôt dépend de nombreux paramètres, à savoir la vitesse de rotation, la température et la concentration.

Il est facile de développer un modèle expérimental dont la vitesse de dépôt obéit à la loi de Faraday décrite dans la littérature [9, 10] :

$$V_d = \frac{M_j}{nF\rho_j} i \quad (\text{Eq V.5})$$

Avec  $M_j$  : la masse molaire du composé de dépôt et  $\rho_j$  sa densité,  $n$  la valence de l'ion électroactif,  $F = 96486 \text{ C.mol}^{-1}$  est la constante de Faraday et  $i$  est la densité de courant.

Une représentation schématique (**Figure V. 7**) montre le modèle que nous avons proposé avec des entrées :  $\Omega$  (vitesse angulaire),  $T$  (température) et  $C$  (concentration) et comme sorties : vitesses de dépôt ( $V_d$ ). Selon les paramètres d'entrée de l'équation différentielle détaillée ci-dessous :

$$V_d = V_{dref} + \left(\frac{\delta V_d}{\delta \Omega}\right)_{T,C} (\Omega - \Omega_{ref}) + \left(\frac{\delta V_d}{\delta T}\right)_{\Omega,C} (T - T_{ref}) + \left(\frac{\delta V_d}{\delta C}\right)_{\Omega,T} (C - C_{ref}) \quad (\text{Eq V.6})$$

Avec  $\left(\frac{\delta V_d}{\delta \Omega}\right)_{T,C}$  est la dérivée partielle de  $V_d$  suivant  $\Omega$  (Pour calculer la dérivée partielle de  $V_d$  suivant la première variable  $\Omega$ , on fixe  $T$  et  $C$ )

$\left(\frac{\delta V_d}{\delta T}\right)_{\Omega,C}$  est la dérivée partielle de  $V_d$  suivant  $T$  (on fixe  $\Omega$  et  $C$ )

$\left(\frac{\delta V_d}{\delta C}\right)_{\Omega,T}$  est la dérivée partielle de  $V_d$  suivant  $C$  (on fixe  $\Omega$  et  $T$ )

$\Omega_{ref}, T_{ref}, C_{ref}$  : les paramètres de références calculés et bien choisis pour la bonne simulation des résultats.

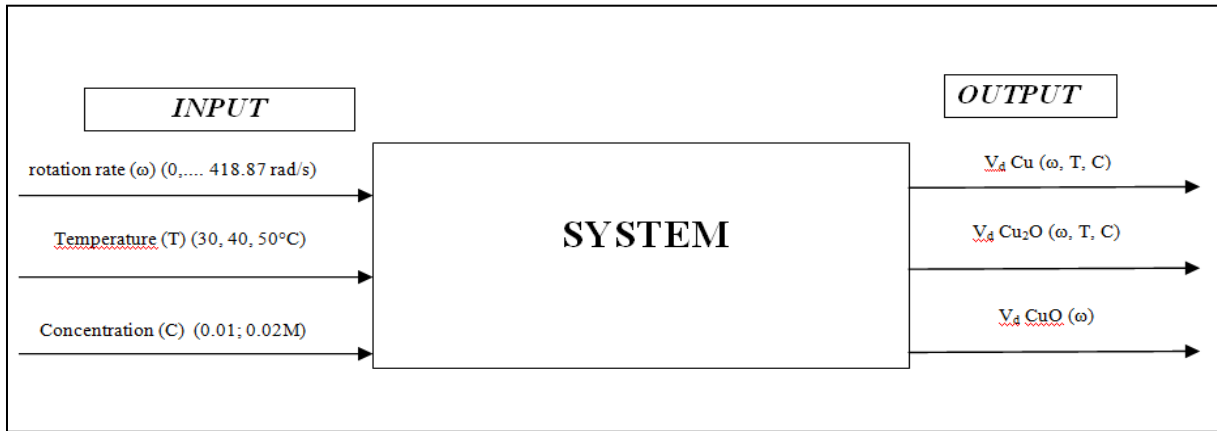


Figure V. 7 : les inputs/outputs du modèle

#### b. Simulation des résultats obtenus :

Le modèle présenté ci-dessus est utilisable pour tous les dépôts formés que soit le Cu, Cu<sub>2</sub>O ou CuO. Cependant, la première étape consiste à calculer la vitesse de dépôt conformément aux trois paramètres ( $\Omega$ , T, C,) de l'Eq V.6

##### ➤ Cu:

La Figure V. 8 présente l'évolution de la vitesse de dépôt du cuivre (Vd) en fonction de trois paramètres d'entrées. Nous constatons que les vitesses augmentent significativement avec l'augmentation des trois paramètres : la vitesse angulaire, la température ou la concentration. Cette courbe confirme que la vitesse de dépôt est plus rentable à des valeurs plus élevées de ces trois paramètres.

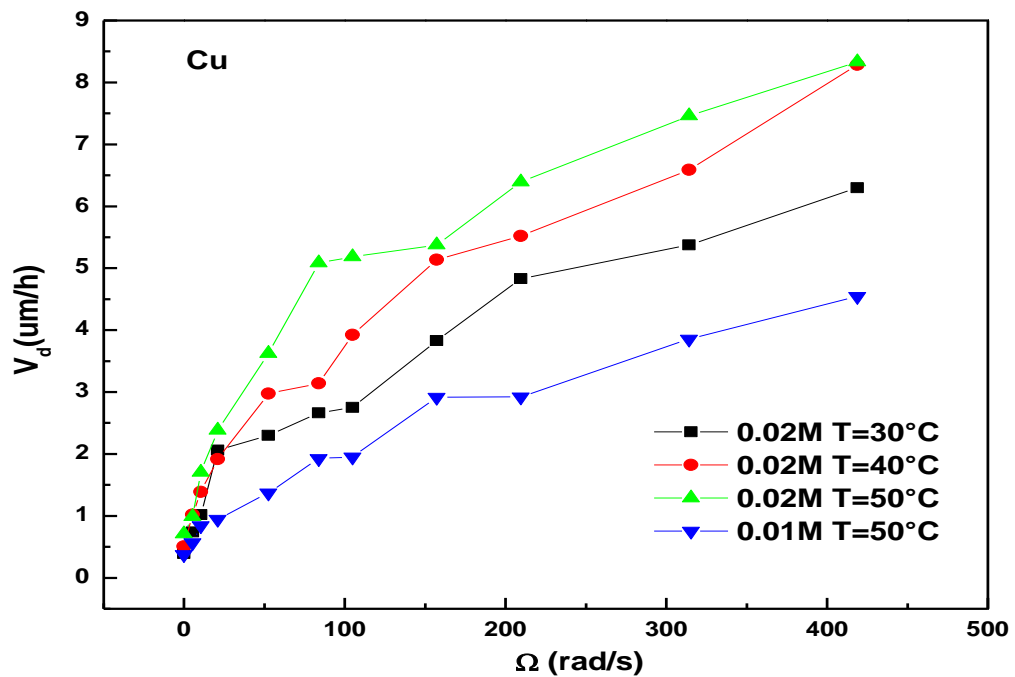


Figure V. 8 : Variations de  $V_d$  de Cu en fonction de la vitesse angulaire ( $\Omega$ ), de la température (T) et de la concentration (C)

L'ensemble des vitesses de dépôt calculé est présenté sur la Figure V. 8. Le Tableau V.5 donne les calculs correspondants des vitesses de dépôt pour les différents paramètres.



Tableau V.5 : Tableau récapitulatif de tous les calculs relatifs aux vitesses de dépôt du cuivre

|   | $\Omega$ (rad/s) | 0          | 5.23   | 10.47     | 20.94          | 52.35  | 83.77  | 104.71 | 157.07 | 209.43 | 314.15 | 418.87 |
|---|------------------|------------|--------|-----------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>C = 0.02M</b><br><br>$(V_d(T))_{\Omega,C}$ | $V_d 30^\circ$   | 0,3932     | 0,7392 | 1,0217    | 2,0617         | 2,3015 | 2,6637 | 2,7524 | 3,8314 | 4,8323 | 5,3766 | 6,2970 |
|   | $V_d 40^\circ$   | 0,5036     | 1,0207 | 1,3889    | 1,9156         | 2,9756 | 3,1382 | 3,9217 | 5,1344 | 5,522  | 6,5876 | 8,2829 |
|   | $V_d 50^\circ$   | 0,7070     | 0,9884 | 1,7018    | 2,3843         | 3,6201 | 5,0860 | 5,1829 | 5,3766 | 6,3938 | 7,4595 | 8,3314 |
|   | slope            | 0,015      | 0,012  | 0,034     | 0,016          | 0,065  | 0,121  | 0,121  | 0,077  | 0,0780 | 0,104  | 0,101  |
|   | Intercept        | -0,093     | 0,417  | 0,010     | 1,475          | 0,328  | -1,215 | -0,908 | 1,690  | 2,459  | 2,308  | 3,568  |
|   | R <sup>2</sup>   | 0,943      | 0,308  | 0,995     | -0,095         | 0,999  | 0,780  | 0,999  | 0,728  | 0,990  | 0,982  | 0,535  |
| <b>T=50°C</b><br><br>$(V_d(C))_{\Omega,T}$    | $V_d 0.01M$      | 0,378      | 0,5677 | 0,8452    | 0,9468         | 1,3710 | 1,9273 | 1,9551 | 2,9165 | 2,9218 | 3,8537 | 4,5455 |
|   | $V_d 0.02M$      | 0,707      | 0,9884 | 1,7018    | 2,3843         | 3,6201 | 5,0860 | 5,1829 | 5,3766 | 6,3938 | 7,4595 | 8,3314 |
|   | slope            | 32,84      | 42,07  | 85,663    | 143,75         | 224,91 | 315,87 | 322,78 | 246,01 | 347,20 | 360,58 | 378,58 |
|   | Intercept        | 0,050      | 0,147  | -0,011    | -0,490         | -0,878 | -1,231 | -1,272 | 0,4564 | -0,550 | 0,2479 | 0,7596 |
| $(V_d(\Omega))_{T,C}$                         | C=0.02M          |            | slope  | Intercept | R <sup>2</sup> |        |        |        |        |        |        |        |
|   |                  | T=30°<br>C | 0.0135 | 1.2412    | 0.9161         |        |        |        |        |        |        |        |
|   |                  | T=40°<br>C | 0.0174 | 1.4929    | 0.9373         |        |        |        |        |        |        |        |
|   | T=50°<br>C       | 0.0174     | 2.1146 | 0.8385    |                |        |        |        |        |        |        |        |
|   | C=0.01M          | T=50°<br>C | 0,0097 | 0,7980    | 0,9508         |        |        |        |        |        |        |        |

Après une longue série de calculs pour sélectionner la vitesse de dépôt appropriée à la simulation par l'utilisation des données du **Tableau V.5**, nous avons choisi le point de référence (de température-concentration-vitesse angulaire) de 2,7524 ce qui nous permet d'exploiter l'équation (**Eq V.6**) pour le modèle théorique suivant :

$$V_{\text{Cu}} = 2,7524 + 0,0135 * (\Omega - 104.71) + 0,101 * (T - 30) + 343,52 * (C - 0,02)$$

Avec :

$$V_{\text{d ref}} (C = 0.02M, \quad T = 30^{\circ}\text{C}, \quad \Omega = 104.71)$$

Les vitesses calculés à l'aide de l'équation (**Eq V.6**) sont comparées aux valeurs expérimentales du **Tableau V. 6** ci-après.

Tableau V. 6 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle

|                                      | $\Omega(\text{rad/s})$  | 0      | 5.23   | 10.47  | 20.94  | 52.35  | 83.77  | 104.71 | 157.07  | 209.43 | 314.15 | 418.87  |
|--------------------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|
| <b>C=0.02M</b><br>$(V_d)_{\Omega,C}$ | $V_d 30^\circ$<br>exp   | 0,3932 | 0,7392 | 1,0217 | 2,0617 | 2,3015 | 2,6637 | 2,7524 | 3,8314  | 4,8323 | 5,3766 | 6,2970  |
|                                      | $V_d 30^\circ$<br>model | /      | /      | /      | /      | /      | /      | 2,7524 | 3,4592  | 4,1256 | 5,5798 | 6,9935  |
|                                      | $V_d 40^\circ$<br>exp   | 0,5036 | 1,0207 | 1,3889 | 1,9156 | 2,9756 | 3,1382 | 3,9217 | 5,1344  | 5,522  | 6,5876 | 8,2829  |
|                                      | $V_d 40^\circ$<br>model | /      | /      | /      | /      | /      | /      | 3,7624 | 4,4692  | 5,1764 | 6,5898 | 8,0035  |
|                                      | $V_d 50^\circ$<br>exp   | 0,7070 | 0,9884 | 1,7018 | 2,3843 | 3,6201 | 5,0860 | 5,1829 | 5,3766  | 6,3938 | 7,4595 | 8,3314  |
|                                      | $V_d 50^\circ$<br>model | /      | /      | /      | /      | /      | /      | 4,7724 | 5,4792  | 6,1861 | 7,5998 | 9,0135  |
| <b>T=50°C</b><br>$(V_d)_{\Omega,T}$  | $V_d 0.01M$<br>exp      | 0,378  | 0,5677 | 0,8452 | 0,9468 | 1,3710 | 1,9273 | 1,9551 | 2,9165  | 2,9218 | 3,8537 | 4,5455  |
|                                      | $V_d 0.01M$<br>model    | /      | /      | /      | /      | /      | /      | 1,3372 | 2,0440  | 2,7509 | 4,1646 | 5,5783  |
|                                      | $V_d 0.02M$<br>exp      | 0,707  | 0,9884 | 1,7018 | 2,3843 | 3,6201 | 5,0860 | 5,1829 | 5,3766  | 6,3938 | 7,4595 | 8,3314  |
|                                      | $V_d 0.02M$<br>model    | /      | /      | /      | /      | /      | /      | 4,7724 | 5,47926 | 6,1861 | 7,5998 | 9,0135  |
| <b>C=0.01M</b><br>$(V_d)_{\Omega,C}$ | $V_d 50^\circ$<br>exp   | 0.3780 | 0.5677 | 0.8452 | 0.9468 | 1.3710 | 1.9273 | 1.9551 | 2.9165  | 2.9218 | 3.8537 | 4.54455 |
|                                      | $V_d 50^\circ$<br>model | /      | /      | /      | /      | /      | /      | 1.3372 | 2,0440  | 2,7509 | 4,1646 | 5,5783  |
| <b>C=0.02M</b><br>$(V_d)_{\Omega,C}$ | $V_d 50^\circ$<br>exp   | 0,7070 | 0,9884 | 1,7018 | 2,3843 | 3,6201 | 5,0860 | 5,1829 | 5,3766  | 6,3938 | 7,4595 | 8,3314  |
|                                      | $V_d 50^\circ$<br>model | /      | /      | /      | /      | /      | /      | 4,7724 | 5,4792  | 6,1861 | 7,5998 | 9,0135  |

Pour une meilleure comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux, les données du tableau 6 ont été transposées sous forme de courbes reportées sur la **Figure V. 9**.

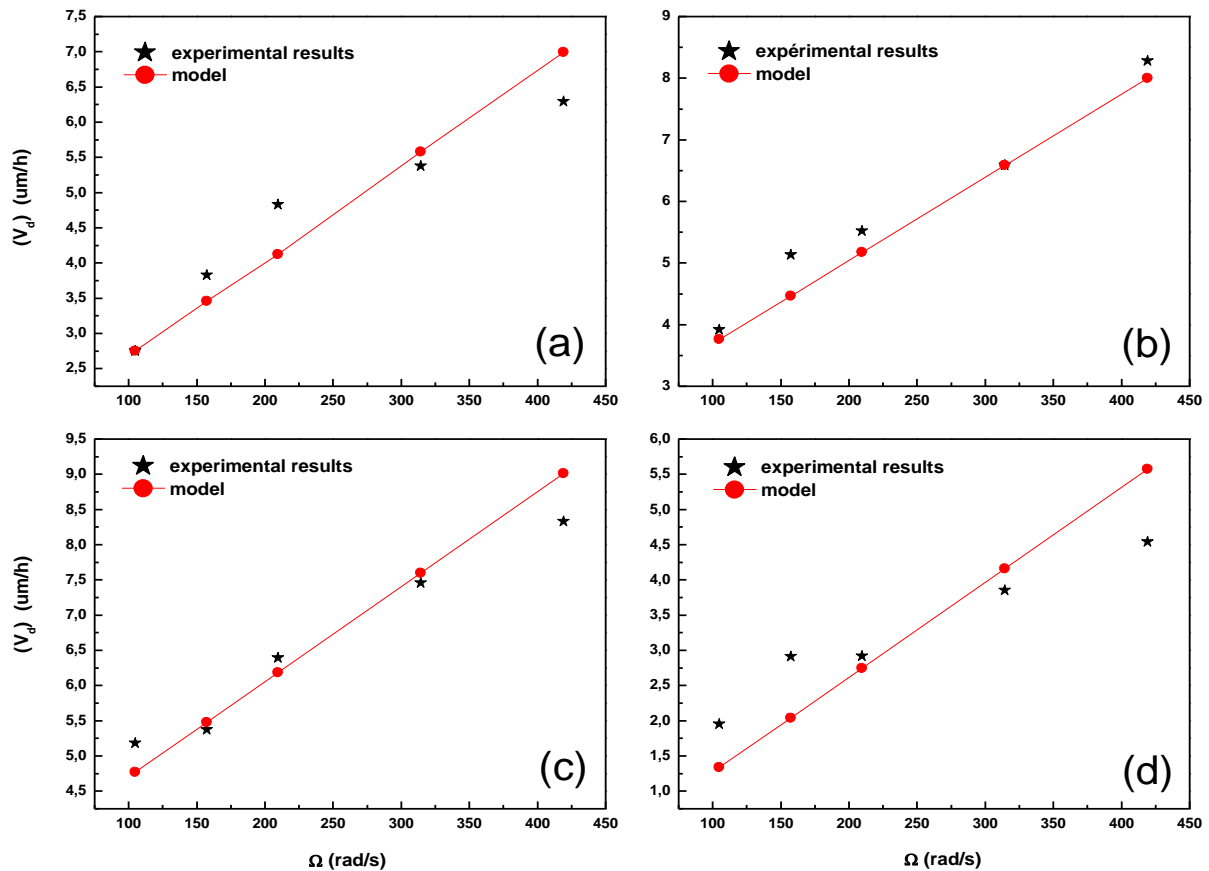


Figure V.9 : Courbes de résultats expérimentaux et le modèle obtenues à : (a)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02$  M,  $T=30^\circ\text{C}$ , (b)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02$  M,  $T=40^\circ\text{C}$ , (c)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02$  M,  $T=50^\circ\text{C}$ , (d)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$  M,  $T=50^\circ\text{C}$

Nous constatons que les valeurs de vitesse de dépôt calculées à l'aide du modèle sont en bon accord avec les valeurs expérimentales avec une légère disparité entre l'ensemble de données. Ces disparités peuvent s'expliquer par des erreurs effectuées lors des manipulations au laboratoire. Ces résultats approuvent la validité de notre modèle pour la vitesse de déposition du cuivre.

➤ **Cu<sub>2</sub>O :**

De la même manière que précédemment, les vitesses de dépôt, figurant sur les représentations graphiques et numériques de la **Figure V.10** et le **Tableau V.7**, ont montré une croissance de ces dernières en fonction des trois paramètres ( $T$ ,  $C$  et  $\Omega$ ) avec la valeur

maximale de la vitesse angulaire de  $\Omega = 104,47 \text{ rad.s}^{-1}$  (soit  $1000 \text{ rpm.min}^{-1}$ ) pour la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

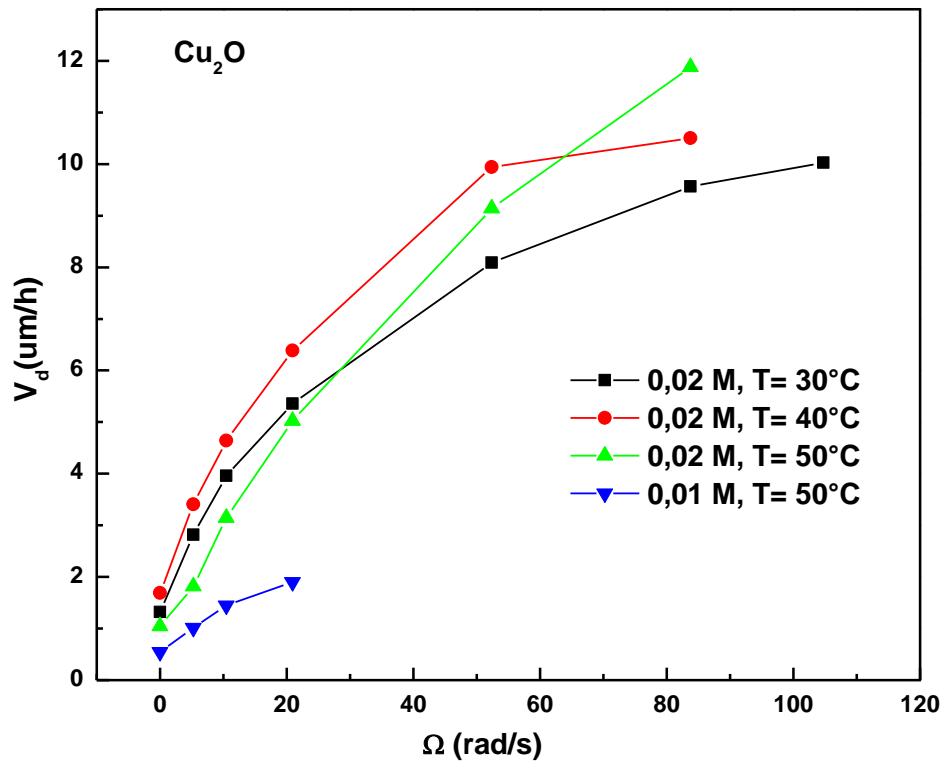


Figure V. 10 : Variation de  $V_d$  de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en fonction de la vitesse angulaire ( $\Omega$ ), de la température (T) et de la concentration (C)

Tableau V. 7 : Tableau récapitulatif des calculs de vitesse

|                                      | $\Omega(\text{rad/s})$ | 0             | 5.23    | 10.47     | 20.94          | 52.35  | 83.77   | 104.71 |
|--------------------------------------|------------------------|---------------|---------|-----------|----------------|--------|---------|--------|
| <b>C=0.02M</b><br>$(V_d)_{\Omega,C}$ | $V_d 30^\circ$         | 1,3210        | 2,8150  | 3,9614    | 5,3610         | 8,0882 | 9,5646  | 0,0288 |
|                                      | $V_d 40^\circ$         | 1,6882        | 3,4096  | 4,6396    | 6,3891         | 9,9399 | 10,5028 | /      |
|                                      | $V_d 50^\circ$         | 1,0463        | 1,8196  | 3,1414    | 5,0213         | 9,1399 | 11,8805 | /      |
|                                      | slope                  | -0,0115       | -0,0492 | -0,0402   | -0,0159        | 0,0541 | 0,1176  | /      |
|                                      | Intercept              | 1,8245        | 4,6460  | 5,5176    | 6,2204         | 6,8779 | 5,9294  | /      |
|                                      | R <sup>2</sup>         | 0,7126        | 0,2478  | 0,4245    | 0,9009         | 0,3429 | 0,9807  | /      |
| <b>T=50°C</b><br>$(V_d)_{\Omega,T}$  | $V_d 0.01M$            | 0,5490        | 1,0142  | 1,4458    | 1,9040         | /      | /       | /      |
|                                      | $V_d 0.02M$            | 1,0463        | 1,8196  | 3,1414    | 5,0213         | 9,1399 | 11,8805 | /      |
|                                      | slope                  | 49,7240       | 80,5360 | 169,5670  | 311,7270       | /      | /       | /      |
|                                      | Intercept              | 0,0518        | 0,2088  | -0,2498   | -1,2132        | /      | /       | /      |
| $(V_d)_{T,C}$                        | <b>C=0.02M</b>         |               | slope   | Intercept | R <sup>2</sup> |        |         |        |
|                                      |                        | <b>T=30°C</b> | 0,0788  | 2,7499    | 0,9020         |        |         |        |
|                                      |                        | <b>T=40°C</b> | 0,1021  | 3,1533    | 0,8586         |        |         |        |
|                                      |                        | <b>T=50°C</b> | 0,1303  | 1,5884    | 0,9738         |        |         |        |
|                                      | <b>C=0.01M</b>         | <b>T=50°C</b> | 0,0638  | 0,6432    | 0,9498         |        |         |        |

Le point de référence choisi pour ce modèle (température-concentration-vitesse angulaire) est 2,8150 et l'équation (Eq V.6) s'écrit:

$$V_{Cu} = 2,8150 + 0,0909 * (\Omega - 5,23) + 0,0508 * (T - 30) + 240,6470 * (C - 0,02)$$

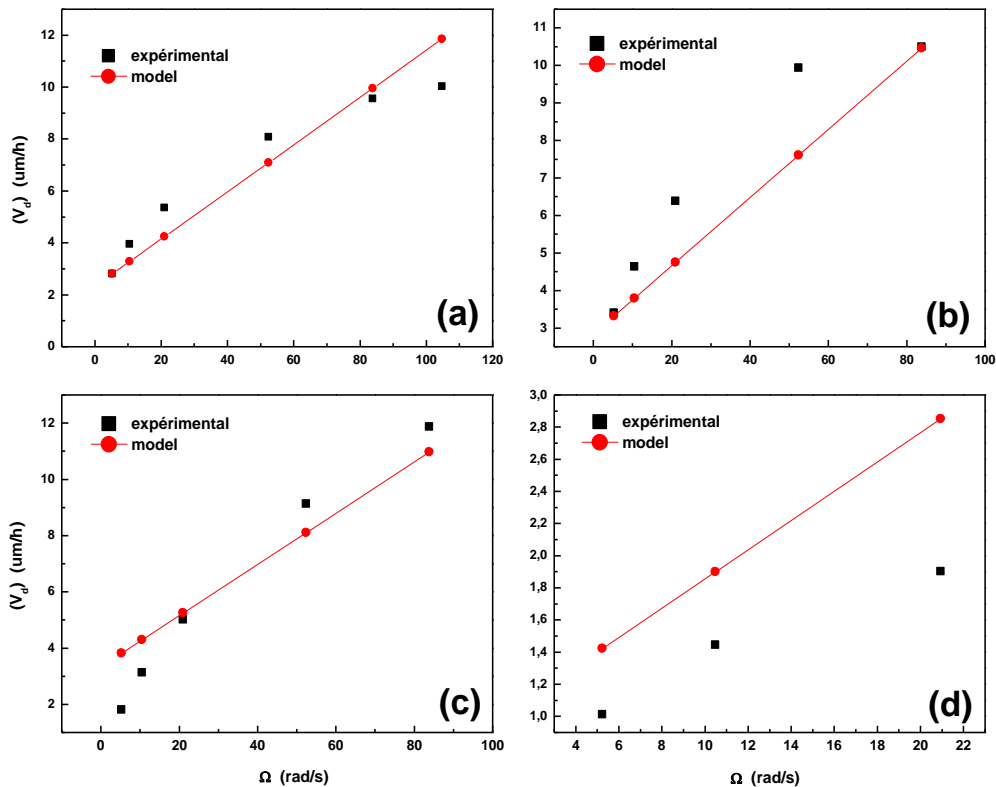
Avec :

$$V_{d\text{ref}} (C = 0.02M, \quad T = 30^\circ\text{C}, \quad \Omega = 5.23 \text{ rad/s})$$

Les vitesses de dépôts des résultats expérimentaux et celles du modèle sont présentées dans le **Tableau V. 8** suivi des représentations graphiques correspondantes (**Figure V. 11**)

Tableau V. 8 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle

|  | $\Omega$ (rad/s)            | <b>0</b> | <b>5.23</b> | <b>10.47</b> | <b>20.94</b> | <b>52.35</b> | <b>83.77</b> | <b>104.71</b> |
|--|-----------------------------|----------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| <b>C=0.02M</b><br><br>$(V_d)_{\Omega,C}$ | $V_d$ 30°<br><i>exp</i>     | 1,3210   | 2,8150      | 3,9614       | 5,3610       | 8,0882       | 9,5646       | 10,0288       |
|  | $V_d$ 30°<br><b>model</b>   | /        | 2,8150      | 3,2913       | 4,2430       | 7,0982       | 9,9542       | 11,8577       |
|  | $V_d$ 40°<br><i>exp</i>     | 1,6882   | 3,4096      | 4,6396       | 6,3891       | 9,9399       | 10,5028      | /             |
|  | $V_d$ 40°<br><b>model</b>   | /        | 3,3230      | 3,7993       | 4,7510       | 7,6062       | 10,4622      | /             |
|  | $V_d$ 50°<br><i>exp</i>     | 1,0463   | 1,8196      | 3,1414       | 5,0213       | 9,1399       | 11,8805      | /             |
|  | $V_d$ 50°<br><b>model</b>   | /        | 3,8310      | 4,3073       | 5,2590       | 8,1142       | 10,9702      | /             |
| <b>T=50°C</b><br><br>$(V_d)_{\Omega,T}$  | $V_d$ 0.01M<br><i>exp</i>   | 0,5490   | 1,0142      | 1,4458       | 1,9040       | /            | /            | /             |
|  | $V_d$ 0.01M<br><b>model</b> | /        | 1,4245      | 1,9008       | 2,8525       |              |              |               |
|  | $V_d$ 0.02M<br><i>exp</i>   | 1,0463   | 1,8196      | 3,1414       | 5,0213       | 9,1399       | 11,8805      | /             |
|  | $V_d$ 0.02M<br><b>model</b> | /        | 3,8310      | 4,3073       | 5,2590       | 8,1142       | 10,9702      | /             |
| <b>C=0.01M</b><br>$(V_d)_{\Omega,C}$     | $V_d$ 50°<br><i>exp</i>     | 0,5490   | 1,0142      | 1,4458       | 1,9040       | /            | /            | /             |
|  | $V_d$ 50°<br><b>model</b>   | /        | 1,4245      | 1,9008       | 2,8525       | /            | /            | /             |
| <b>C=0.02M</b><br>$(V_d)_{\Omega,C}$     | $V_d$ 50°<br><i>exp</i>     | 1,0463   | 1,8196      | 3,1414       | 5,0213       | 9,1399       | 11,8805      | /             |
|  | $V_d$ 50°<br><b>model</b>   | /        | 3,8310      | 4,3073       | 5,2590       | 8,1142       | 10,9702      | /             |



**Figure V. 11 :** Courbes de résultats expérimentaux et le modèle obtenus à : (a)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $T=30^\circ\text{C}$ , (b)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ , (c)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \text{ M}$ ,  $T=50^\circ\text{C}$ , (d)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ ,  $T=50^\circ\text{C}$

Bien que de telles différences puissent paraître et cela est dû probablement de manipulations qui peuvent induire de fortes disparités au niveau des calculs de vitesses de déposition mais en général on peut dire que le modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux dans le cas de formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

➤ **CuO:**

Conformément aux résultats précédents, le  $\text{CuO}$  ne se forme qu'à  $T$  et  $C$  maintenus à  $50^\circ\text{C}$  et  $0,02 \text{ M}$  respectivement, dans ce cas nous allons suivre la variation de la vitesse de déposition en fonction de la vitesse angulaire.

La **Figure V. 12** associée au **Tableau V. 9** représentent la variation de la vitesse de déposition en fonction de la vitesse angulaire lors de la formation de  $\text{CuO}$ .



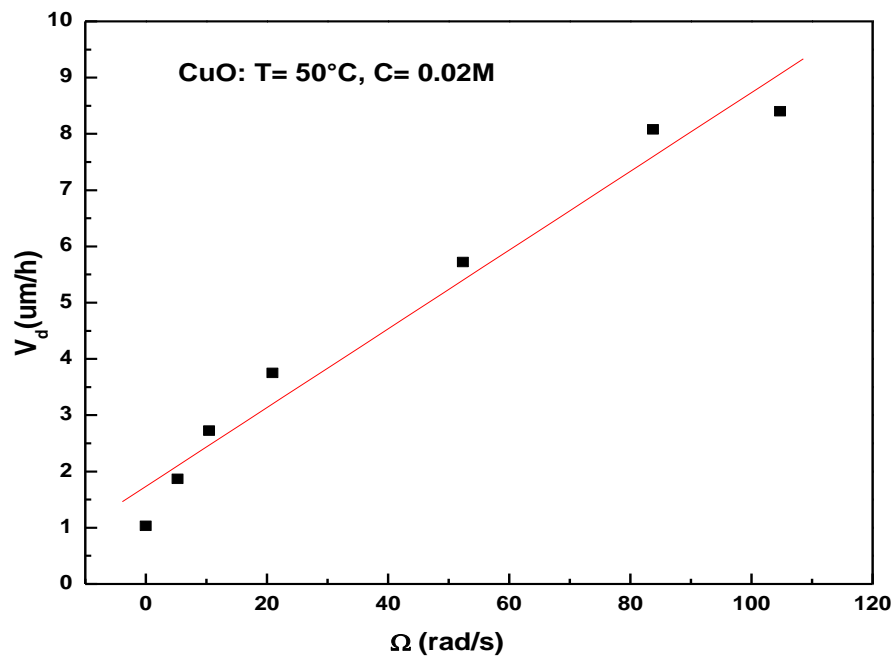


Figure V. 12 : Variation de  $V_d$  de CuO en fonction de la vitesse angulaire ( $\Omega$ )

Tableau V. 9 : Tableau récapitulatif des calculs de vitesse

| $(V_d)_{r,c}$ | $\Omega$ (rad/s) | 0 | 5.23   | 10.47     | 20.94  | 52.35  | 83.77  | 104.71 |
|---------------|------------------|---|--------|-----------|--------|--------|--------|--------|
|               | $V_d$ 50°        |   | 1,0297 | 1,8643    | 2,7264 | 3,7510 | 5,7192 | 8,0763 |
| C=0.02M       |                  |   | slope  | Intercept | $R^2$  |        |        |        |
|               | T=50°C           |   | 0,0700 | 1,7341    | 0,9836 |        |        |        |

Le point de référence choisis pour ce modèle (vitesse angulaire) est le 2,7264 et l'équation **Eq V.6** s'écrit :

$$V_{CuO} = 2,7264 + 0,07001 * (\Omega - 10,47)$$

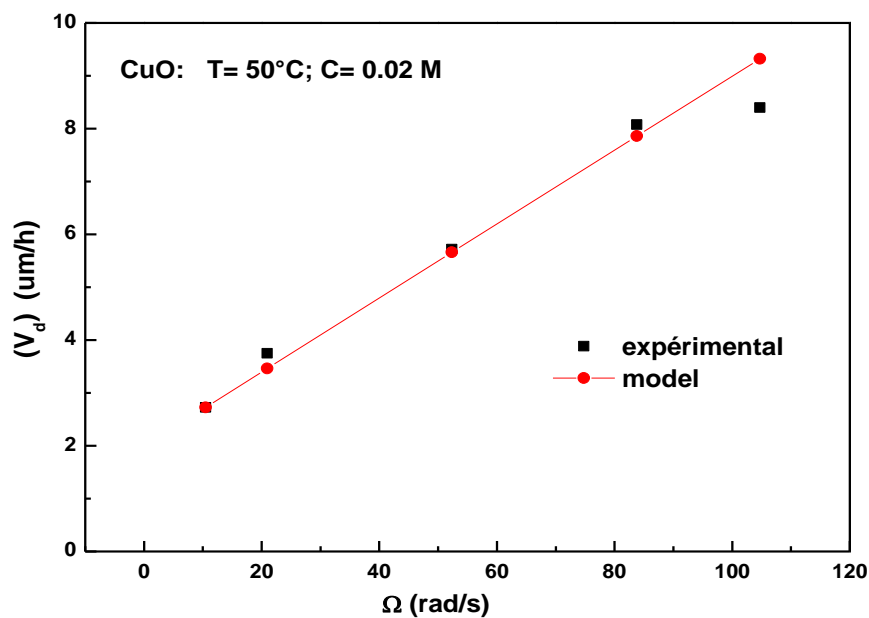
Avec :

$$V_{dref} (C = cste, T = cste, \Omega = 10.47 \text{ rad.s}^{-1})$$

Les vitesses de dépôts des résultats expérimentaux et celles du modèle sont regroupées dans le **Tableau V. 10** suivi des représentations graphiques correspondantes (**Figure V. 13**).

**Tableau V. 10** : Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle

|         | $\Omega$ (rad/s)    | 0      | 5.23   | 10.47  | 20.94  | 52.35  | 83.77  | 104.71 |
|---------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C=0.02M | $V_d$ 50°<br>exp    | 1,0297 | 1,8643 | 2,7264 | 3,7510 | 5,7192 | 8,0763 | 8,4000 |
|         | $V_d$ 50°<br>modèle | /      | /      | 2,7264 | 3,4594 | 5,6584 | 7,8581 | 9,3241 |



**Figure V. 13** : Courbe de résultats expérimentaux et le modèle obtenus à :  $[Cu^{2+}] = 0,02$  M,  $T=50^\circ C$

Les estimations de la vitesse de déposition, calculées par le modèle établi, convergent vers les résultats expérimentaux ce qui confirme la validité du modèle proposé.

## **Conclusion :**

La concordance entre les résultats des vitesses de dépositions calculées par la loi de Faraday (appliqués aux résultats expérimentaux) et les calculs de la simulation sont en bon accord.

### **V.3. Vélocimétrie par images de particules (PIV) :**

La technique de vélocimétrie par images de particules (PIV) est considérée comme une méthode efficace pour mesurer les champs d'écoulement d'un fluide. Elle combine les techniques modernes de laser, optique et électronique ainsi que la technique de traitement de l'information. La PIV permet d'effectuer non seulement des mesures quantitatives mais aussi des représentations qualitatives, et elle est pratique pour obtenir les caractéristiques complètes de l'écoulement dans une région donnée [11].

Etant donné que la technique de PIV détermine le champ de vitesse en mesurant le déplacement des particules traceuses, la sélection appropriée de ces particules est cruciale. Du point de vue de la sécurité, les particules doivent également être non toxiques, inoffensives, non corrosives et non contaminées [12].

Les données PIV brutes issues de la procédure de corrélation contiennent un certain nombre de vecteurs parasites. Ces vecteurs parasites dépendent de plusieurs paramètres de la procédure d'enregistrement tels que la concentration de particules, le contraste de l'image, la qualité de la lentille de caméra, la perte de particules dans le plan et hors du plan... [13].

La **Figure V. 14** présente la distribution des champs de vitesse instantanés de notre fluide (solution d'étude et particules traceuses) s'écoulant vers l'électrode à disque tournant durant la PIV à des différentes vitesses de rotation à savoir 0 (a), 1000 (b), 4000 (c) rpm. Durant l'électrodeposition et à une vitesse de rotation nulle, les particules de  $\text{Cu}^{2+}$  sont libérées à l'intérieur de la cellule dans toutes les directions et sous l'influence de transfert de masse, ce qui modifie considérablement le champ de vitesse sous la forme de zones de faible vitesse autour de l'électrode tournante. En appliquant des vitesses de rotation sur l'électrode tournant lors du PIV (1000 et 4000 rpm), les particules pénètrent rapidement dans la zone de rotation. Les vecteurs dirigés diagonalement contre la zone de la RDE révèlent la présence d'un flux de recirculation près des parois de la cellule électrochimique. Ainsi, les vecteurs de vitesse ascendants et descendants sont liés généralement à la force de cisaillement et à la force normale à l'intérieur du fluide. Nous avons observé une boucle d'écoulement primaire dans le sens des aiguilles d'une montre sur les champs de vitesse et que la taille de l'espace de mélange et l'amplitude de la vitesse sur la figure (b) sont plus petites que celles de la figure (c). Ce résultat

a été interprété selon Y. Hu et al par le fait que lorsque la vitesse de rotation augmente, la zone de mélange s'élargie et inclut la zone au voisinage des parois. Ces résultats indiquent qu'une vitesse de rotation plus élevée peut non seulement augmenter la vitesse d'écoulement, mais aussi élargir la zone de mélange de manière efficace [14, 15].

Bien que cette étude ne soit pas encore terminée, ces résultats préliminaires donnent un bon aperçu sur la technique de PIV en présence de l'électrode à disque tournant et sont très prometteurs pour comprendre les phénomènes de transfert d'un fluide en mouvement circulaire.

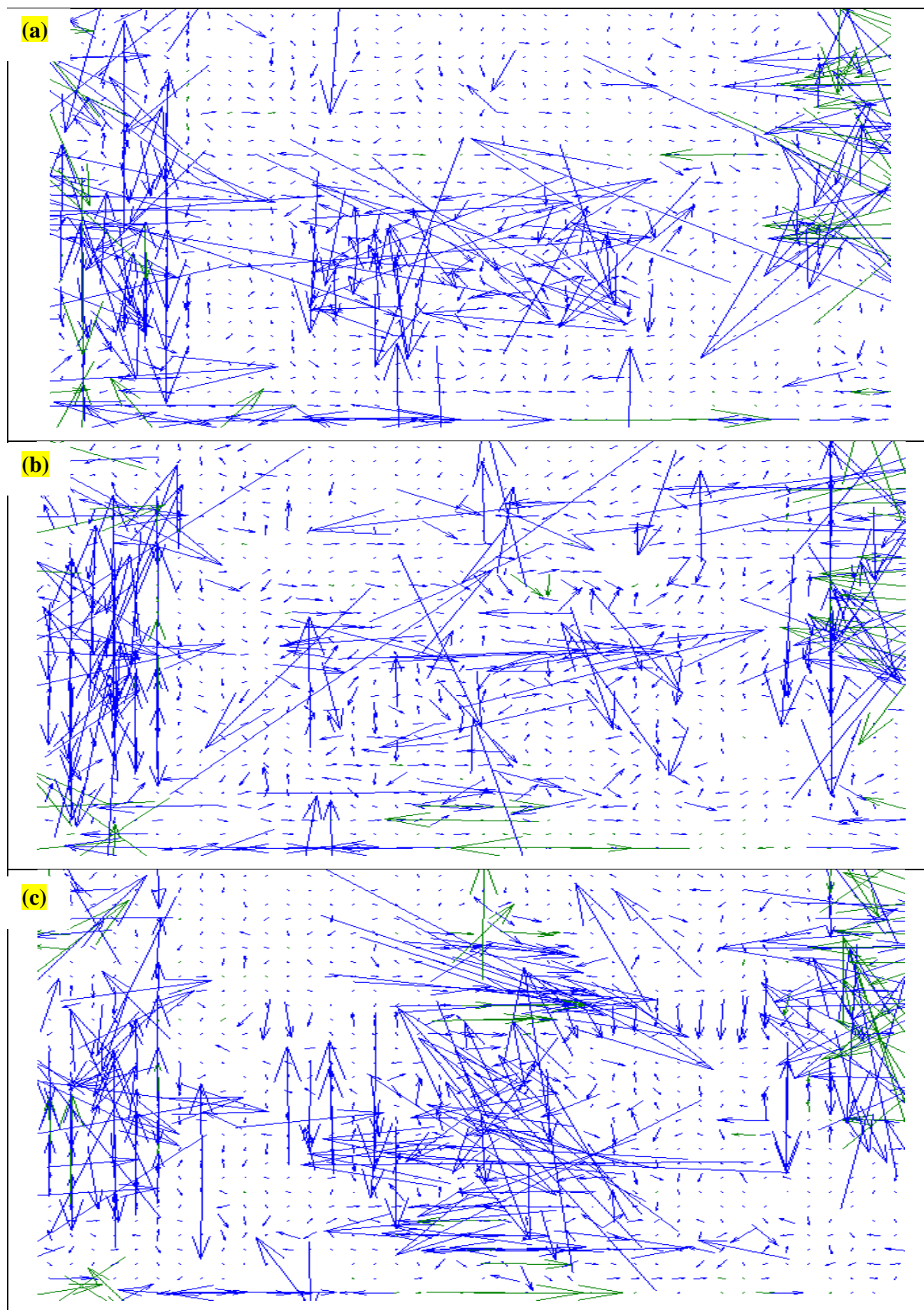


Figure V. 14 : Champs de vitesse obtenus par l'acquisition expérimentale à des vitesses de 0, 1000, 4000 rpm.min<sup>-1</sup>

**Références bibliographiques:**

- [1]: J. Bernard, M. Chatenet, F. Dalard « **Understanding aluminum behaviour in aqueous alkaline solution using coupled techniques Part I. Rotating ring-disk study** » *Electrochimica Acta* 52 (2006) 86–93
- [2]: L. A. Azpeitia, C. A. Gervasia, A. E. Bolzan " **Electrochemical Aspects of Tin Electrodeposition on Copper in Acid Solutions**" *Electrochimica Acta* 298 (2019) 400-412
- [3]: V. Levich, " **Physicochemical hydrodynamics**" Prentice Hall. Englewoods Cliffs (1962)
- [4]: C. M. Mohr, Jr, J. Newman « **mass transfer to a rotating disk in transition flow** », *Journal of the Electrochemical Society*, 4145, 1975
- [5]: M. Prokop, R. Kodym, T. Bystron, M. Paidar, K. Bouzek " **A rotating rod electrode disk as an alternative to the rotating disk electrode for medium-temperature electrolytes, Part I: The effect of the absence of cylindrical insulation**" *Electrochimica Acta* 245 (2017) 634–642
- [6]: R. Kobayashi, Review: « **Laminar-to-Turbulent Transition of Three-Dimensional Boundary Layers on Rotating Bodies** » *Journal of Fluids Engineering*, 116-201, 1994.
- [7]: O.N. Sara, F. İçer, S. Yapici, B. Sahin « **Effect of suspended CuO nanoparticles on mass transfer to a rotating disc electrode** » *Experimental Thermal and Fluid Science* 35 (2011) 558–564
- [8]: J. Hereijgers, J. Schalck, T. Breugelmans « **Mass transfer and hydrodynamic characterization of structured 3D electrodes for electrochemistry** » *Chemical Engineering Journal* 384, 2020, 123283
- [9]: H. Xiao, H. He, X. Ren, P. Zeng, F. Wang " **Numerical modeling and experimental verification of copper electrodeposition for through silicon via (TSV) with additives**" *Microelectronic Engineering* 170 (2017) 54–58
- [10]: Y. Wang, X. Deng, X. Ren, X. Li, F. Wang, W. Zhu " **Parameters determination for modelling of copper electrodeposition in through-silicon-via with additives**" *Microelectronic Engineering* 196 (2018) 25–31]

[11]: Y. Hu, J. Wu, S. Poncin, Z.g Cao, Z. Li, H. Z. Li “**Flow field investigation of high solid anaerobic digestion by Particle Image Velocimetry (PIV)**” Science of the Total Environment 626 (2018) 592–602

[12]: Fang Chen, Hong Liu “**Particle image velocimetry for combustion measurements: Applications and developments**” Chinese Journal of Aeronautics, (2018), 31(7): 1407–1427

[13]: J.M. Foucaut, J. Carlier, M. Stanislas “**Post-processing of PIV records to allow derivative computation**” chez Proceeding of the 10th International Symposium on application of laser techniques to Fluid Mechanics, Lisbon, Portugal, 2000

[14]: Y. Hu, J. Wu, S. Poncin , Z. Cao, Z. Li, H. Z. Li " **Flow field investigation of high solid anaerobic digestion by Particle Image Velocimetry (PIV)**" Science of the Total Environment 626 (2018) 592–602,

[15]: M. Barthès, G. Mazue, D. Bonnet, R. Viennet, J-Y Hihn, Y. Bailly “**Characterization of the activity of ultrasound emitted in a perpendicular liquid flow using Particle Image Velocimetry (PIV) and electrochemical mass transfer measurements** » Ultrasonics 59 (2015) 72–78

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 for the central text.

*Conclusion et perspectives*



## **Conclusion & Perspectives**

Le cuivre et ses oxydes ont déjà fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature, mais la nécessité de disposer d'une connaissance détaillée des électrolytes et des films électrodéposés ont mis en évidence le besoin d'une étude systématique.

Ce travail porte sur les dépôts de cuivre et de ses oxydes obtenus par électrodéposition en couche minces sur un substrat d'aluminium, travail à notre connaissance qui n'a jamais été entrepris. Après une introduction à l'électrodéposition, ce travail s'est d'abord attaché à une description complète du comportement électrochimique de notre système dans différents électrolytes utilisés (aqueux, LI et DES) pour des électrodes planes, ainsi que pour des électrodes à disque tournant conduisant aux calculs des coefficients de diffusion par le biais de différentes lois. La détermination et le calcul de vitesse de dépôts suivis d'un modèle adapté ont ainsi été effectués. Les dépôts obtenus ont également fait l'objet d'une caractérisation détaillée, portant sur leur morphologie, leur comportement électrochimique ainsi que leurs structures cristallines. L'originalité de ce travail porte sur plusieurs points qui, à notre connaissance, ont été observés pour la première fois : le premier concerne la déposition simultanée de trois corps différents avec le même balayage voltampérométrique (Cu, le CuO et le Cu<sub>2</sub>O), le deuxième concerne l'utilisation de l'aluminium comme substrat pour ces dépôts, sachant que celui-ci est rarement utilisé dans les dépositions au vu la valeur très négative de son potentiel standard, ce qui fait de lui un matériau à comportement passif difficile pour les dépôts en surface. Le dernier point porte sur l'utilisation des liquides ioniques et les DES comme électrolyte de l'électrodéposition du cuivre et de ses oxydes.

La première partie de ce travail est consacrée à l'optimisation des conditions expérimentales du dépôt de cuivre et de ses oxydes sur l'aluminium par voie électrochimique à partir d'un milieu aqueux à base d'acétate de cuivre comme source d'ions de cuivre en solution. Dans cette optique, nous avons au préalable exploré l'effet de certains paramètres influençant la formation de nos dépôts comme :

- La concentration qui a un effet probant sur la qualité des dépôts obtenus : A faible concentration en ions cuivre, nous déposons uniquement l'oxyde de cuivre (Cu<sub>2</sub>O)

et le cuivre métallique. Aux concentrations relativement plus élevées il y a un dépôt de deux types d'oxydes ( $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ ) suivi d'un dépôt de cuivre métallique.

- Nous avons pu voir l'existence d'une limite de la température sur la formation des dépôts d'oxydes de cuivre et du cuivre métallique, il y'a un seuil où les dépôts deviennent friables en raison d'un fort dégagement d'hydrogène.
- Le pH influe néanmoins sur la déposition : 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 qu' aux pH supérieures ou inférieures à cette valeur, seul le dépôt du cuivre métallique semble être favorisé.
- La vitesse de balayage a un effet direct sur la formation des dépôts dans la mesure où la diminution ou l'augmentation de la vitesse de balayage n'offre pas suffisamment du temps pour la formation séparés des éléments formés.

Une fois les conditions de travail fixées, un mécanisme de réduction du cuivre et de ses oxydes a été proposé. Par la suite, le coefficient de diffusion des ions cuivre en milieu aqueux a été déterminé en utilisant la loi de Cottrell et la loi de Sand. Nous avons constaté que les valeurs sont très proches comparativement aux valeurs données dans la littérature pour les solutions aqueuses (ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ )

Le second volet de ce travail, porte sur l'électrodéposition de cuivre et de ses oxydes dans les liquides ioniques et les Deep Eutectic Solvents ce qui nous a permis de voir que :

- Le comportement électrochimique des ions cuivre sur un substrat d'aluminium dans les liquides ioniques ( $[\text{Pyrro}][\text{CH}_3\text{COO}]$  et  $[\text{Pyrro}][\text{HSO}_4]$ ) montre (notamment dans le  $[\text{Pyrro}][\text{HSO}_4]$ ) des dépôts de cuivre uniformes et homogènes sur la totalité de la surface du substrat. La calcination de ces dépôts nous permet d'obtenir un oxyde de cuivre pur. Les différentes techniques spectroscopiques indiquent une transformation complète du cuivre en oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ).
- Durant l'électrodéposition des ions de cuivre dans les DES à base de Lithium ( $\text{LiTFSI/NMA}$  ou  $\text{LiNO}_3/\text{NMA}$ ), différentes vagues de réduction enregistrées indiquent que le processus de deposition se déroule en deux étapes et le système décrit la cinétique de reduction comme  $\text{Cu (II)}-\text{Cu (I)}-\text{Cu (0)}$ . Aussi, nous avons

montré la formation d'un oxyde de cuivre intermédiaire soluble aux potentiels plus cathodiques.

- Tout les films élaborés ont été caractérisés par des techniques électrochimiques, MEB, EDX et DRX.

Enfin, dans la dernière partie, nous avons d'abord travaillé avec des électrodes à disque tournant en régime laminaire conforté par le calcul du nombre de Reynolds. Par la suite nous avons réalisé de nombreuses expériences et nous avons modifié différents paramètres pour qu'on puisse parvenir à déterminer le coefficient de diffusion par le biais de la loi de Levich. Nous avons constaté que ces valeurs de coefficient de diffusion sont compatibles avec celles précédemment déterminées par la loi de Cottrell et de Sand. Cela est dû au fait que le courant est régié par la diffusion. Nous avons calculé les vitesses de dépôt en appliquant un modèle approprié et nous avons constaté que les résultats calculées par la loi de Faraday et le modèle sont en bon accord.

Les résultats obtenus restent cependant très qualitatifs malgré le grand nombre de paramètres modifiés au cours des manipulations.

A l'issue de ce travail, de nombreuses questions restent à élucider, d'où plusieurs perspectives sont recommandées pour approfondir davantage cette recherche :

- ❖ Il est souhaitable d'estimer le pourcentage des différents composés obtenus ( $\text{CuO}_2$ ,  $\text{CuO}$ , et  $\text{Cu}$ ) lors de la réaction de l'électrodéposition.
- ❖ Il est souhaitable d'étudier l'effet de certains paramètres influençant la formation qualitative de ces dépôts (concentration, température, pH,...) dans les milieux de LI et DES
- ❖ Au niveau de l'application des résultats de cette recherche, il est envisageable de développer et d'approfondir les résultats préliminaires obtenus pour les supercondensateurs en utilisant les dépôts élaborés
- ❖ Il est aussi intéressant de tester d'autres substrats autres que l'aluminium.



# Copper oxide electrodeposition onto aluminium substrate exploration: new insights in the copper oxide electrodeposition from ionic liquids and deep eutectic solvents

N ZAIDI<sup>1,\*</sup> , L MAKHLOUFI<sup>1</sup>, P MANDIN<sup>2</sup>, S TOUAZI<sup>3</sup> and H HAMMACHE<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energetique (LECVE), Faculté de Technologie, Université de Bejaia, 06000 Bejaia, Algeria

<sup>2</sup>Centre de Recherche rue de Saint-Maudé, Institut de Recherche Dupuy de Lôme, IRDL UMR CNRS 6027, Université de Bretagne Sud, 56100 Lorient, France

<sup>3</sup>Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles (LAVALEF), Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 16200 Alger, Algeria

\*Author for correspondence (nadia.zaidi@univ-bejaia.dz)

MS received 14 June 2021; accepted 18 August 2021

**Abstract.** In this article, we have reported the electrochemical deposition behaviour of copper and copper oxides on aluminium substrate from ionic liquids (ILs) and for the first time from deep eutectic solvents (DESs) based lithium. The electrodeposition tests were performed using pyrrolidinium acetate ([pyrr][CH<sub>3</sub>COO]) and pyrrolidinium hydrogen sulphate ([Pyrr][HSO<sub>4</sub>]) ILs and two DES based on N-methylacetamide (NMA) and lithium salt LiX imide (X = bis [(trifluoromethyl) sulphonyl] imide (TFSI) and nitrate (NO<sub>3</sub>)). The electrochemical behaviour of copper and copper oxides were investigated by cyclic sweep voltammetries. All the experimental tests were carried out at 50°C and a concentration of 0.02 M of copper acetate. The related samples were analysed by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The experimental results showed that the copper can be electrochemically reduced in solid state in either Ls or DES. For IL of [Pyrr][HSO<sub>4</sub>], structural characterization showed the formation of CuO films as an effect of annealing (in air at 600°C for 30 min). In the deep eutectic melt, a mechanism for this reduction process has been proposed based on the formation of unstable copper oxide.

**Keywords.** Copper and copper oxide; aluminium substrate; ionic liquids; deep eutectic solvents; electrodeposition.

## 1. Introduction

Copper electrodeposition was for a long time an important topic due to the interest that copper coatings have a wide range of applications. This has been reinforced yet more by the massive use of copper in the electronics industry. However, this electrodeposition in aqueous solvents is limited by reactions that control the potential window, i.e., those involving the oxidation and reduction of the solvent [1,2].

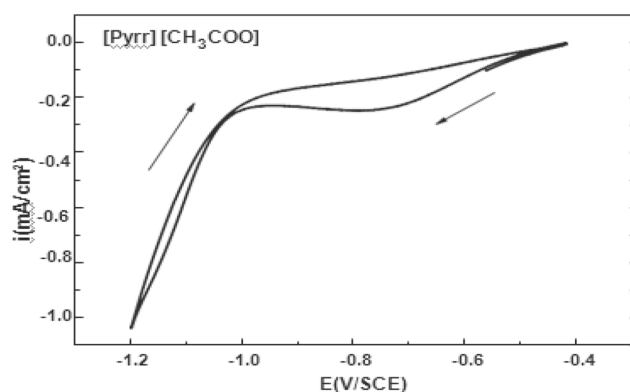
In the last decade, in electrochemistry, ionic liquids (ILs) are considered as new solvents for electrodeposition of metals due to their low vapor pressure and because in most cases they are a less environmentally hazardous option [3,4].

Ionic liquids are liquid at low temperature, typically consisting of an organic cation with an inorganic or organic anion. ILs are considered as promising solvents to replace the traditional organic solvents because of their properties, so they have been increasingly investigated in electrochemical applications. A novel class of liquids have been

founded, named deep eutectic solvents (DES), based on mixtures of choline chloride and hydrogen bond donors. These liquids can solvate many different metal salts and metal oxides, hence they are being an important solvent for electrodeposition processes [4,5].

The DES solvents are good electrolytes for electrochemical applications, having many number of same properties of room temperature ILs, especially the good solvation of many metal salts and the high ionic conductivity. The electrochemical potential windows of DESs are remarkably larger than that of aqueous electrolytes. So these solvents can be used for the electrodeposition of metals, which cannot be deposited from aqueous solutions with absence of the drawbacks caused by the simultaneous electrolysis of water [6].

So, in this study and for the first time the preparation and the use of these solvents (two ILs ([pyrr][CH<sub>3</sub>COO] and [Pyrr][HSO<sub>4</sub>]) and two DES solvents (LiTFSI/NMA and LiNO<sub>3</sub>/NMA)) as baths for electrodeposition. Following the electrochemical behaviour, we examined if copper or its oxides could be effectively deposited in those baths.



**Figure 1.** Cyclic voltammogram of electrodeposition of copper acetate in bath solution containing ionic liquid [Pyrr][CH<sub>3</sub>COO] at 50°C and [Cu<sup>2+</sup>] = 0.02 M.

## 2. Experimental

### 2.1 Substrate preparation

Aluminium is used as the substrate in the study; its surface preparation is necessary to make a reproducible deposit, and it is described as follows:

This electrode was subjected to mechanical and chemical polishing before electrodeposition process with abrasive paper and ethanol, respectively. It is recommended to start with a grain coarse paper then with the medium, and we move to a more fine-grained paper. The polished sample is submerged in ethanol in an ultrasonic bath followed by rinsing with distilled water.

### 2.2 Materials

Cupric acetate monohydrate (>98%), pyrrolidine and all organic acids (acetic acid and sulphuric acid) were used without further purification, lithium bis [(trifluoromethyl) sulphonyl] imide, (LiTFSI, ≥99.0%), anhydrous N-methylacetamide (NMA, 99.8%), lithium nitrate (LiNO<sub>3</sub>, >99.0%). All these products were purchased from Sigma-Aldrich.

### 2.3 Preparation of electrodeposition bath

In each bath, the electrolyte composition is prepared by the dissolution of an amount of the copper salt (copper (II) acetate monohydrate) in a selected solvent (IL or DES).

**Preparation of ILs:** [Pyrr][CH<sub>3</sub>COO] and [Pyrr][HSO<sub>4</sub>] ILs were prepared according to a reported procedure by Anouti *et al* [7].

**Preparation of DES:** DESs solutions were prepared according to a reported procedure by Zaidi *et al* [8].

## 2.4 Instrumentation

Electrochemical measurements were carried out on a Biologic (VMP et MPG2) Potentiostat/galvanostat piloted by the EC-lab.

The scanning electron microscopy (SEM) images coupled to an energy dispersive spectrometer (EDX) were performed using ZEISS Ultra Plus Scanning Electron Microscope (High-vacuum system), piloted by the SAMx software with tungsten-zircon field-emission filament (Schottky type) using an acceleration voltage of 30 kV.

The Raman spectra were obtained with Renishaw inVia Reflex Micro-Raman Spectrometer.

The apparatus has three source lasers of wavelength 457 nm (Ar+, blue), 514 nm (Ar+, green) and 633 nm (HeNe, red) of maximum power of 10 mW, with a Notch filter. The detection is made with a high-definition CCD camera.

The composition of the deposit was analysed via X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 diffractometer (type Bragg-Brentano). The FullPROF software was used for peak identification.

All solutions were freshly prepared prior to electrochemical testing. Cyclic voltammograms were collected in a three-electrode cell with a platinum wire as counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode. The working electrode is in aluminium, which was freshly polished mechanically and chemically. In all cases, the potentials reported were recorded beginning from the abandon potential.

## 3. Results and discussion

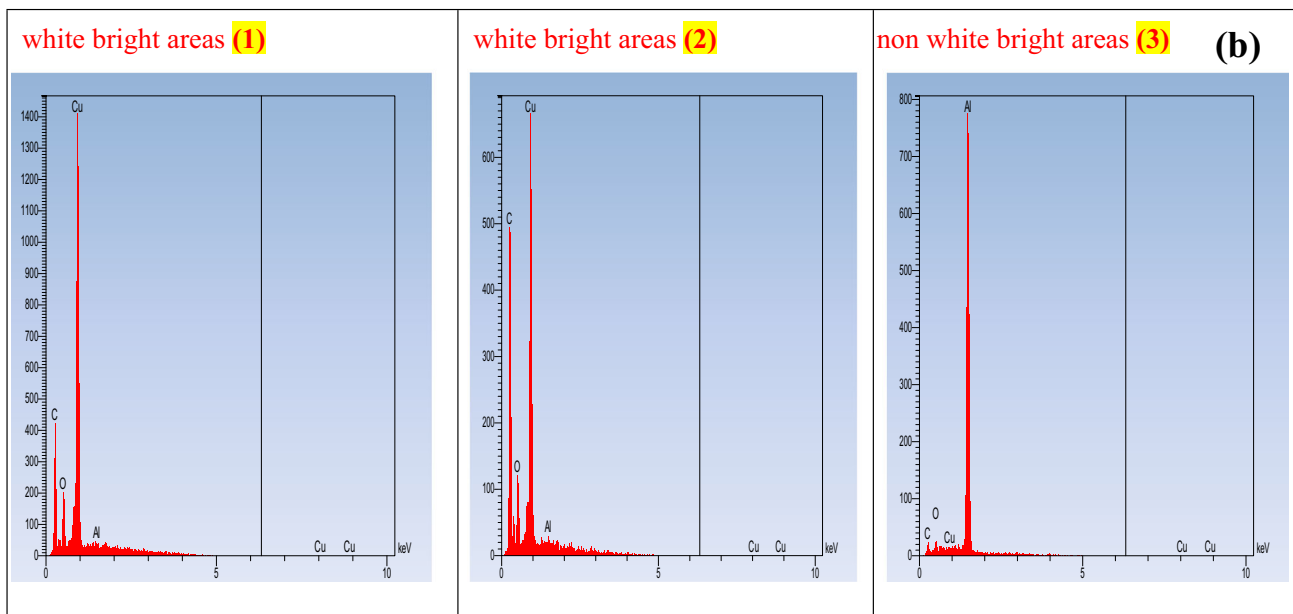
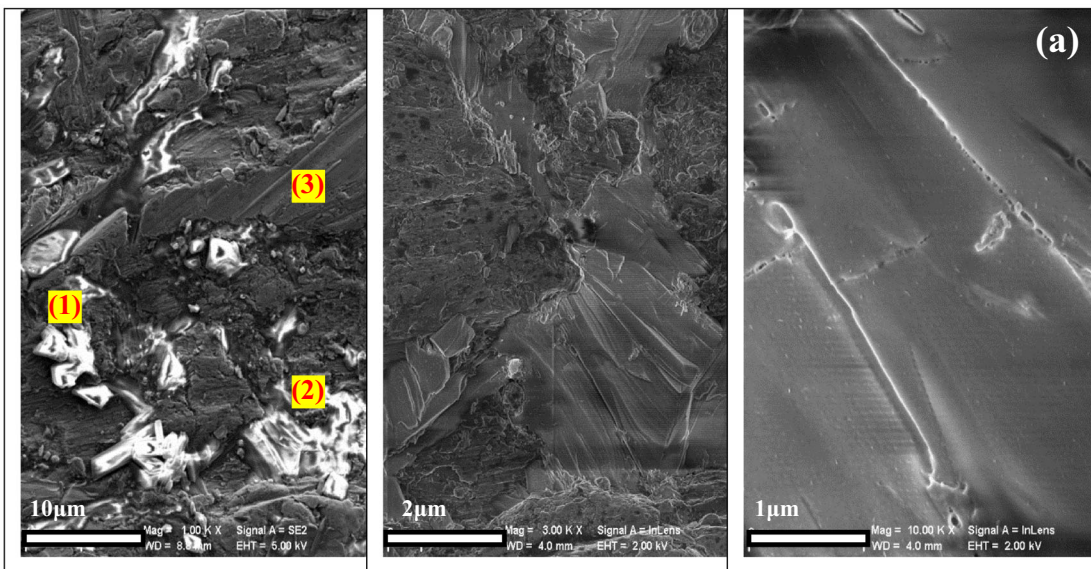
The preparation and characterization of the deposits of copper or its oxides by electrodeposition in different ILs are described for a planar aluminium electrode. The operating conditions are the same as those in aqueous bath working ( $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Cu}]^{2+} = 0.02 \text{ M}$ ).

### 3.1 Electrochemical behaviour of copper ions in ILs bath

**3.1a Electrodeposition of copper ions in [Pyrr][CH<sub>3</sub>COO]:** Electrochemical study was based on the analysis of cyclic voltammetry. All electrochemical measurements were carried out in a three-electrode electrochemical cell with a platinum as counter electrode and SCE as the reference electrode.

Figure 1 shows the voltammogram of electrodeposition of copper acetate in the bath solution containing IL [Pyrr][CH<sub>3</sub>COO] with an aluminium planar working electrode. The potential was scanned in the cathodic direction starting from abandon potential.

One large reduction peak is clearly evident around  $-0.8 \text{ V}$ , indicating the reduction of Cu<sup>2+</sup> ions to Cu metallic under



**Figure 2.** SEM and EDX of thin films deposited in solution containing ionic liquid [Pyr][CH<sub>3</sub>COO] at temperature of 50°C and concentration of 0.02 M of copper acetate. **(a)** SEM of deposit at different magnifications and **(b)** EDX analysis at different points mentioned on the SEM figure.

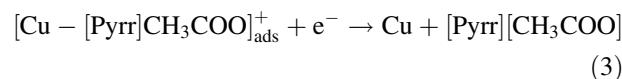
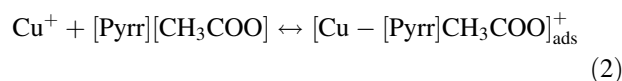
the conditions adopted in this work. In the reverse scan, no oxidation waves was observed.

We can propose the same mechanism given by Zhang *et al* [9] and Navathe *et al* [10], which is as follows:

For copper electrodeposition, the following reaction represents the redox process in the cell:

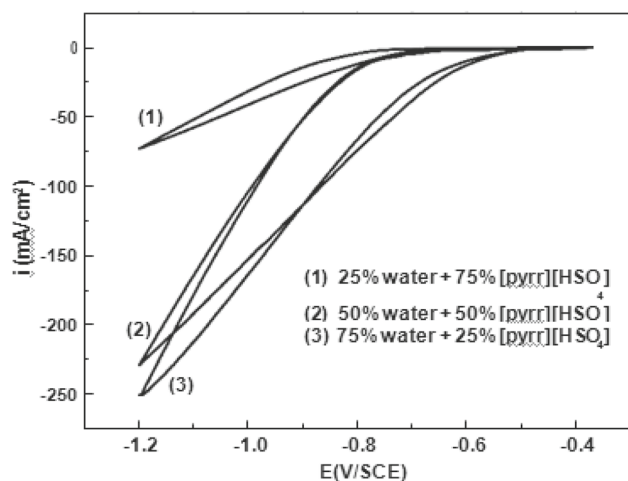


The Cu<sup>+</sup> ions formed are then reduced to Cu according to the following reactions:



We believe that this large peak is the result of the coalescence of two peaks relative to the reduction reactions of equations (1 and 3) of which potentials are close in this medium.





**Figure 3.** Cyclic voltammograms of electrodeposition of copper acetate in bath solution containing ionic liquid [Pyrr][HSO<sub>4</sub>] at 50°C and [Cu<sup>2+</sup>] = 0.02 M at different proportions of water.

The atoms of the pyrrolidinium ring can form a large  $\pi$  bond in the structure of the ([Pyrr][CH<sub>3</sub>COO]). Then, the  $\pi$  electrons of pyrrolidinium base enter the unoccupied orbitals of copper and the  $\pi^*$  orbital can accept the electrons of  $d$  orbitals of copper to form feedback bonds. The molecules can adsorb at the cathodic surface and interact with the Cu<sup>+</sup> when [Pyrr][CH<sub>3</sub>COO] is in the electrolyte.

A SEM microscope equipped with EDX was used to investigate the surface morphology of the deposit products and to obtain information on the elemental composition of the deposited layers. Figure 2a and b shows the SEM micrographs and the corresponding EDX analyses for the sample obtained after electrodeposition of copper acetate in IL [Pyrr][CH<sub>3</sub>COO] at 50°C and [Cu<sup>2+</sup>] = 0.02 M. The SEM images illustrate the surface features of deposit with manifestation of white bright and non-white areas. The EDX analysis for the white bright areas (points (1) and (2)) and non-white bright areas (point (3)) demonstrate that only copper was deposited with this solvent (with the presence of some impurities from IL solvent).

**3.1b Electrodeposition of copper ions in [Pyrr][HSO<sub>4</sub>]:** The IL [Pyrr][HSO<sub>4</sub>] is tested as an electrolyte for the electrodeposition of copper or copper oxides on aluminium substrate under the conditions of [Cu<sup>2+</sup>] = 0.02 M,  $T = 50^\circ\text{C}$ , pH = 4.

This electrolyte is viscous, and we proposed to dilute it with fractions of water. In a first step, a composition of 25% water and 75% [Pyrr][HSO<sub>4</sub>] was undertaken. According to the cyclic voltammetry (figure 3), no deposits were observed; this could probably be explained by the high viscosity of the IL, which blocks the active sites. However, the increase of water proportion to 50 and 75% leads to the formation of a homogeneous and uniform red deposit of copper.

The addition of water fractions to [Pyrr][HSO<sub>4</sub>] is according to Anouti *et al* [11], because the viscosity of the water is much lower than that of pure [Pyrr][HSO<sub>4</sub>]. So the addition of fractions of water to [Pyrr][HSO<sub>4</sub>] can reduce the viscosity, and the mobility of charge or ions carriers is reinforced when the concentration is increased due to the viscosity reduction, finally, the solution becomes more conductive.

On the other hand, Deng *et al* [12] explained this phenomenon by the increase of concentration of IL, which leads to the increase in cations adsorbed at the surface and became well-ordered. The gauche defect decreased due to the chain–chain interaction at higher concentrations. With changing the alkyl chain length of the cation or the size of the anion, one could adjust the hydrophobicity of the ILs and observe different aggregation behaviours of ILs in water. So we can say that the presence of water increases the adsorption of copper on aluminium and therefore the quality of the deposit is improved.

Other morphology verification of flat surface nature of the films could be seen clearly by the top-down SEMs. The SEM images of sample obtained with 75% water and 25% [Pyrr][HSO<sub>4</sub>] at different magnifications are presented in figure 4a.

As shown in figure 4a, at low magnifications, the micrographs show a uniform and homogeneous deposit over the entire surface of the substrate, but at higher magnifications, irregular shapes crystallites embedded in the matrix are observed on the surface of the sample.

The chemical compositions of thin films were determined by EDX. The EDX spectra of deposit film is illustrated in figure 4b and show that copper is detected in majority. The absence of peaks from other elements in the EDX spectrum indicate the purity of the final deposit.

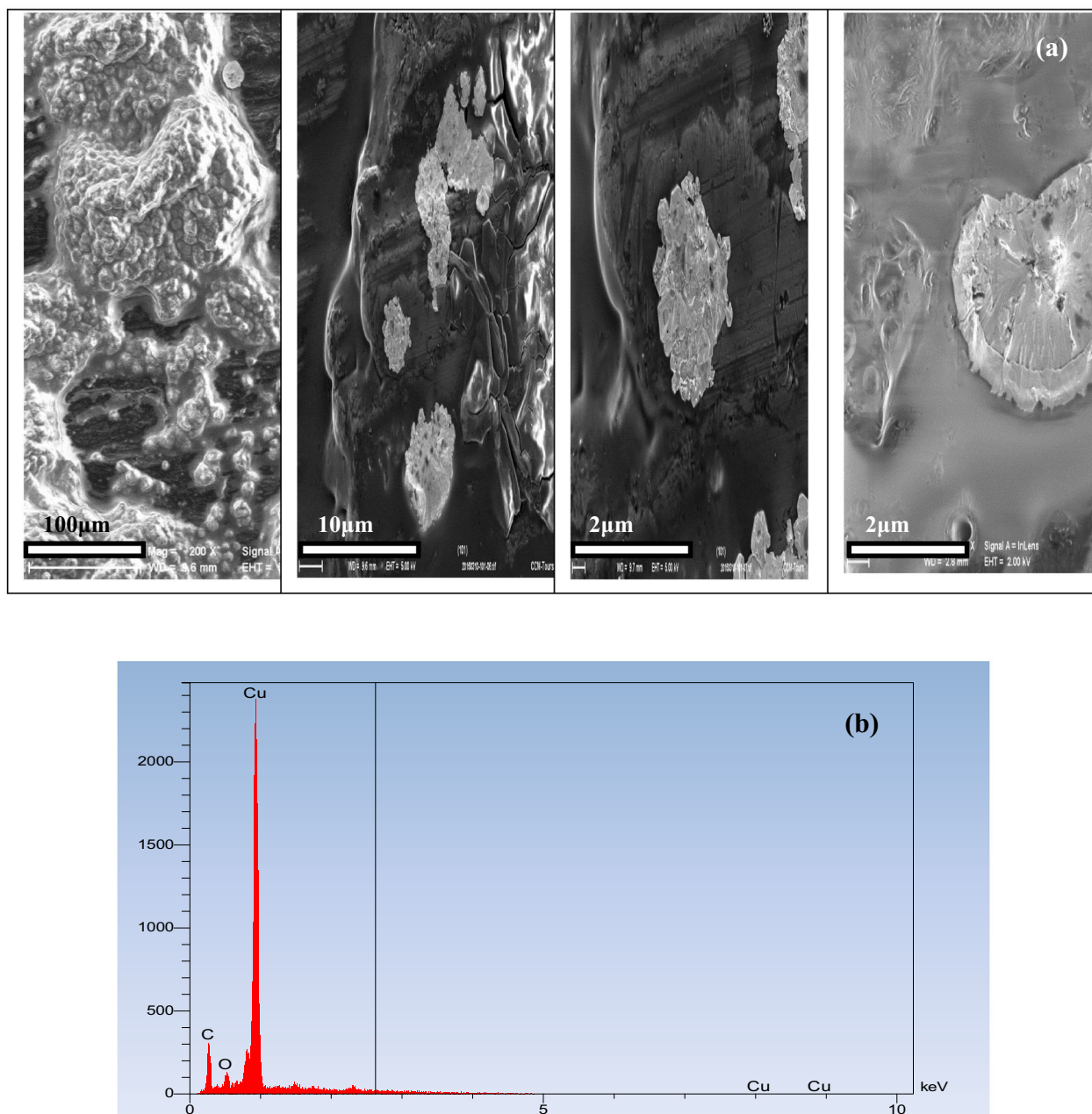
**3.1c Calcination of obtained deposits:** Given the pure quality of the copper deposit obtained in the mixture of 75% water and 25% [Pyrr][HSO<sub>4</sub>] and the fact that in ILs we only obtained copper deposits not copper oxides, we have proceeded to a calcination of the obtained deposit at temperature of 600°C during 30 min to convert them to CuO [13].

We found that the red deposit film turns into a black deposit (not presented here), which confirms that metallic copper turns into CuO according to the following calcination reaction:



Notable changes in the morphology of the deposited material was observed by SEM after annealing (figure 5a, with two different magnifications). Here, the annealing is effective to convert Cu to CuO. The morphology of CuO brings roughness and shows that the deposit film is dense with small grains covering almost the entire substrate surface (some pores are still visible).

EDX spectra (figure 5b) shows the presence of important quantities of copper and oxygen, which confirm the formation of oxide components.



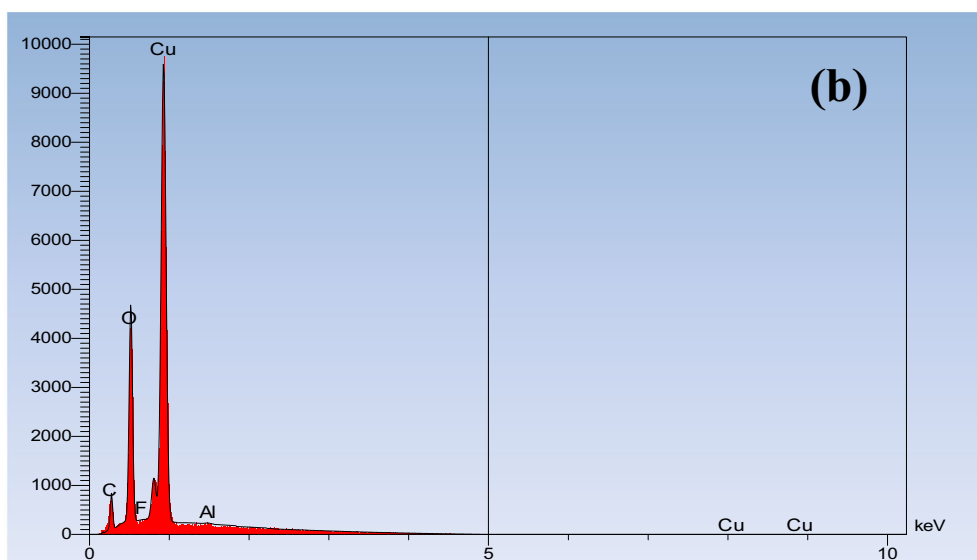
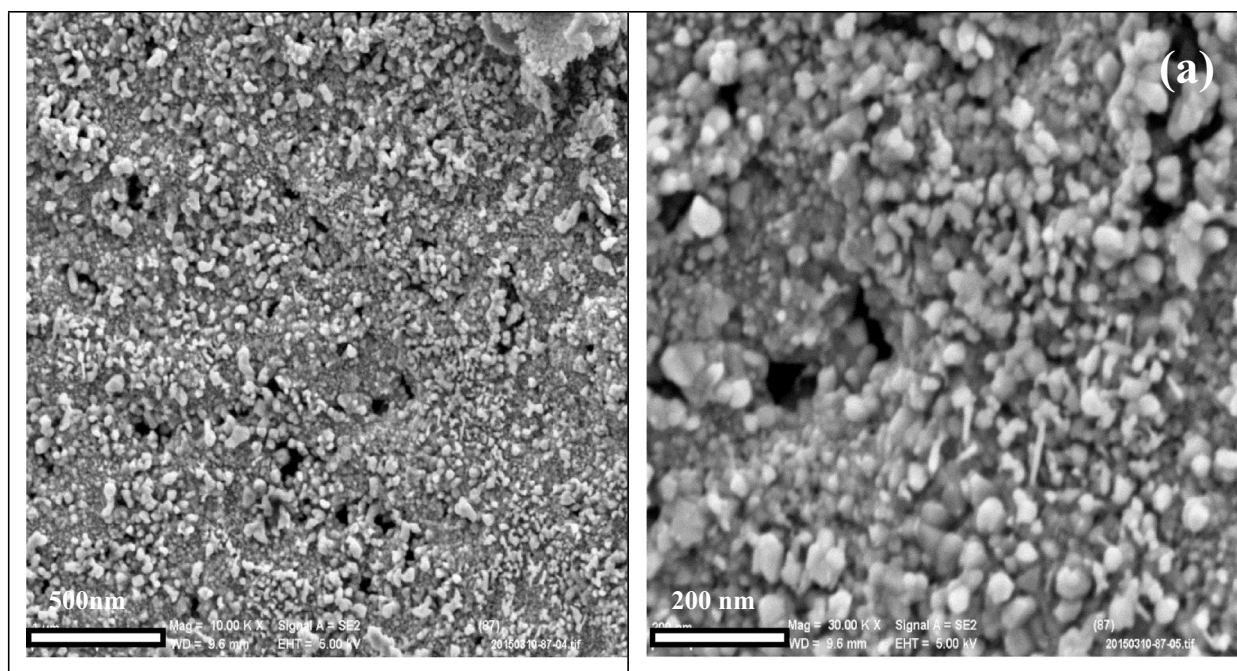
**Figure 4.** SEM and EDX of thin films deposited in solution containing ionic liquid [Pyr][HSO<sub>4</sub>] at temperature of 50°C and concentration of 0.02 M of copper acetate. (a) SEM of deposit at different magnification and (b) EDX analysis.

A comparative XRD characterization of the as-deposited and annealed films was performed using XRD technique (figure 6). XRD pattern (figure 6a) of the deposited sample obtained in [Pyr][HSO<sub>4</sub>] for annealing shows three metallic Cu peaks (at  $2\theta = 43^\circ$ ,  $50^\circ$  and  $73^\circ$ ) with the most intense peak observed around  $2\theta = 43^\circ$ . While after annealing in air at 600°C for 30 min, the XRD pattern (figure 6b) reveals the formation of CuO crystalline phase (around  $2\theta = 35^\circ$ ). No traces of metallic Cu or other oxides of copper like Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were found, which indicate the complete conversion of copper to copper oxide (CuO) by annealing and hence the purity of the product film was achieved.

Figure 7 shows the Raman spectra of the deposits obtained in [Pyr][HSO<sub>4</sub>] IL bath before and after annealing. No peaks were shown with unannealed deposit, which could be explained by the absence of oxides. However, the analysis of annealed deposit shows three peaks at 295, 345, 632 cm<sup>-1</sup>, corresponding to CuO according to the literature [14,15].

It is reported previously that copper can be deposited directly from ILs and the calcination allows us to obtain the desired copper oxide. Later, we were encouraged to work with solvents based on lithium, maybe for better deposit.





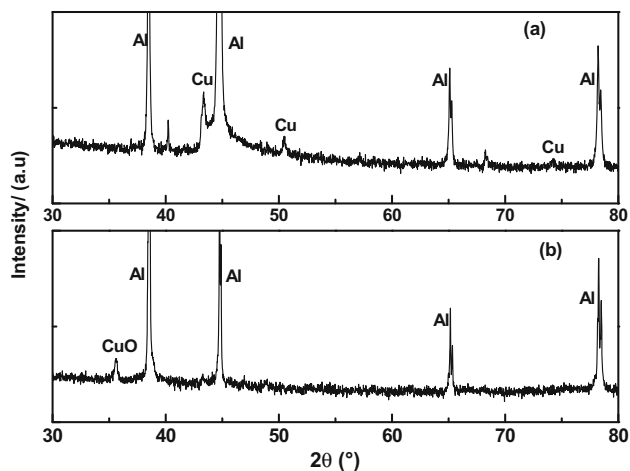
**Figure 5.** SEM images and EDX of thin films deposited after annealing at temperature of 600°C during 30 min. (a) SEM of deposit at two different magnifications and (b) EDX analysis.

### 3.2 Electrochemical behaviour of copper ions in DESs bath

**3.2a Electrodeposition of copper ions in DES (LiTFSI/NMA):** The DESs based on LiTFSI and acetamide are electrolytes potentially promising for electrochemical devices due to their excellent broad electrochemical stability and  $\text{Li}^+$  cations coordinate with the C=O group of the acetamide (or urea) structure. This interaction leads to the weakening of the bonds corresponding and in fact improves the cations and anions dissociation [16].

Only the anion ( $\text{TFSI}^-$ ) contribute to the structural disorderliness in the matrix, whereas the cation ( $\text{Li}^+$ ) will move along the polar functional group [17].

Last two decades, copper electrodeposition in DESs is widely studied; Sebastián *et al* [4] have studied the copper electrodeposition in eutectic mixture of choline chloride and urea 1:2. Pollet *et al* [2] have observed the effects of ultrasound at different frequencies and powers upon the electrodeposition of copper(II) chloride in aqueous potassium chloride and in glyceline 200 (as DES). Abbott *et al* [18] have worked on the electrolytic deposition of copper

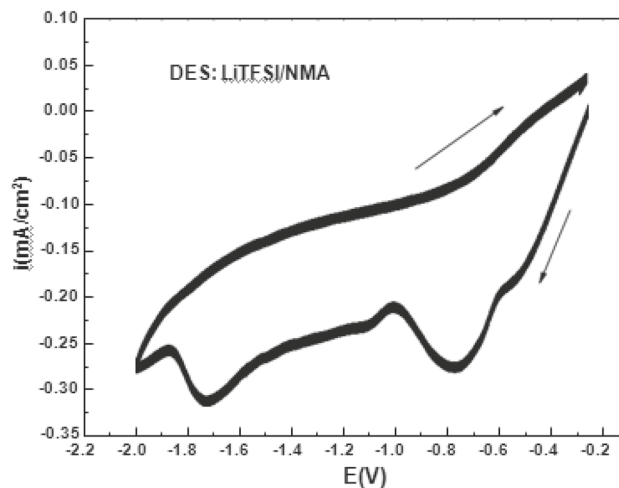


**Figure 6.** XRD pattern of thin films deposited in solution containing ionic liquid [Pyrr][HSO<sub>4</sub>]. (a) Before and (b) after annealing.

and copper composites from solution of metal chloride salt in either urea–choline chloride or ethylene glycol–choline chloride based eutectics.

The electrochemical behaviour of copper oxide on aluminium electrode in solution containing copper acetate (0.02 M) and DES (LiTFSI/NMA) at 50°C is shown in figure 8.

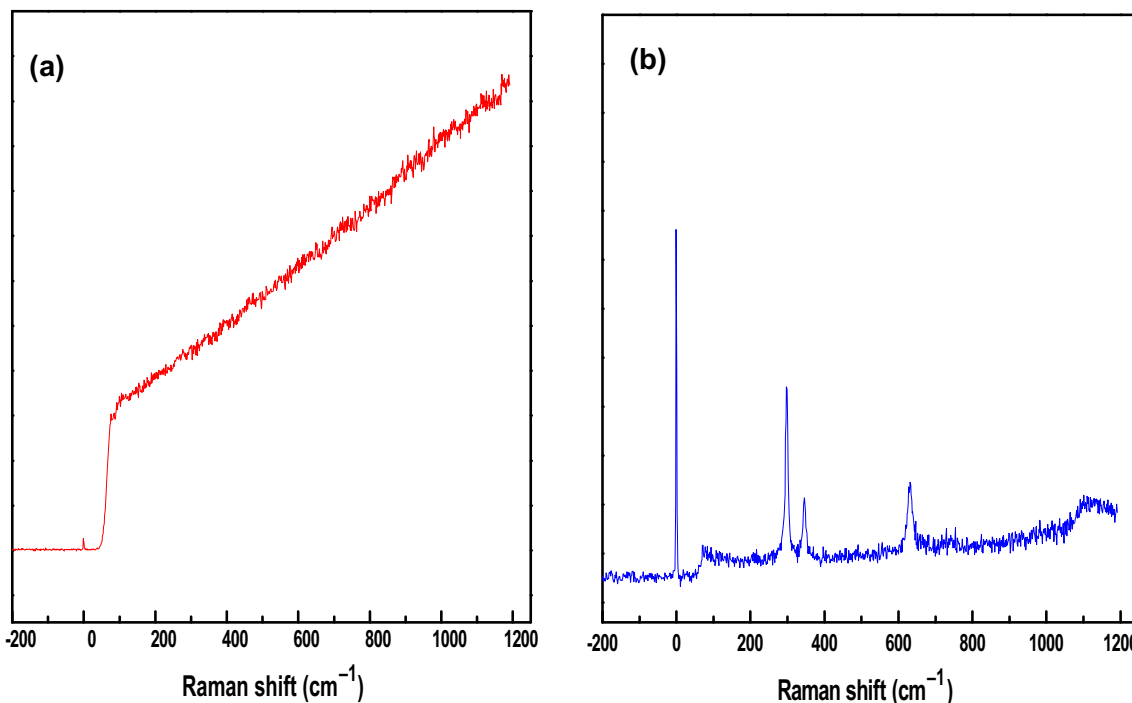
From cyclic voltammogram (figure 8) two distinct zones can be observed, according to Abbott *et al* [18]. These two



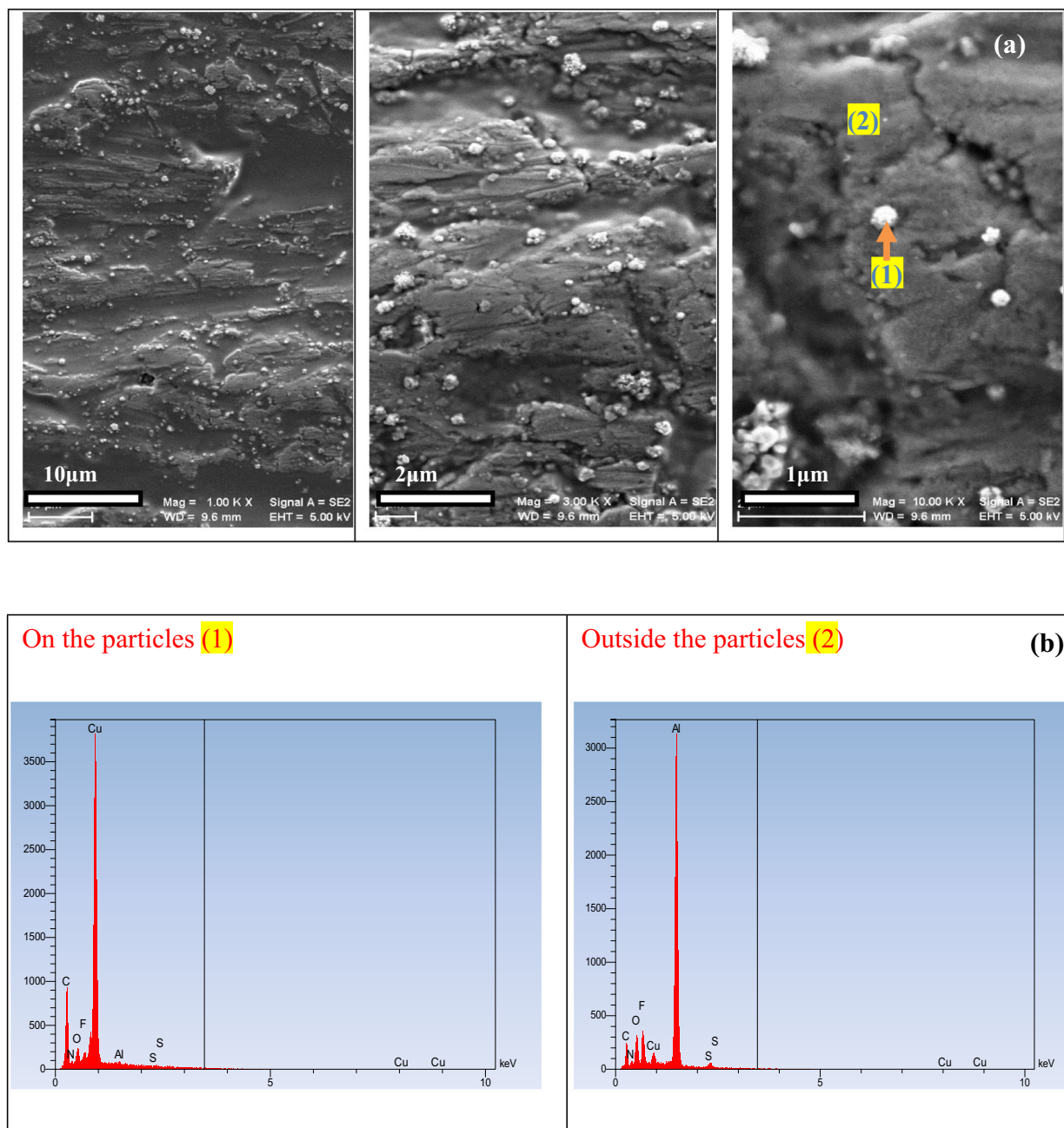
**Figure 8.** Cyclic voltammogram of electrodeposition of copper acetate in bath solution containing DES (LiTFSI/NMA) at 50°C and [Cu<sup>2+</sup>] = 0.02 M.

zones were related to the reduction of Cu (II) to Cu (I) at a potential around -0.75 V/ECS and to the reduction of Cu (I) to Cu (0) at a potential around -1.7 V/ECS. These electrochemical reactions are slow due to the high viscosity of the electrolytes (low diffusion coefficient), which reduces the mass transfer.

According to Zhang *et al* [19], during the electrodeposition, an intermediate copper oxide is formed, and it is soluble in the DES solution when the cell voltage is



**Figure 7.** Raman spectra of thin films deposited in solution containing ionic liquid [Pyrr][HSO<sub>4</sub>]. (a) Before and (b) after annealing.



**Figure 9.** (a) SEM images and (b) EDX at different points mentioned on the SEM figure of thin films deposited in solution containing DES (LiTFSI/NMA) at temperature of 50°C and concentration of 0.02 M of copper acetate.

increased cathodically. Then the oxide is completely reduced to pure metallic Cu, so CuO is formed in this solvent. Under these conditions, the relation can be reduced as:



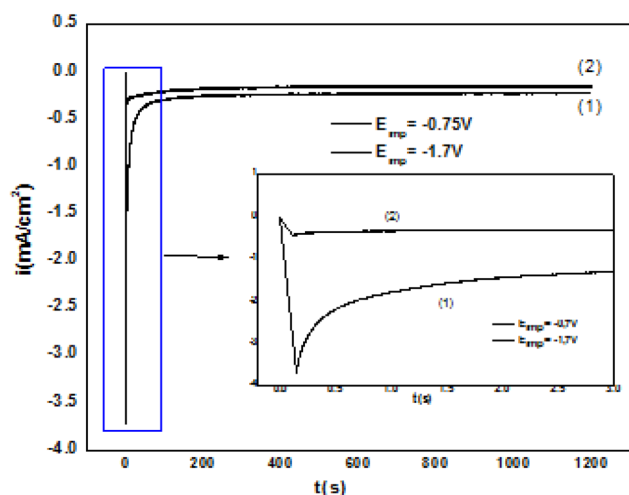
It seems to us that the short shoulder recorded in figure 8 at the potential of  $-0.6$  V/ECS correspond to the formation of this oxide.

The morphological analysis by SEM of the deposit is shown in figure 9a with different magnifications. SEM images show thin and small shapes of deposit (copper

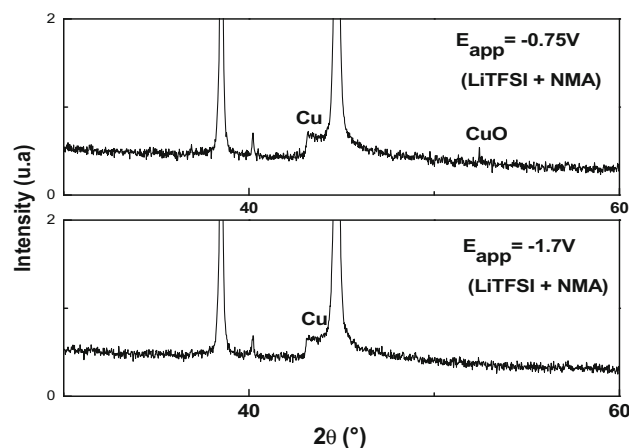
particles) that appeared as suspensions on the aluminium substrate.

The elementary composition of the deposit, as shown by the EDX analysis (figure 9b) on the small particles and on the outside of particles, reveals that the Cu content is predominant for the particles and aluminium in the analysis is outside the particles. Elements of the DES solvent such as S, F, O or N are also detected, but in small quantities to be taken into consideration for deposit composition.

The kinetic analysis of copper reduction in DES solution (LiTFSI + NMA) is carried out by a



**Figure 10.** Chronoamperometric of copper acetate in bath solution containing DES (LiTFSI/NMA) at 50°C and  $[Cu^{2+}] = 0.02$  M.



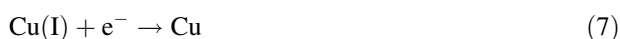
**Figure 11.** XRD pattern of thin films deposited in solution containing DES (LiTFSI/NMA) at temperature of 50°C and concentration of 0.02 M of copper acetate with applied potentials at  $-0.75$  V and  $-1.7$  V/SCE.

chronoamperometric study, shown in figure 10. Two potentials were applied corresponding to the reduction of the Cu (II)–Cu (I)–Cu system (based on the studies mentioned above).

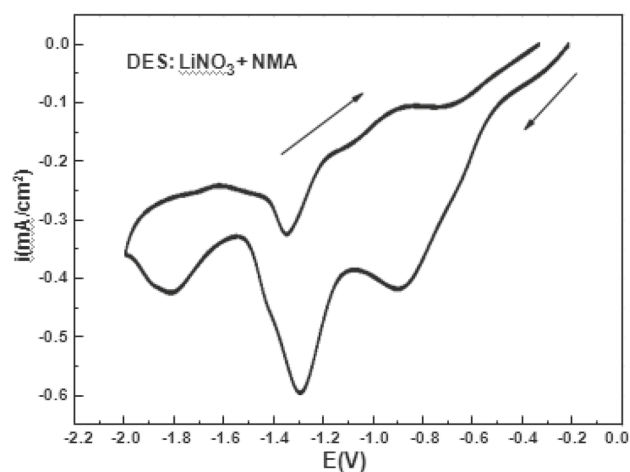
At the first potential applied ( $-0.75$  V/ECS), the reduction from Cu (II) to Cu (I) could take place because of the reaction:



The second potential applied at  $-1.7$  V/ECS, corresponding to the reduction from Cu (I) to metallic Cu:



The two curves progression seem to be identical with a rapid decrease followed by an increase from the first few



**Figure 12.** Cyclic voltammogram of electrodeposition of copper acetate in bath solution containing DES (LiNO<sub>3</sub>/NMA) at 50°C and  $[Cu^{2+}] = 0.02$  M.

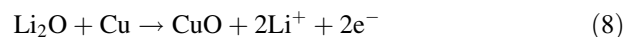
seconds, indicating that the charging of the electrical double layer and the formation and growth of germs takes place rapidly due to mass transport controlled by kinetic diffusion [1].

XRD characterization was performed in order to determine the nature of the products obtained from chronopotentiometry. XRD patterns of copper deposits in a DES electrolyte (LiTFSI/NMA) at potentials applied at  $-0.75$  and  $-1.7$  V respectively, is shown in figure 11. Both patterns show the appearance of copper peaks (around  $2\theta = 43^\circ$ ) but the diffractogram at potential  $-0.75$  V/ECS revealed the presence of an intermediate copper oxide with small peak of CuO (around  $2\theta = 53^\circ$ ). When the cell voltage is increased cathodically (at  $E = -1.7$  V/SCE), the oxide is completely reduced to pure metallic Cu.

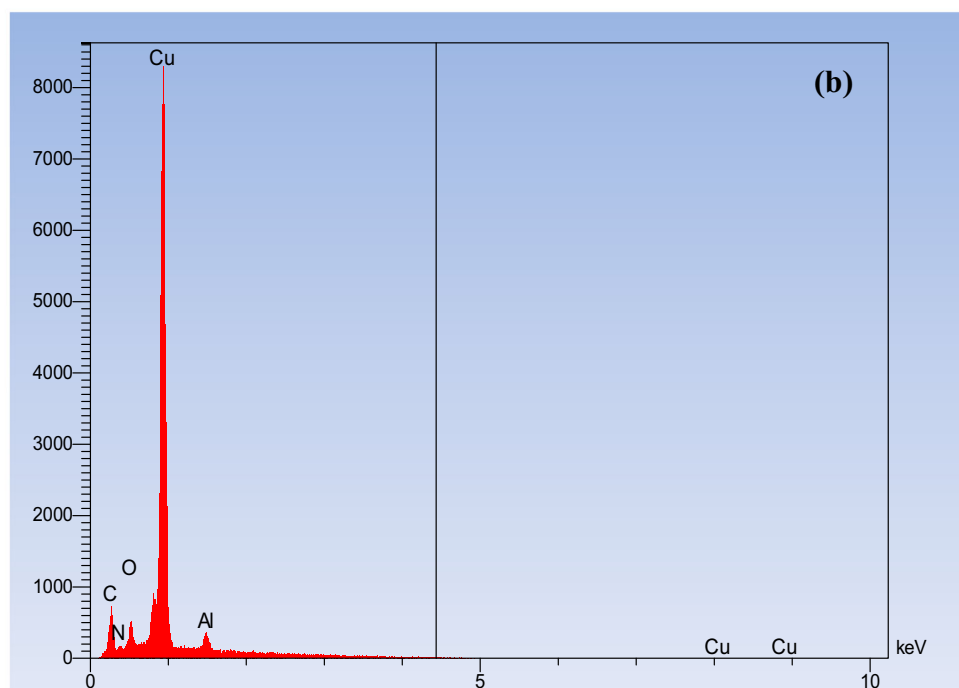
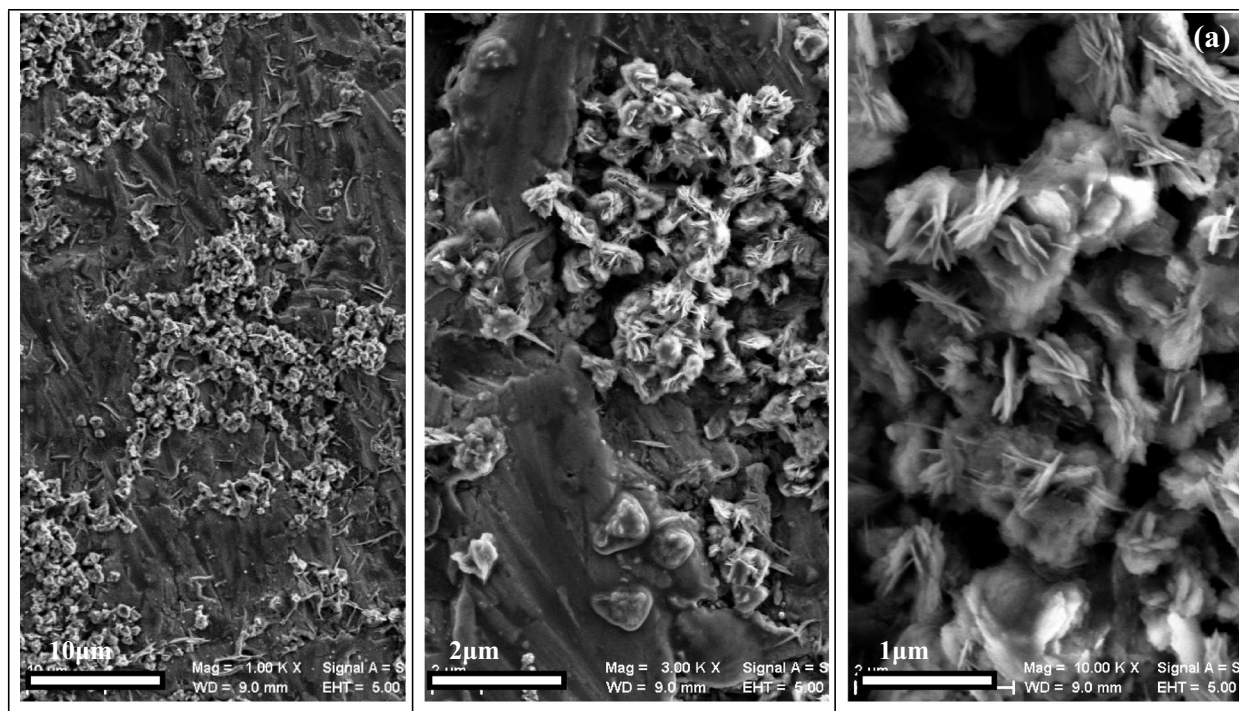
**3.2b Electrodeposition of copper ions in DES (LiNO<sub>3</sub>/NMA):** The polarizing power of C=O and NH<sub>2</sub> can separate the two ions by breaking the bonds between Li<sup>+</sup> cations and X anions of a lithium salt (X = TFSI or NO<sub>3</sub>) [8].

The current/potential curve recorded for copper acetate electrodeposition on aluminium substrate in DES (LiNO<sub>3</sub> + NMA) under temperature of 50°C and concentration of 0.02 M of copper acetate, is shown in figure 12. The curve shows the presence of several peaks, but there are two most intense peaks corresponding to the reduction of copper Cu (II)–Cu (I)–Cu. Both peaks have almost the same potential ( $-1.3$  V/ECS) but the first is registered during the forward sweep and the second in the return sweep.

LiNO<sub>3</sub> is successfully decomposed into LiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and Li<sub>3</sub>N by electrochemical reduction during the discharge process. Besides, the remaining peaks can be attributed to the formation of weak CuO and nitrides during the charge process according to the following reaction [21–22]:





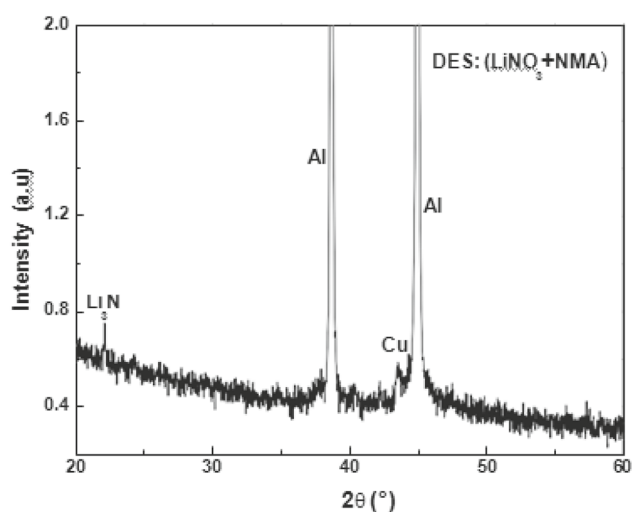


**Figure 13.** SEM and EDX of thin films deposited in solution containing DES ( $\text{LiNO}_3/\text{NMA}$ ) at temperature of  $50^\circ\text{C}$  and concentration of 0.02 M of copper acetate. (a) SEM of deposit at different magnifications and (b) EDX analysis.

The enlarged SEM images of the deposit obtained from DES electrolyte ( $\text{LiNO}_3/\text{NMA}$ ), with 0.02 M copper acetate at  $50^\circ\text{C}$ , are presented in figure 13a. The micrographs show numerous heterogeneities in morphologies, and it seems that the deposit does not cover the entire surface of Al substrate.

The formed aggregate have faceted structures within relatively small diameters sizes range close to 200 and 300 nm.

The predominance of copper is observed on the EDX spectrum. There is a small peak of oxygen and also traces of nitrogen (figure 13b).



**Figure 14.** XRD pattern of thin films deposited in solution containing DES ( $\text{LiNO}_3/\text{NMA}$ ) at temperature of  $50^\circ\text{C}$  and concentration of  $0.02\text{ M}$  of copper acetate.

The XRD pattern (figure 14) indicates the presence of a crystalline copper phase and  $\text{Li}_3\text{N}$ , resulting from the decomposition of  $\text{LiNO}_3$ . The other peaks on the spectrum represent the aluminium substrate.

#### 4. Conclusion

In this article we reported, for the first time, the electrodeposition of copper acetate on aluminium substrate in the ILs ( $[\text{Pyrr}][\text{CH}_3\text{COO}]$  and  $[\text{Pyrr}][\text{HSO}_4]$ ) and in the DES based Li ( $\text{LiTFSI}/\text{NMA}$  and  $\text{LiNO}_3/\text{NMA}$ ) at  $50^\circ\text{C}$  and  $0.02\text{ M}$  of copper acetate.

The electrochemical behaviour of copper acetate on aluminium substrate in ILs was investigated by cyclic voltammeteries, resulting from these solvents (especially in  $[\text{Pyrr}][\text{HSO}_4]$ ) a high-quality copper coatings led us to calcinate them to have the desired copper oxide. The deposits were characterized by SEM, EDX, XRD and Raman spectroscopy.

We recorded that along the electrodeposition of copper acetate in DES ( $\text{LiTFSI}/\text{NMA}$  or  $\text{LiNO}_3/\text{NMA}$ ), different reduction waves indicate that the process occurs through two steps and the system described the kinetics like  $\text{Cu}(\text{II})-\text{Cu}(\text{I})-\text{Cu}(\text{0})$  reduction. Also, we revealed the formation of an intermediate weak copper oxide soluble at high voltage cathodic and the films were studied by electrochemical techniques, SEM, EDX and XRD.

Overall, with a little comparison between the two baths, it indicates that in the ILs we have better deposit than DES and favours copper deposition. While in DES, both are deposited (copper and a copper oxide that is weak and unstable).

This research was performed from electrochemical points, with the aim of providing useful information for the

electrochemists and to promote the use of other solvents unlike aqueous solvents.

#### Acknowledgements

We would like to thank Professor Mérièm Anouti (University of François Rabelais, Laboratoire PCM2E Tours, France), for her precious contribution to this work.

#### References

- [1] Sebastián P, Torralba E, Vallés E, Molina A and Gómez E 2015 *Electrochim. Acta* **164** 187
- [2] Pollet B G, Hihn J Y and Mason T J 2008 *Electrochim. Acta* **53** 4248
- [3] Mandroyan A, Mourad-Mahmoud M, Doche M L and Hihn J-Y 2014 *Ultrason. Sonochem.* **21** 2010
- [4] Sebastián P, Vallés E and Gómez E 2014 *Electrochim. Acta* **123** 285
- [5] Huang J, Chen M, Chen H, Chen S and Sun Q 2014 *Waste Manage* **34** 483
- [6] Vieira L, Schennach R and Gollas B 2015 *Electrochim. Acta* **197** 344
- [7] Anouti M, Caillon-Caravanier M, Dridi Y, Galiano H and Lemordant D 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 13335
- [8] Zaidi W, Boisset A, Jacquemin J, Timperman L and Anouti M 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 4033
- [9] Zhang Q B, Hua Y X, Wang Y T, Lu H J and Zhang X Y 2009 *Hydrometallurgy* **98** 291
- [10] Navathe G J, Patil D S, Jadhav P R, Awale D V, Teli A M, Bhise S C *et al* 2015 *J. Electroanal. Chem.* **738** 170
- [11] Anouti M, Jacquemin J and Lemordant D 2010 *Fluid Ph. Equilibria* **297** 13
- [12] Deng G H, Li X, Guo Y Q, Liu S L, Lu Z and Guo Y 2013 *Chin. J. Chem. Phys.* **26** 569
- [13] Mukherjee N, Show B, Maji S K, Madhu U, Bhar S K, Mitra B C *et al* 2011 *Mater. Lett.* **65** 3284
- [14] Xu J F, Ji W, Shen Z X, Li W S, Tang S H, Ye X R *et al* 1999 *J. Raman Spectrosc.* **30** 413
- [15] Irwin J C, Chrzanowski J, Wei T, Lockwood D J and Xin X Q 1990 *Physica C* **166** 456
- [16] Boisset A, Jacquemi J and Anouti M 2013 *Electrochim. Acta* **102** 120
- [17] Ramesh S, Shanti R and Morris Ezra 2012 *Carbohydr. Polym.* **87** 701
- [18] Abbott A P, El Ttaib K, Frisch G, McKenzie K J and Ryder K S 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 4269
- [19] Zhang Q, Wang R, Chen K and Hua Y 2014 *Electrochim. Acta* **121** 78
- [20] Jiang X, Wu K, Shao L, Shui M, Lin X, Lao M *et al* 2014 *J. Power Sources* **260** 2018
- [21] Harks P P R M L, Mulder F M and Notten P H L 2015 *J. Power Sources* **288** 92
- [22] Qi W, Ben L, Yu H, Zhao W, Zhao G and Huang X 2020 *Prog. Nat. Sci.* **30** 321

## Résumé :

Cet travail a pour but d'élaborer des dépôts du cuivre et de 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 en générale de meilleures performances électrochimiques. Les électrolytes non aqueux 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. De nombreuses expériences ont été effectuées et à différents paramètres pour parvenir à déterminer le coefficient de diffusion par le biais de la loi de Levich (électrode à disque tournant) et faire la comparaison à ceux déterminés par la loi de Cottrell et de Sand (électrode plane). Les vitesses de dépôt ont été également calculées avec application d'un modèle approprié à ces vitesses. Les résultats calculés par la loi de Faraday et le modèle sont en bon accord.

**Mots clés :** Electrodeposition, Cuivre, CuO, Cu<sub>2</sub>O, LI, DES, Coefficient de diffusion, vitesse de dépôt

## Abstract:

The aim of this work was to elaborate deposits copper and its oxide on aluminum substrate with different electrolyte using the electrodeposition method. The neutral aqueous electrolyte based on copper acetate salt generally shows the best electrochemical performances. The 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. Many experiments have been carried out and at different parameters to arrive at determining the diffusion coefficient by means of Levich's law (rotating disk electrode) and making the comparison with those determined by Cottrell's and Sand's law (planar electrode). The deposition rates were also calculated with the application of an appropriate model to these rates. The results calculated by Faraday's law and the model are in good agreement.

**Key words:** Electrodeposition, Copper, CuO, Cu<sub>2</sub>O, LI, DES, Diffusion coefficient, deposition rate

## ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تطوير رواسب النحاس وأكسيده على ركيزة الألومنيوم مع إلكتروليات مختلفة باستخدام طريقة الترسيب الكهربائي. يُظهر المحلول المائي المحايد المعتمد على ملح أسيتات النحاس بشكل عام عن أفضل أداء مكون من LI كهروكيميائي. تم أيضًا اختبار الإلكتروليتات غير المائية لتطوير هذه الرواسب، على وجه الخصوص ميثيل أسيتاميد مع أملاح الليثيوم. هذه المحاليل الغيز N- البيروليدين مع الحمض والمذيبات "عميقة الانصهار" المكونة من مائية تبدو واعدة كإلكتروليات للتطبيقات في الكيمياء الكهربائية وتعطي نتائج جيدة. تم إجراء العديد من التجارب وعلى ركيزة من القرص الدوار (Levich معايير وإعدادات مختلفة للوصول إلى تحديد معامل الانتشار عن طريق قانون وإجراء المقارنة مع تلك التي يحددها قانون كوتريل وساند ( ركيزة مستوية). كما تم حساب سرعة الترسيب مع تطبيق نموذج مناسب لهذه المعدلات. النتائج المحسوبة بواسطة قانون فاراداي والنموذج متوافقون بشكل جيد الترسيب

**الكلمات الدالة:** الترسيب الكهربائي، النحاس، DES، LI، CuO، Cu<sub>2</sub>O، معامل الانتشار، سرعة الترسيب