

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire De Fin d'Étude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité : Génie Chimique

Thème

**ÉLECTRO OXYDATION DU GLYCÉROL
PAR L'OXYDE DE CUIVRE**

Présenté par :

✧ REDJADJ Bouchra

✧ OUKRIF Anfel

Encadré par :

M^{me} HAMITOUCHE Houria

M^{er} IBRIR Abdellah

Année Universitaire 2024/2025

Remerciements

*Nos remerciements vont d'abord à **Allah**, le Tout-Puissant, Clément et Miséricordieux, pour nous avoir donné la volonté et le courage d'accomplir nos études, ainsi que l'audace de dépasser toutes les difficultés.*

*Nous voudrions tout d'abord adresser notre gratitude à nos **parents** pour les efforts inlassables qu'ils ne cessent de déployer pour nous.*

*Un merci tout particulier est également adressé à notre encadreur, **M^{me} Hamitouche Houria**, pour sa confiance. Grâce à elle, nous avons appris ce qu'est la vraie recherche ! Nous la remercions aussi pour son aide scientifique, ses encouragements, son soutien moral et sa large contribution à l'élaboration de cet ouvrage. Nous lui exprimons toute notre reconnaissance.*

*Un grand merci aussi à notre co-encadreur, **M^{er} Ibrir Abdellah**, pour sa patience, ses remarques et ses conseils, et surtout pour sa disponibilité et sa bienveillance. Qu'il trouve ici le témoignage de notre profonde gratitude.*

*Un stage de fin d'études n'est pas seulement l'occasion de se former, c'est aussi l'opportunité de rencontrer des personnes formidables comme **M^{er} Lamsi Faouzi***

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à **M^{er} Issadi Rachid**, pour son accueil chaleureux au sein de son laboratoire. Nos remerciements s'adressent également à tous les membres de l'équipe du laboratoire pour leur précieuse assistance et leur soutien.*

*Nous remercions également les **membres du jury** qui nous font l'honneur d'accepter d'examiner et de juger notre travail.*

*Grand merci à nos **enseignants du département de génie des procédés** d'avoir été là de nous avoir énormément appris par la qualité des enseignements qu'ils nous ont prodigués.*

ملخص

يتناول هذا البحث موضوع تثمين الجليسرول عن طريق الأكسدة الكهربية باستخدام أكسيد النحاس (CuO) كمحفّز. تم تحضير أكسيد النحاس بواسطة الترسيب الكهربائي على ركيزة نحاسية، ثم تم توصيفه بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر البصري. أظهرت النتائج أن البنية البلورية المتشكلة تنتمي إلى الطور أحادي الميل المستقر. سمحت عملية تحسين الظروف التجريبية باستخدام تصميم بوكس-بنكن (Box-Behnken) في 46 تجربة بنمذجة سمك الطبقة المترسبة كدالة لخمسة عوامل: الجهد (1.5-3 فولت)، درجة الحرارة (40-80 °م)، الرقم الهيدروجيني (9-13)، تركيز كبريتات النحاس (0.03-0.25 مول/لتر)، والمدة الزمنية (10-30 دقيقة). النموذج الناتج أظهر معامل تحديد $R^2 = 0.9696$ وقيمة p أقل من 0.0003 مما يدل على معنوية عالية، مع انحراف معياري منخفض للبواقي. أظهرت منحنيات استجابة السطح أن القيم العالية للرقم الهيدروجيني وجهداً قدره 3 فولت تعزز ترسيب طبقات أكثر سماكة.

مكّنت الشبكات العصبية الاصطناعية (RNA)، التي تم تدريبها باستخدام برنامج MATLAB على 70% من البيانات، من التنبؤ بدقة بسمك الطبقة المترسبة. لوحظ أن متوسط مربع الخطأ (MSE) منخفض جداً، ومعامل الارتباط $R = 0.99998$ مما يؤكد جودة نموذج الشبكات العصبية. أخيراً، أظهرت الدراسات الحاسوبية أن طاقة الامتزاز لوحدة CuO على النحاس تساوي -1.82 إلكترون فولت، مما يدل على ثبات عالٍ. كما كشفت دراسة الكثافة الكلية لحالات الطاقة (TDOS) عن وجود فجوة طاقة فعالة مناسبة لنقل الشحنة اللازمة لأكسدة الجليسرول.

الكلمات المفتاحية: الجليسرول، الأكسدة الكهربية، CuO، DRX، MSE، TDOS، المجهر البصري، Box-، Behnken، RNA.

Abstract

This thesis focuses on the valorization of glycerol by electro-oxidation using copper oxide (CuO) as a catalyst. CuO was synthesized by electrodeposition on a copper substrate and characterized by X-ray diffraction (XRD) and optical microscopy. The resulting crystalline structure corresponds to a stable monoclinic phase.

Optimization through a Box-Behnken design over 46 experiments enabled modeling of the deposit thickness as a function of 5 factors: potential (1.5–3 V), temperature (40–80 °C), pH (9–12.5), CuSO₂ concentration (0.03–0.25 mol/L), and time (10–30 min). The obtained model has a determination coefficient $R^2 = 0.9696$, a p -value < 0.0003 indicating high significance, and a low residual standard deviation.

Response surface plots showed that high pH and a potential of 3 V favor the thickest deposits. Artificial neural networks (ANN), trained on MATLAB with 70% of the data, enabled

accurate prediction of deposit thickness. The observed mean squared error (MSE) is very low, with a correlation coefficient $R = 0.99998$, confirming the quality of the ANN model.

Finally, computational studies showed that the adsorption energy of the CuO module on Cu is -1.82 eV, indicating strong stability. The total density of states (TDOS) analysis revealed an effective band gap compatible with favorable charge transfer for glycerol oxidation.

Keywords: Glycerol, Electro-oxidation, CuO, MSE, TDOS, XRD, Optics, Box-Behnken, ANN.

Résumé

Ce mémoire traite de la valorisation du glycérol par électro-oxydation en utilisant l'oxyde de cuivre (CuO) comme catalyseur. Le CuO a été synthétisé par électrodéposition sur un substrat de cuivre, puis caractérisé par DRX et microscopie optique. La structure cristalline obtenue correspond à une phase monoclinique stable.

L'optimisation via un plan Box-Behnken sur 46 expériences a permis de modéliser l'épaisseur du dépôt en fonction de 5 facteurs : potentiel (1,5–3 V), température (40–80 °C), pH (9–12,5), concentration en CuSO_4 (0,03–0,25 mol/L) et temps (10–30 min). Le modèle obtenu présente un coefficient de détermination $R^2 = 0,9942$, une valeur de $p < 0,0003$ indiquant une haute significativité, et un écart-type résiduel faible.

Les courbes de surface de réponse ont montré que le pH élevé et un potentiel de 3 V favorisent les dépôts les plus épais.

Les réseaux de neurones artificiels (RNA), entraînés sur MATLAB avec 70 % des données, ont permis une prédiction précise de l'épaisseur du dépôt. L'erreur quadratique moyenne (MSE) observée est très faible, avec un coefficient de corrélation $R = 0,99998$, attestant de la qualité du modèle RNA.

Enfin, les études computationnelles ont montré que l'énergie d'adsorption du module CuO sur Cu est de $-1,82$ eV, traduisant une forte stabilité. L'analyse de densité d'états (TDOS) a révélé une bande interdite effective compatible avec le transfert de charge favorable à l'oxydation du glycérol.

Mots clés : Glycérol, Électro-oxydation, CuO, MSE, TDOS, DRX, Optique, Box-Behnken, RNA.

Liste des figures

Figure I.1 : Structure moléculaire du glycérol.

Figure I.2 : Transformation du propylène en glycérol selon le procédé de Solvay via l'épichlorohydrine.

Figure I.3 : Voies naturelles d'obtention du glycérol.

Figure I.4 : Domaines d'applications du glycérol en 1997 en Europe de l'ouest (100%= 200 000 tonnes).

Figure I.5 : Glycérol et chimie organique.

Figure I.6 : Marché mondial du glycérol.

Figure I.7 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible à glycérol en milieu alcalin et d'un électrolyseur.

Figure I.8 : Représentation schématisée de la maille élémentaire de CuO.

Figure I.9 : Structure cristalline en oxyde de cuivre (CuO).

Figure I.10 : Diagramme des enthalpies libres linéarisées en fonction de la température.

Figure I.11 : Exemple d'un procédé d'électrodéposition de cuivre.

Figure I.12 : Mécanisme de formation des couches minces de Cu₂O obtenues par voie Electrochimique.

Figure I.13 : Schéma simplifié d'une cellule d'électrolyse.

Figure I.14 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

Figure II.1 : Représentation schématisée du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des nanostructures de CuO en utilisant potentiostat / galvanostat.

Figure II.2 : Électrodes utilisées A) contre électrode B) électrode de référence.

Figure II.3 : Représentation schématisée du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des nanostructures de CuO en utilisant l'électrolyse.

Figure II.4 : Substrat de cuivre avant (A) et après (B) le traitement.

Figure II.5 : Diagramme de pourbaix pour CuO en solution aqueuse à 25°C.

Figure II.6 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

Figure II.7 : Schéma théorique de la courbe courant-temps.

Figure II.8 : Microscope optique.

Figure II.9 : Diffractomètre à rayons X.

Figure III.1 : Potentiel à circuit ouvert d'une électrode de cuivre plongée dans un électrolyte contenant CuSO₄ + C₃H₆O₃ + NaOH avec t=60s.

Figure III.2 : Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre plongée dans un Électrolyte contenant CuSO₄ + C₃H₆O₃ + NaOH à une vitesse de balayage V_b=20 mV/s.

Liste des figures

Figure III.3 : Les photos de dépôts obtenus après électrolyse dans les différentes conditions opératoires

Figure III.4 : Graphique de normalité des résidus pour l'épaisseur du dépôt – validation de l'hypothèse de distribution normale.

Figure III.5 : Résidus en fonction des valeurs prédites – évaluation de l'homogénéité de la variance et de l'adéquation du modèle.

Figure III.6 : Résidus studentisés en fonction de l'ordre d'exécution des essais – vérification de l'indépendance des erreurs expérimentales.

Figure III.7 : Comparaison entre les valeurs réelles et prédites de l'épaisseur du dépôt – validation de la capacité prédictive du modèle.

Figure III.8 : Effet individuel de chaque facteur (potentiel, température, pH, concentration en CuSO_4 et temps) sur l'épaisseur du dépôt de CuO .

Figure III.9 : Graphique de perturbation montrant la sensibilité de l'épaisseur du dépôt aux variations des cinq facteurs étudiés.

Figure III.10 : Représentation 3D des surfaces de réponse illustrant les interactions entre les facteurs et leur impact sur l'épaisseur du dépôt de CuO .

Figure III.11 : Visualisation des interactions croisées entre les facteurs expérimentaux influençant l'épaisseur du dépôt de CuO .

Figure III.12 : Image au microscope optique (grossissement X200) montrant la surface granulaire d'un substrat de cuivre A) sans dépôt de CuO , B) avec dépôt de CuO

Figure III.13 : Spectre de la diffraction des rayons X (a) de Cu et (b) de dépôt de CuO .

Figure III.14 : Histogramme des erreurs de prédiction du réseau de neurones pour les ensembles d'entraînement, de validation et de test.

Figure III.15 : Nuages de points des valeurs prédites par le réseau de neurones comparées aux valeurs réelles pour les ensembles d'entraînement, de validation, de test et l'ensemble global.

Figure III.16 : Adsorption du module CuO sur le métal Cu .

Figure III.17 : Isosurface NCI de la molécule de CuO adsorbée sur le modèle de métal Cu .

Figure III.18 : Énergie potentielle calculée des facettes de Cu le long de l'axe z .

Figure III.19 : Énergie potentielle calculée des facettes de CuO (111) le long de l'axe z .

Figure III.20 : Densité totale d'états calculée pour le Cu et la matrice de CuO séparés.

Figure III.21 : Diagramme du mécanisme de transfert de charge généré par la différence des fonctions de travail entre le CuO et le métal Cu .

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les propriétés physico-chimiques du glycérol.

Tableau I.2 : Propriétés physique de CuO.

Tableau I.3 : Propriétés cristallographique de CuO.

Tableau I.4 : Quelques propriétés optiques de CuO.

Tableau I.5 : Quelques propriétés électriques de CuO.

Tableau II.1 : Matériel utilisé.

Tableau II.2 : Produit chimique utilisé et caractéristiques.

Tableau II.3 : les conditions d'élaboration de CuO par potentiostat/ galvanostat.

Tableau II.4 : les conditions d'élaboration de CuO par l'électrolyse.

Tableau II.5 : les valeurs de min et max de chaque facture utilisé pour la modélisation.

Tableau II.6 : expériences dans les 46 différentes conditions.

Tableau III.1 : Epaisseurs obtenues dans différentes conditions.

Tableau III.2 : Analyses de variances.

Tableau III.3 : Statistique d'ajustement.

Tableau III.4 : Analyse des résidus diagnostics d'influence.

Tableau III.5 : Valeurs estimées de l'épaisseur du dépôt de CuO calculées à partir de l'équation codée issue du plan Box-Behnken.

Ag/AgCl : Électrode de référence d'argent
ANOVA : ANalysis of VAriance
CASTEP : Cambridge Serial Total Energy Package
CE : Contre électrode
CuO : Oxyde de cuivre
CV : Voltampérométrie cyclique
DHA : Dihydroxyacétone
DMF : N,N-Diméthylformamide
DRX : Diffraction des rayons X
DFT : Density Functional Theory with dispersion
ER : Électrode de référence
ET : Électrode de travail
GEO : Électro-oxydation du glycérol
GGA : Approximation du gradient généralisé
GTBE : Glycerol Tertiary Butyl Ethers
HER : Hydrogen Évolution Réaction
HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance
HOR : Hydrogen Oxidation Réaction
MO : Oxydes métalliques
MTBE : Méthyltertiobutylique
Ncl : Analyse des interactions non-covalentes
OCP : Potentiel en circuit ouvert
ORR : Réaction de réduction de l'oxygène
PBE : Potentiel de Perdew-Burke-Ernzerhof
PH : Potentiel hydrogène
PKM : Polykétomalonate
RCS : Électrode de référence de calomel saturé
RNA : Réseaux de neurones artificiels
TCAC : Taux de croissance annuel composé
TDOS : Total Density of States
USD : United States Dollar des États-Unis
VMD : Visual Molecular Dynamics

Sommaire

Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction	

Chapitre I : Généralités

Introduction	01
--------------------	----

PARTIE 01 : LA VALORISATION DU GLYCÉROL

I.1.1 Définition	05
I.1.2 Propriétés physico-chimiques du glycérol	06
I.1.3 Source de glycérol	07
I.1.4 Applications du glycérol	08
I.1.5 Évaluation économique	10
I.1.6 Méthodes de conversion du glycérol	11
I.1.6.1 Conversion chimique	11
I.1.6.2 Conversion biologique	11
I.1.6.3 Conversion électrochimique du glycérol	12
I.1.7 Catalyseurs à base des métaux nobles pour l'électro-oxydation du glycérol	13
I.1.8 Catalyseurs à base des métaux non-nobles pour l'électro-oxydation du glycérol	15
I.1.9 Propriétés et avantages des catalyseurs à l'oxyde de cuivre	17
I.1.10 Défis des catalyseurs à l'oxyde de cuivre	17

PARTIE 02 : LES OXYDES MÉTALLIQUES

I.2.1 Définition	18
I.2.2 L'oxyde cuivrique	18
I.2.3 Les propriétés de CuO	19
I.2.3.1 Propriétés chimiques	19
I.2.3.2 Propriétés physiques	20
I.2.3.3 Propriétés structurales du CuO	21
I.2.3.4 Propriétés optiques	23
I.2.3.5 Propriétés électriques	23

Sommaire

I.2.4 Formation des oxydes de cuivre	24
I.2.4.1 A base de cuivre	24
I.2.4.2 Oxydation du cuivre en Cu_2O	24
I.2.4.3 Oxydation du Cu_2O en CuO	25
I.2.5 Le choix de CuO	26
I.2.6 Applications de l'oxyde de cuivre	26

PARTIE 03 : ELECTRODEPOSITION ET ELECTROLYSE

I.3.1 Electrodeposition	26
I.3.1.1 Définition	26
I.3.1.2 Principes fondamentaux de l'électrodeposition	26
I.3.1.2.1 Le transfert de masse	28
I.3.1.2.2 Le transfert de charge.....	28
I.3.1.2.3 La cristallisation (la germination et la croissance)	29
I.3.1.3 Paramètres qui influent l'électrodeposition du CuO	29
I.3.1.3.1 Paramètres du bain d'électrolyte	30
I.3.1.3.2 Paramètres électrochimiques	30
I.3.1.3.3 Paramètres du substrat	31
I.3.2 Electrolyse	31
I.3.2.1 Influence de différents paramètres sur l'électrolyse	32
I.3.2.1.1 Influence du pH	32
I.3.2.1.2 Influence de la température	33
I.3.2.1.3 Influence de la concentration de la solution.....	33
I.3.2.1.4 Influence de la densité de courant.....	34
I.3.2.1.5 Influence de l'agitation du bain	34
I.3.2.1.6 Influence des additifs	35
I.3.3 Avantages et inconvénients de la méthode électrodeposition.....	36

PARTIE 04 : METHODE DE MODELISATION PAR PLAN D'EXPERIENCE

I.4.1 Plan d'expérience	36
I.4.1.1 Définition	36
I.4.1.2 L'objectif du plan d'expérience	36
I.4.2 Plans de Box-Behnken	37

Sommaire

I.4.2.1	Definition	37
I.4.2.2	Principe et objectif du plan d'expériences Box-Behnken	38
I.4.2.3	Propriétés des plans de Box-Behnken	38
I.4.2.4	Méthodologie de la surface de réponse de Box-Behnken	38
I.4.2.5	Application et analyse	39
I.4.2.6	Analyse graphique du modèle	39
I.4.2.7	Principaux avantages des plans d'expériences	39

PARTIE 05 : LA MODELISATION RNA

I.5.1	La modélisation.....	40
I.5.2	Les réseaux de neurones artificiels	40
I.5.2.1	Définition	40
I.5.2.2	Apprentissage.....	40
I.5.2.3	Validation.....	41
I.5.2.4	Résultats de la modélisation (élaboration du modèle)	41

Chapitre II : Matériels et techniques expérimentales

Introduction	42
II.1 Matériel utilisé	42
II.2 Produits utilisés	43
II.3 Dispositif expérimental	44
II.3.1 Montage et appareillage électrochimique	44
II.4 Préparation de surface des substrats	47
II.5 Milieu d'étude	48
II.6 Techniques électrochimique	50
II.6.1 Potentiel à circuit ouvert (OCP)	50
II.6.2 voltampérométrie cyclique	50
II.6.3 Chronoampérométrie	51
II.7 Modélisation et optimisation : représentation du modèle de régression	52
II.8 Le séchage des couches préparées	54
II.9 Détermination de l'épaisseur	54

Sommaire

II.9.1 Méthode basée sur l'application de la loi de Faraday	54
II.9.2 Méthode basée sur la différence de poids	55
II.10 Techniques de caractérisation	56
II.10.1 Microscope optique	56
II.10.2 Diffraction des rayons X (DRX)	57
II.11 Etude computationnelle	58

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractérisations électrochimiques	59
III.1.1 Potentiel en circuit ouvert (OCP)	59
III.2 Voltampérométrie cyclique	60
III.3 Résultat de l'optimisation et modélisation	61
III.4 Résultats obtenus par logiciel Design Expert 13.....	63
III.5 Équation Finale en Termes de Facteurs Codés	66
III.6 Comparaison entre prédictions du logiciel et résultats obtenus	67
III.7 Résultat de microscope optique.....	74
III.8 Résultat de DRX	75
III.9 Résultats de la modélisation par les réseaux de neurones artificielles (RNA)	76
III.10 Résultat de l'étude computationnelle	81
III.10.1 Mécanisme de dépôt de CuO sur le métal Cu	81
III.10.2 Transfert de charge au sein de la matrice CuO/Cu	82
Conclusion.....	85
Références bibliographique	87

Introduction générale

La recherche de solutions innovantes et durables pour la production de produits chimiques à haute valeur ajoutée à partir de ressources renouvelables est au cœur des préoccupations scientifiques et industrielles actuelles. Dans ce contexte, la valorisation de la biomasse s'impose comme une stratégie cruciale pour réduire notre dépendance aux ressources fossiles et promouvoir une économie circulaire. Parmi les biomolécules prometteuses, le glycérol, un co-produit abondant de l'industrie du biodiesel, se distingue comme l'un des dix produits biosourcés à fort potentiel de marché, comme souligné par le Département de l'Énergie des États-Unis [1]. Sa structure polyol en fait un précurseur idéal pour la conversion en une gamme diversifiée de produits chimiques d'intérêt industriel, tels que les acides carboxyliques, les aldéhydes et les cétones, via des réactions d'oxydation, notamment par électro-oxydation [2,3]. L'électro-oxydation du glycérol représente une voie particulièrement attrayante, offrant une alternative plus propre, plus efficace et moins énergivore que les méthodes catalytiques conventionnelles.

Cependant, le développement de catalyseurs performants, stables et économiquement viables pour l'électro-oxydation du glycérol demeure un défi scientifique et technologique majeur. De nombreux systèmes catalytiques actuels, bien qu'efficaces, reposent souvent sur l'utilisation de métaux nobles coûteux et rares (comme le platine ou l'or), ce qui limite leur applicabilité à grande échelle et soulève des préoccupations de durabilité et de coût. Par ailleurs, les problématiques de sélectivité des produits, de stabilité à long terme des catalyseurs et de robustesse des procédés restent des obstacles significatifs à surmonter pour une implémentation industrielle. Face à cette problématique, notre étude se concentre spécifiquement sur la conversion du glycérol en utilisant l'oxyde de cuivre (CuO) dans le but de développer un catalyseur capable de remplacer efficacement les métaux nobles tout en optimisant les paramètres clés du processus d'électro-oxydation.

L'oxyde de cuivre (CuO) est un matériau qui a suscité une attention considérable, étant l'un des oxydes semi-conducteurs les plus anciens et les plus étudiés, avec des recherches remontant à 1920 [4]. Reconnu comme un semi-conducteur de type p avec une bande interdite étroite (généralement comprise entre 1,2 eV et 2,00 eV) [4], le CuO offre un profil de

propriétés exceptionnelles. Il est largement disponible, non-toxique, présente une excellente stabilité chimique, une faible résistance à la corrosion, de bonnes propriétés électriques et optiques, et une efficacité élevée d'absorption de la lumière visible. Ces caractéristiques, associées à la maturité des méthodes de préparation des couches de CuO [4], le positionnent comme un candidat prometteur pour un large éventail d'applications, allant de la catalyse aux capteurs de gaz, en passant par les batteries lithium-ion, les supercondensateurs, les cellules solaires, le stockage magnétique, la photodétection, et la spintronique [4]. Sa pertinence pour les réactions catalytiques et électrocatalytiques en fait un choix stratégique pour le défi de la valorisation du glycérol.

Dans ce contexte, le présent travail a pour objectif de contribuer au développement de catalyseurs à base de CuO pour l'électro-oxydation du glycérol, en se focalisant sur des aspects critiques de la synthèse et de la performance. Nous cherchons notamment à contrôler la qualité et l'épaisseur des couches catalytiques, des paramètres essentiels pour maximiser l'efficacité de la conversion du glycérol et la durabilité du catalyseur. L'étude explore ainsi divers paramètres de synthèse et d'opération, incluant la composition de l'oxyde métallique (spécifiquement le CuO), les conditions de dépôt (par électrodéposition), et les paramètres électrochimiques de la réaction, afin d'identifier les conditions optimales pour une performance électrocatalytique améliorée.

La méthodologie adoptée dans cette étude est pluridisciplinaire. Après la synthèse des catalyseurs par électrodéposition, les matériaux obtenus ont été soumis à des analyses de caractérisation, notamment par des méthodes optiques et la diffraction des rayons X (DRX), pour confirmer la formation de CuO et évaluer ses propriétés structurales. Parallèlement, nous avons intégré des outils de modélisation avancée. Une modélisation par plan d'expérience (DoE) a été réalisée en utilisant le logiciel Design-Expert 13 pour une exploration systématique de l'espace des paramètres et l'identification des interactions, les graphes obtenus par ce logiciel ayant aidé à comprendre la fiabilité de notre modèle. Enfin, une modélisation par Réseaux de Neurones Artificiels (RNA) a été effectuée sur MATLAB, permettant d'établir des relations complexes et non linéaires entre les variables de processus et la performance du catalyseur, offrant ainsi une capacité de prédiction et une compréhension approfondie du système d'électro-oxydation du glycérol par le CuO. Cette approche intégrée vise à fournir une feuille de route complète pour le développement de catalyseurs de CuO performants et durables pour la transformation électrochimique du glycérol.

De plus, les analyses d'adsorption et de propriétés électroniques ont été réalisées pour éclairer davantage le mécanisme d'électro-oxydation du glycérol sur la matrice CuO/Cu préparée.

Cette étude vise à valoriser de glycérol en utilisant l'oxide cuivrique CuO par la voie d'électrocatalytique. Elle se structure autour d'une introduction générale, de trois chapitres et d'une conclusion générale.

- Le premier chapitre établit les bases théoriques de notre étude. On y aborde la valorisation du glycérol, ses propriétés et son potentiel. On y détaille également les oxydes métalliques, avec un focus sur l'oxyde de cuivre (CuO), ses caractéristiques et pourquoi il est une alternative prometteuse aux métaux nobles. Les principes d'électro-oxydation et d'électrolyse sont ensuite expliqués, mettant en lumière leurs avantages. Enfin, ce chapitre introduit les méthodes de modélisation utilisées : le plan d'expérience (DoE) pour l'optimisation des processus et les réseaux de neurones artificiels (RNA) pour la prédiction et l'optimisation des performances catalytiques.
- Le deuxième chapitre décrit la méthodologie expérimentale. On y présente les matériaux et les techniques de synthèse des catalyseurs de CuO par électrodéposition, détaillant les conditions opératoires. Les méthodes de caractérisation des matériaux, telles que les analyses optiques et la diffraction des rayons X (DRX), sont également expliquées. Enfin, une étude computationnelle est réalisée pour éclairer l'influence du comportement d'adsorption du CuO sur la surface de Cu sur l'efficacité de l'électro-oxydation du glycérol.
- Le troisième chapitre présente et discute les résultats de nos expérimentations et modélisations et l'étude computationnelle. Il commence par l'analyse des caractérisations des catalyseurs de CuO, en reliant les conditions de synthèse aux propriétés des matériaux. Enfin, les résultats des modélisations par DoE et RNA sont présentés, montrant leur capacité à prédire les performances et à approfondir la compréhension du système.

Introduction

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Le glycérol, un sous-produit abondant de l'industrie du biodiesel, représente aujourd'hui un enjeu majeur en termes de valorisation. Sa production massive a créé un excédent significatif sur le marché, transformant ce qui était autrefois une ressource marginale en une matière première potentiellement précieuse. Ce chapitre explore les différentes facettes de cette valorisation, en se concentrant particulièrement sur son électro-oxydation comme voie prometteuse pour la production de composés à haute valeur ajoutée.

Nous débuterons par une exploration approfondie du glycérol lui-même, en détaillant ses propriétés physico-chimiques, ses diverses sources et ses applications actuelles et potentielles. Une attention particulière sera portée aux méthodes de conversion existantes, avec un focus sur l'oxydation du glycérol, et une analyse comparative de ses différentes formes. Les défis économiques liés à sa valorisation seront également abordés, soulignant l'importance d'optimiser les processus de conversion.

La catalyse joue un rôle central dans l'efficacité de ces transformations. À cet égard, nous examinerons les catalyseurs à base de métaux nobles et non-nobles utilisés dans l'électro-oxydation du glycérol. Une partie sera consacrée aux catalyseurs à base d'oxyde de cuivre obtenus par électrodéposition, mettant en lumière leurs propriétés, avantages et les défis associés à leur utilisation. Cette section introduira également une discussion plus large sur les oxydes métalliques en général, avec un examen détaillé de l'oxyde cuivrique (CuO), ses propriétés et les méthodes de sa formation.

Le processus d'électrodéposition, une technique clé pour la synthèse de ces catalyseurs, sera ensuite explicité. Nous en définirons les principes fondamentaux, les paramètres influents et les avantages et inconvénients de cette méthode. Enfin, pour optimiser les performances de ces systèmes, nous aborderons les méthodes de modélisation. Le plan d'expérience de Box-Behnken sera présenté comme un outil puissant pour la modélisation par plan d'expérience, permettant d'analyser l'influence de multiples paramètres et d'optimiser les conditions opératoires. Parallèlement, l'application des réseaux de neurones artificiels (RNA) pour la modélisation des processus électrocatalytiques sera explorée, offrant une perspective sur l'exploitation des données pour prédire et améliorer les résultats.

PARTIE 01 : Généralité sur le glycérol

I.1.1 Définition

Le glycérol est un tri-alcool qui se trouve sous la forme d'un liquide, visqueux, inodore, transparent et très hygroscopique car il comporte trois fonctions hydroxyle ($-OH$). Le glycérol (propane-1,2,3-triol) ou glycérine est un composé organique naturel de formule : $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$ [5] qui n'est ni toxique ni irritant, biodégradable et recyclable et qui possède une série de propriétés physiques et chimiques [6].

Le glycérol a été découvert en 1779 par le pharmacien suédois/allemand K.W.Scheele [7], lorsqu'il a fait chauffer un mélange de litharge (oxyde de plomb, PbO) et d'huile d'olive [8]. C'est jusqu'à 1811 que le glycérol a été nommé ainsi par le chimiste français M.E.Chevreur qui publia en 1823, le premier brevet sur la procédure pour obtenir des acides gras en utilisant une base [8].

Le glycérol est un composé naturel directement obtenu à partir de la biomasse par transestérification ou hydrolyse des huiles végétales, il compte donc parmi les ressources renouvelables les plus accessibles. Avec le développement croissant de L'industrie des biocarburants, la production de glycérol a rapidement augmenté à un rythme de 3,75% par an depuis 1992 entraînant ainsi une baisse de son coût (environ 0,5 €/kg). Par conséquent, son abondance naturelle, mais aussi sa non-inflammabilité, Ainsi que sa faible toxicité permettent d'envisager son utilisation en tant que produit de base issu de la biomasse pour l'élaboration d'une grande variété de composés de valeur ajoutée [9,10]. La problématique centrale de cette étude est la valorisation du glycérol, une molécule dont l'importance ne cesse de croître. Pour la comprendre pleinement, nous allons l'aborder sous divers angles. Nous examinerons d'abord ses propriétés physico-chimiques, qui sont essentielles pour comprendre son comportement et ses applications. Ensuite, nous identifierons ses sources principales ainsi que les méthodes actuelles de sa production. Nous explorerons également ses diverses applications industrielles existantes, tout en analysant l'évolution de son marché. Enfin, nous terminerons par une présentation des principales méthodes de conversion du glycérol en produits à plus forte valeur ajoutée.

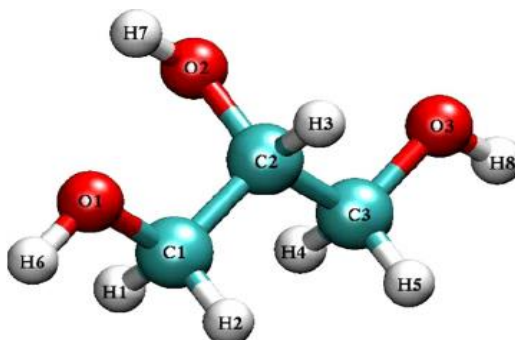


Figure I.1: Structure moléculaire du glycérol.

I.1.2 Propriétés physico-chimiques du glycérol

Le glycérol est le sous-produit majeur lors de production du biodiesel: environ 1 kg de glycérol est produit lors de l'obtention de 9 kg de biodiesel [12,13]. Cette molécule se présente à température ambiante sous la forme d'un liquide incolore, visqueux, inodore, non toxique et très hygroscopique [14]. Le glycérol est très réactif de par la présence de trois groupements hydroxyles (2 primaires et un secondaire). Le glycérol est totalement soluble dans l'eau et dans les alcools, mais insoluble dans la plupart des solvants organiques (ie., benzène, etc.). Les différentes propriétés physico-chimiques du glycérol sont consignées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1: Les propriétés physico-chimiques du glycerol.

Propriétés physiques	Propriétés chimiques
Le point d'ébullition : 290 °C	Formule brute : C ₃ H ₈ O ₃
Le point de fusion : 18°C	Synonyme : propane-1, 2,3-triol, 1,2,3-propanetriol, 1,2,3-trihydroxypropane, glycérine
Le point d'éclair : 160°C	Composition molaire : C 39.13% ; H 8.76% ; O 52.12%
Densité (20°C) : 1.261 g/cm ³	Masse molaire : 92.09 g.mol ⁻¹
Viscosité (20°C) : 1.5 Pa.s	pKa : 14.4
Energie calorifique : 4.32 Kcal/g	Diamètre moléculaire : 0.547 nm
Tension de surface : 64 mN/m	Moment dipolaire : 4.21 D
Solubilité : Insoluble dans le benzène, chloroforme, huile, CCl ₄ , CS ₂ , éther de	

pétrole	
Miscibilité : Eau, éthanol	

I.1.3 Source de glycérol

Jusqu'en 1949, le glycérol a été obtenu comme co-produit lors de la transformation des acides gras et huiles végétales et animales on nommera par la suite glycerol ou glycérine naturelle, la molécule obtenue comme co-produit de transesterification, saponification, etc... Quand des huiles grasses (triglycérides) sont saponifiées durant la fabrication du savon, le glycérol est récupéré comme un sous-produit. Le premier processus de synthèse de glycérol a été appliqué en 1949. Ce procédé est développé à partir de propylène qui peut être chloré en chlorure d'allyle avec un rendement élevé, ce dernier passe par différentes étapes pour obtenir in fine le glycerol (Figure I.2) [15].

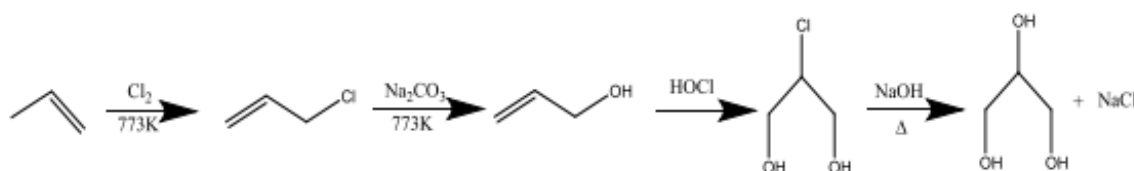


Figure I.2: Transformation du propylène en glycerol selon le procédé de Solvay via l'épichlorohydrine.

Entre 1960 et 1970, la production de glycérol susmentionnée représentait entre 50 et 60% du marché. Avec l'évolution des marchés, la disponibilité de la glycérine naturelle (ex-triglycérides) a augmenté, ce qui a diminué l'attractivité du glycérol synthétique (i.e., ex-propylène) [15].

Le glycérol naturel est ainsi de nos jours majoritairement obtenus à partir des triglycérides présents dans les huiles végétales et dans les graisses animales par transesterification, saponification et hydrolyse.

- ❖ La transestérification (par exemple dans le processus de fabrication de biocarburants ou biodiesel).
- ❖ L'hydrolyse.
- ❖ La saponification, méthode d'obtention des savons qui conduit à ce sous-produit à forte valeur ajoutée qu'est le glycérol.

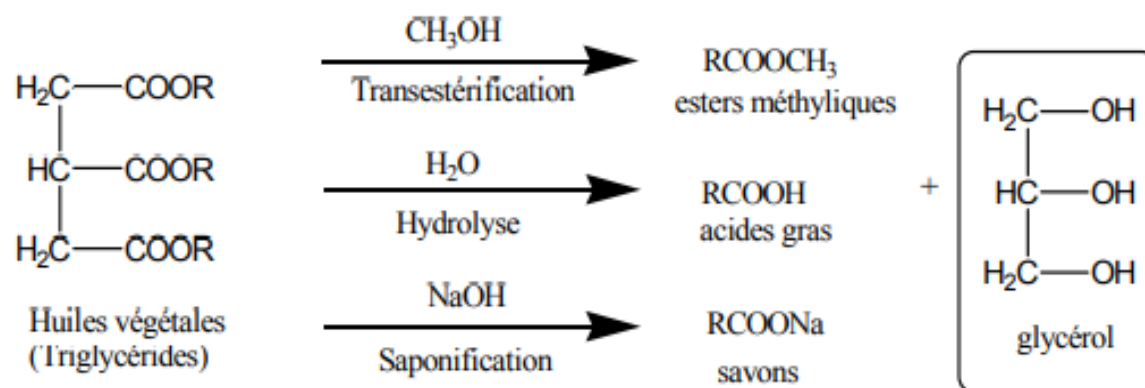


Figure I.3: Voies naturelles d'obtention du glycérol.[16]

I.1.4 Applications du glycérol

Le glycérol possède une combinaison de propriétés physiques et chimiques intéressantes qui sont utilisées dans une multitude de produits. On peut dénombrer plus de 1500 emplois possibles, notamment en tant qu'émollient, hydratant, épaississant, solvant et adoucissant. Le glycérol est principalement employé dans :

- L'industrie cosmétique et du dentifrice
- Celle de la pharmacie (ces 2 secteurs représentent 30% du marché global), ou elle entre dans la formulation de médicaments pour le cœur.

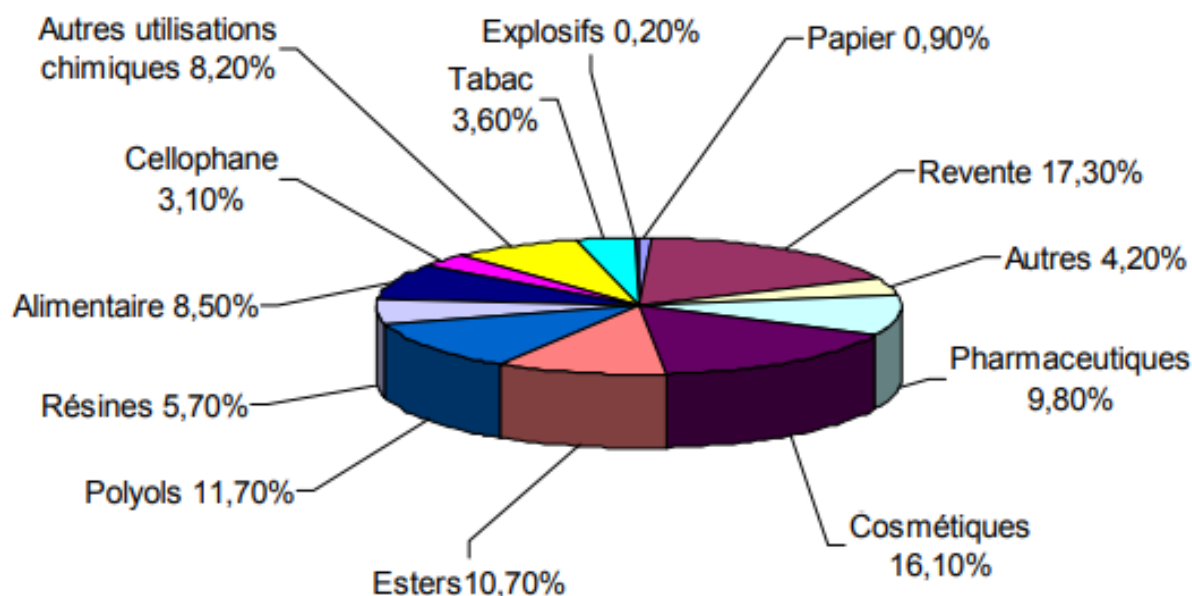


Figure I.4 : Domaines d'applications du glycérol en 1997 en Europe de l'ouest (100%= 200 000 tonnes).[16]

Les autres secteurs d'utilisation sont :

- ❖ Aliments et boisson.
- ❖ Huiles et graisses de lubrification.
- ❖ L'industrie du tabac, en tant qu'humidifiant des feuilles de tabac et plastifiant des papiers à cigarette (triacétine).
- ❖ La fabrication des explosifs (nitroglycerine).
- ❖ La confection des cellophanes et des emballages à usage alimentaire.
- ❖ Les produits cosmétiques (crèmes et lotions) pour son caractère hygroscopique.
- ❖ La chimie des esters de glycérol ou polyglycérols.

L'exploitation du glycérol dans les processus de chimie fine représente actuellement un axe de recherche fondamental. Par analogie avec la chimie du propylène, de nombreux travaux récents se sont ainsi orientés vers la conversion du glycérol en produits à plus forte valeur ajoutée. schéma regroupe les principales transformations réalisées à partir du glycérol (Figure I.5) [17,18,19].

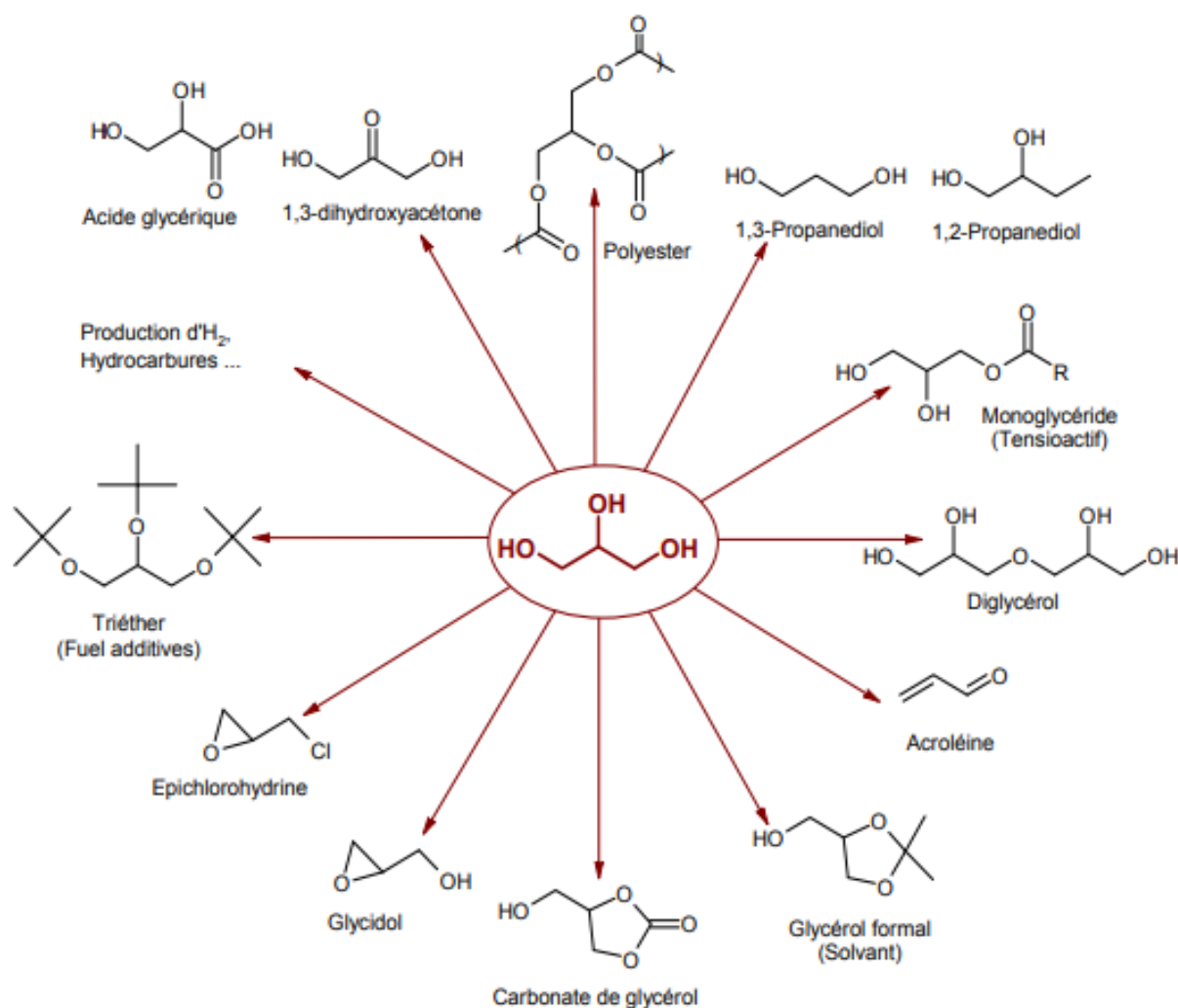


Figure I.5 : Glycérol et chimie organique. [17-18-19]

Avant d'obtenir certains des produits précités, le glycérol doit être transformé en substances plus complexes permettant directement la fabrication des produits industriels, les dérivés concernés sont les polyglycérols et les esters.

Pour l'ensemble de ces marchés, le glycérol est appelé à remplacer les polyols tels que les glycols (d'origine pétrochimique) ou encore le sorbitol.

I.1.5 Évaluation économique

La production mondiale de glycérol est estimée à environ 750 000 tonnes par an, presque entièrement produite à partir de triglycérides (bio glycérol) et seulement 12% de la production mondiale est réalisée par synthèse [20].

Les prix du glycérol sont fortement dépendants sur l'offre. Dans un proche avenir, l'offre de glycérol brut pourrait être largement tributaire de l'usine de biodiesel en raison de la croissance de sa production, avec une capacité estimée de biodiesel de 12 mégatonnes par année 1,2 mégatonnes de glycérol seront produites et devenues un vrac de matières premières renouvelables [21].

La taille du marché mondial du glycérol devrait atteindre environ 5,9 milliards USD d'ici 2033, contre 4,9 milliards USD en 2023, avec un TCAC de 1,9 % au cours de la période de prévision de 2023 à 2033.

Cela est dû à la demande croissante des secteurs alimentaire, nutraceutique et pharmaceutique. Il est utilisé dans de nombreux produits alimentaires, notamment le lait concentré et les viandes transformées [21].

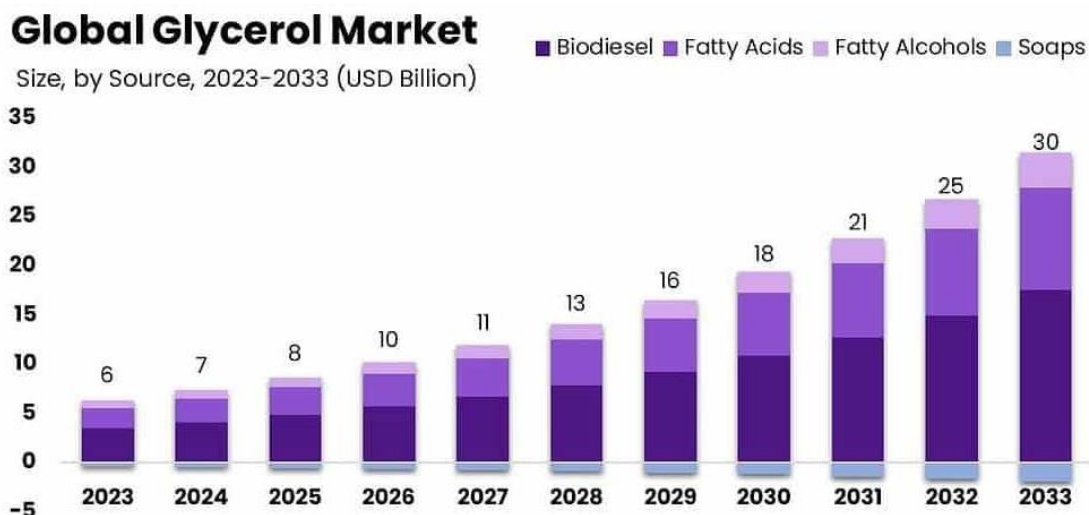


Figure I.6 : Marché mondial du glycérol.[21]

I.1.6 Méthodes de conversion du glycérol

Il ressort clairement de ce qui précède que le glycérol est disponible en grandes quantités. De plus, sa production devrait continuer de croître, entraînant une baisse continue de ses prix en raison de l'augmentation de la production de biodiesel.

Malgré toutes ces applications, le glycérol reste un sous-produit majeur de la synthèse du biodiesel conduisant avec une forte accumulation de glycérol brut. Les techniques classiques de purification du glycérol brut en vue de sa réutilisation sont lourdes et trop coûteuses [22]. Pour cela la conversion du glycérol en produits de valeur ajoutée a été une piste de recherche qui a suscité un intérêt significatif ces dernières années [24] de différentes voies sont suivies afin de valoriser le glycérol.

I.1.6.1 Conversion chimique

Afin de transformer le glycérol en large éventail de produits à grandes valeurs, différentes méthodes chimiques sont utilisées dans ce sens telles que l'oxydation catalytique, qui permet de produire des molécules hautement fonctionnelles comme l'acide glycérique et le dihydroxyacétone (DHA), la polymérisation oxydante pour synthétiser des polycarboxylates comme le polyketamalonate (PKM), l'éthérification pour obtenir des carburants oxygénés tels que le glycérol éther tertiobutylique (GTBE), l'hydrogénolyse pour produire des propandiols, la déshydratation pour générer de l'acroléine, un intermédiaire industriel important, et le reformage en phase vapeur ou liquide pour produire de l'hydrogène. Ces méthodes, bien que efficaces, présentent des inconvénients tels que l'utilisation d'oxydants puissants, des conditions de haute pression et température, ainsi que des coûts élevés et un impact environnemental négatif [27].

I.1.6.2 Conversion biologique

Contrairement à la voie chimique, cette technologie de bio conversion du glycérol est moins étudiée. Le glycérol brut peut se convertir en 1,3-Propanediol, Hydrogène ; Acide propanoïque et tréhalose, n-Butanol, Acide glycérique, Acide citrique, Éthanol, Acides gras polyinsaturés, biopolymères [25] ainsi que d'autres produits.

Cette voie se base sur l'utilisation de différentes espèces telles que les bactéries, la levure et les champignons et d'autres espèces [25] où leur culture est très coûteuse et compliquée [26].

La fermentation et la digestion anaérobie et les autres méthodes biologiques sont très sensibles aux petits changements des conditions (T, P...) [25,27].

Pour cela, la bioconversion du glycérol est très difficile à exploiter, coûteuse, très faible du côté du rendement et avec une mauvaise sélectivité qui est liée au petit changement de condition de travail [25,27].

I.1.6.3 Conversion électrochimique du glycérol

La conversion électrochimique du glycérol peut être réalisé dans une cellule électrochimique soit en milieu acide, soit en milieu basique. Le milieu réactionnel sera choisi en fonction des produits recherchés, de la stabilité des métaux (catalyseurs) et du coût de fonctionnement du système. Les piles à combustibles et les électrolyseurs fonctionnent avec des électrodes à base de métaux nobles comme le platine, le palladium, le ruthénium, l'or, ou non nobles comme le nickel et le cobalt. De tous ces métaux, le platine est considéré comme le catalyseur de référence en milieux acides et basiques pour les réactions de réduction de l'oxygène (ORR pour oxygen reduction reaction) [28], de dégagement d'hydrogène (HER pour hydrogen evolution reaction), d'oxydation de l'hydrogène (HOR pour hydrogen oxidation reaction) et des alcools (AOR pour alcohol oxidation reaction) [29], etc. En milieu acide, le platine est jusqu'à présent le seul métal capable d'initier l'oxydation des alcools par la rupture des liaisons C-H [30-31] à bas potentiels. Aussi, de nombreux métaux sont instables en milieu acide, même le palladium qui fait partie de la famille du platine et donc considéré comme un métal noble, ne possède pas une stabilité suffisante en milieu acide et subit des phénomènes de corrosion et de dissolution pour des potentiels d'électrodes relativement faibles.

En milieu alcalin, la majorité des métaux utilisés comme catalyseurs (platine, palladium, métaux non nobles, etc.) présente une certaine stabilité non seulement vis-à-vis des réactions d'oxydation d'alcools à l'anode des réacteurs électrochimiques, mais aussi vis-à-vis des réactions de réduction de l'oxygène (ORR) ou de l'eau (HER) à la cathode des réacteurs électrochimiques. De plus, le milieu alcalin est plus avantageux que le milieu acide. En effet, en milieu acide la rupture de la liaison C-C lors de l'oxydation du glycérol est favorisée, conduisant en plus des produits en C3 désirés à des produits de faibles valeurs ajoutées comme l'acide formique, l'acide oxalique et l'acide glycolique. En milieu alcalin la dissociation du glycérol lors de son adsorption (la rupture de la liaison C-C) est limitée et le glycéraldéhyde et/ou le dihydroxyacétone deviennent les intermédiaires/produits de réaction majoritaires [31].

Les réacteurs électrochimiques pour l'oxydation du glycérol en milieu alcalin peuvent être utilisés dans les configurations « pile à combustible » ou « cellule d'électrolyse », comme

présenté sur la **Figure I.7**. Dans le cas de la configuration « pile à combustible », l'oxydation direct du glycérol se produit à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode, conduisant à la co-production de produits chimiques à haute valeur ajoutée et d'énergie électrique. Dans la configuration « cellule d'électrolyse », la formation de composés à valeur ajoutée à l'anode se produit simultanément avec celle d'hydrogène à la cathode [32]. Cette dernière configuration avec co-génération de produits à valeur ajoutée et d'hydrogène peut représenter un excellent moyen pour décroître le coût de production de l'hydrogène provenant d'autres sources que les réserves fossiles.

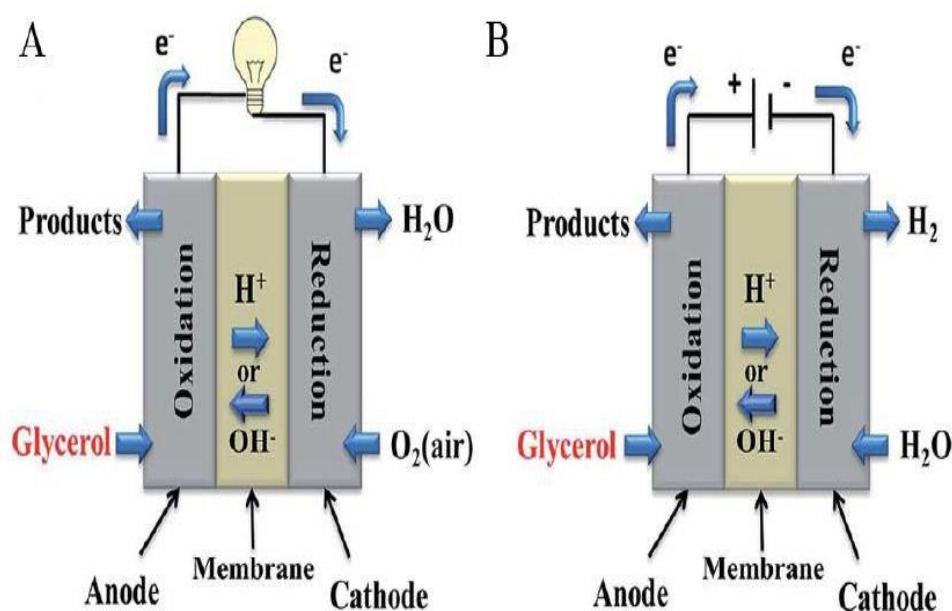


Figure I.7 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (A) à glycérol en milieu alcalin et d'un électrolyseur (B).

La conversion du glycérol, un sous-produit abondant de l'industrie du biodiesel, par l'électro-oxydation, est un domaine de recherche important. Ce processus nécessite des catalyseurs pour fonctionner efficacement. La recherche actuelle explore l'utilisation de deux grandes catégories de catalyseurs : les métaux nobles et les métaux non-nobles. L'étude de ces différents types de catalyseurs est essentielle pour développer des méthodes efficaces de valorisation du glycérol.

I.1.7 Catalyseurs à base des métaux nobles pour l'électro-oxydation du glycérol

a. L'or

L'or est généralement considéré comme un mauvais catalyseur, bien que ses propriétés électrocatalytiques suscitent un intérêt fondamental. Cette caractéristique peut s'expliquer, en

partie, par la large fenêtre de potentiel disponible pour l'électrochimie faradique en milieu aqueux, environ 2 V.

L'électroactivité de l'or vis-à-vis de la réaction d'électro-oxydation du glycérol (GEO) se caractérise par une forte dépendance au pH. De manière générale, le pH joue un rôle fondamental dans les vitesses de réaction et les mécanismes d'électro-oxydation des petites molécules organiques, comme le méthanol, l'éthanol, l'éthylène glycol, etc., sur des métaux nobles tels que Pt, Au, Pd et Ag.

Bien qu'il n'y ait pas encore eu d'étude électrochimique systématique en milieu alcalin, l'électrode en or montre une tendance générale d'activité envers le glycérol (ou les petits alcools) avec l'augmentation des ions OH⁻ dans le système électrochimique [33].

b. Platine

Ces dernières années, plusieurs études ont été menées sur des électrodes à base de platine pour l'oxydation du glycérol. Fernandez et al. ont analysé les produits de réaction de l'oxydation du glycérol sur des catalyseurs à base de nanoparticules de platine supportées sur Nanotubes de carbone obtenus par réduction par l'éthylène glycol. Les nanoparticules de Pt présentent des tailles de l'ordre de 2,8 nm. L'étude de l'activité par voltammétrie a mis en évidence l'existence de plusieurs pics d'oxydation du glycérol. En outre, le pH du milieu a un effet notable sur l'électro-oxydation du glycérol. En milieu acide, l'oxydation du glycérol conduit aux acides glycolique, oxalique et ts alcools) avec l'augmentation des ions OH⁻ dans le système électrochimique.

Formique lorsque le potentiel est fixé à une valeur située dans la zone de formation des oxydes de surface. Cependant, lorsque le potentiel d'électrode est fixé à une valeur située avant le début de la formation des oxydes de surface du platine, la sélectivité vers la formation de glycéraldéhyde devient très élevée. En milieu alcalin, bien que la vitesse de conversion soit sensiblement plus élevée qu'en milieu acide, très peu de produits provenant de la rupture de la liaison C-C sont obtenus, indépendamment du potentiel appliqué à l'électrode. Sur la base de mesures HPLC et de nano Balance électrochimique à cristal de quartz, Kwon et al. ont trouvé une dépendance du mécanisme avec le pH : la formation de glycérate à partir de glycéraldéhyde adsorbé se produit principalement en milieu alcalin. Lorsque le pH diminue, le glycéraldéhyde devient le principal produit de réaction [34].

c. L'argent

En 2016, Skrzynska [35] se sont intéressés à l'étude de catalyseurs de type Ag/Al₂O₃ préparés à partir de différents solvants (eau, méthanol, eau + acide citrique, eau + acide oxalique) pour l'oxydation du glycérol. En tenant compte des méthodes de préparation et des conditions de réaction, les résultats qu'ils ont obtenus montrent que les différents catalyseurs à base d'argent supportés sur alumine peuvent être utilisés dans l'oxydation du glycérol.

d. Le palladium

Plusieurs études ont été menées sur les nanoparticules de palladium pour l'électrooxydation du glycérol. Simões [36] ont observé que le palladium devenait actif vis-à-vis de l'oxydation du glycérol à partir de 0,55 V vs. RHE. Ils ont observé par infrarouge in situ six bandes d'absorption entre 1100-1600 cm⁻¹ correspondantes aux produits d'oxydation suivants du glycérol en milieu alcalin : glyceraldéhyde, glycérate et dihydroxyacétone.

I.1.8 Catalyseurs à base des métaux non-nobles pour l'électro-oxydation du glycérol

En pratique, afin de résoudre les problèmes connus par les métaux nobles (la rareté, le prix cher, l'empoisonnement et l'instabilité), les chercheurs se sont basés sur les nanoparticules alternatives (non-platiniques (non-Pt)) ayant une activité électrochimique significative comme anode ou cathode.

a. Nickel

Le nickel (Ni) est l'un des métaux de transition non-Pt les plus couramment utilisés et sert à fabriquer les électro-catalyseurs que l'on trouve dans de nombreux systèmes électrochimiques [32]. Comme le glycérol n'est pas réduit à la cathode, les matériaux à base de Ni conviennent parfaitement à la technologie GEOR sans membrane avec production cathodique simultanée de H₂. Cependant, les électro-catalyseurs à base de Ni ont un potentiel excessif élevé, c'est-à-dire supérieur à 1,2 V par rapport à la RHE [38].

Les catalyseurs à base de Ni sont des candidats appropriés pour le GEOR car ils présentent une activité électro-catalytique élevée, une durabilité dans les solutions alcalines et une capacité antipoison [39]. Mais malgré ça le carbonate et l'oxalate étaient les principaux produits sur Ni/C à des concentrations plus faibles de glycérol, tandis qu'à des concentrations plus élevées, le formiate l'emportait avec une faible sélectivité envers les produits en C3 (c'est-à-dire le glycérol, le glycolate et le tartrate)[38].

b. Le cuivre

Des études récentes ont été menées sur des catalyseurs monométalliques non-nobles. Moreira[40]. ont étudié l'oxydation du glycérol en milieu alcalin sur des catalyseurs à base de cuivre déposés sur différents supports (Cu/Al₂O₃, Cu/ZnO et Cu/MgO). La performance des catalyseurs a été évaluée en termes de rendement et de sélectivité vers l'acide lactique (lactate). Des sous-produits comme le 1,2-propanediol (propylène glycol) et l'acétol (1-hydroxyacetone) ont été observés en phase liquide pour un rapport molaire NaOH/glycérol = 1. En outre, d'autres produits séparés par analyses HPLC n'ont pas pu être identifiés. Ces auteurs ont également effectué des tests sans NaOH et aucune production d'acide lactique n'a été obtenue, mais un rendement moyen de 8% en 1,2-propanediol pour une conversion de 12% en glycérol a été observé. Ainsi, ils ont conclu que le cuivre et le milieu alcalin sont nécessaires pour la transformation du glycérol en lactate.

D'autres études ont été effectuées par Yin [41]. Sur la conversion hydrothermale du glycérol en acide lactique en présence des catalyseurs à base de cuivre tel que le Cu/hydroxyapatite (Cu/HAP), Cu/MgO et le Cu/ZrO₂. L'espèce CuO présente dans chaque catalyseur est réduite en Cu⁰ métallique qui correspond aux sites actifs pour la conversion du glycérol en milieu alcalin. Les catalyseurs Cu/MgO et Cu/HAP possédant une basicité élevée présentaient une activité catalytique plus élevée que celle du Cu/ZrO₂ pour la conversion du glycérol en acide lactique (lactate). Une sélectivité en acide lactique variant entre 88% et 90% a été obtenue. En outre l'effet de la concentration de glycérol, de la concentration de NaOH et de la température de réaction sur la conversion hydrothermale du glycérol a été évalué pour chaque catalyseur avec une énergie sensiblement égale à 117,2 kJ/mol.

c. L'oxyde de cuivre

Catalyseurs d'oxyde de cuivre sur Oxyde de cuivre (II) (CuO) basés, sont une classe essentielle de catalyseurs disponibles dans une variété de applications industrielles être utilisé. Ces catalyseurs sont particulièrement connus pour leur capacité à réactions d'oxydation pour accélérer efficacement, et ils jouent un rôle crucial dans le le contrôle des émissions ainsi que dans la synthèse organique.

Plusieurs études récentes ont été faites sur des catalyseurs d'oxyde de cuivre dans l'oxydation du glycérol par Gumaa A M Elnagar, Mohamed R Rizk, Muhammad G Abd ElMoghny, Amina Mazhar, et Mohamed S El-Deab [42].

Ces études ont été menées pour explorer les activités catalytiques et les performances de la réaction d'oxydation au support vers les espèces de CuO pur et de CuO dopé, Cu ivoire et rouge, à base de lactate de sodium et hydroxyde de sodium dans des milieux basiques en général confirment leur activité pour l'électro- oxydation du glycérol et de l'électrolyte support utilisé.

Ces études ont aussi confirmé que la morphologie du dépôt joue un grand rôle pour son activité et des produits obtenus comme le DHA, les lactates et le propylène glycol.

I.1.9 Propriétés et avantages des catalyseurs à l'oxyde de cuivre

❖ **Activité d'oxydation élevée** : L'oxyde de cuivre a une forte affinité pour l'oxygène et agit comme un catalyseur efficace pour Réactions d'oxydation, qui ont lieu à des températures relativement basses.

❖ **Respectueux de l'environnement et économique** : En comparaison à Catalyseurs de métaux précieux (comme le platine ou le palladium), les catalyseurs à base d'oxyde de cuivre constituent une alternative rentable et moins toxique. Ils offrent une solution respectueuse de l'environnement pour de nombreux procédés chimiques.

❖ **Large gamme d'applications** : Ces catalyseurs ont un large éventail d'utilisations, de l'épuration des gaz d'échappement à la synthèse organique, et offrent des solutions pour le Chimie fine, Pétrochimie et génie de l'environnement.

❖ **Haute stabilité** : L'oxyde de cuivre est thermiquement stable et conserve son activité même à des températures élevées.

I.1.10 Défis des catalyseurs à l'oxyde de cuivre

❖ **Frittage à haute température** : À des températures très élevées, cela peut Frittage venir, ce qui peut réduire l'activité catalytique. L'utilisation de stabilisateurs ou Matériaux de support comme l'oxyde d'aluminium peut atténuer ce problème.

❖ **Sensibilité aux composés soufrés** : Les catalyseurs à base d'oxyde de cuivre peuvent traverser des composés de soufre être désactivé. Des matériaux d'entrée propres sont nécessaires pour garantir un fonctionnement efficace.

PARTIE 02 : LES OXYDES MÉTALLIQUES

I.2.1 Définition

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène [43]. Les oxydes métalliques constituent une classe de matériaux d'une importance considérable tant sur le plan scientifique que technologique. Ils trouvent de vastes et intéressantes applications dans divers domaines technologiques.

Les propriétés physicochimiques des couches minces d'oxyde métallique sont étroitement liées aux processus de préparation et aux conditions de fonctionnement. En effet, il est possible d'obtenir des couches minces ayant une structure amorphe ou cristalline [44].

Auparavant, des recherches ont été consacrées aux oxydes métalliques avant de s'intéresser à leur aspect de couches minces, ces oxydes sont l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO₂), l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de tungstène (WO₃), l'oxyde cuivreux (Cu₂O) et l'oxyde de cadmuim (CdO). Récemment, plusieurs couches minces d'oxydes métalliques ont émergé tels que l'oxyde de vanaduim (V₂O₅), l'oxyde de nickel (NiO₂), l'oxyde de molybdène (MoO₂) et l'oxyde de cuivre (CuO) présentent une combinaison intéressante de propriétés multifonctionnelles optoélectroniques [44].

I.2.2 L'oxyde cuivrique

L'oxyde de cuivre (CuO) est un semi-conducteur naturellement de type p avec une bande interdite de 1,4 eV et un gap indirect. CuO est utilisé dans les capteurs de gaz, dans les piles solaires, comme catalyseur et comme agent de polissage des verres optiques ou comme pigment.

CuO présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace C2/c. Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (**Figure I.8**).

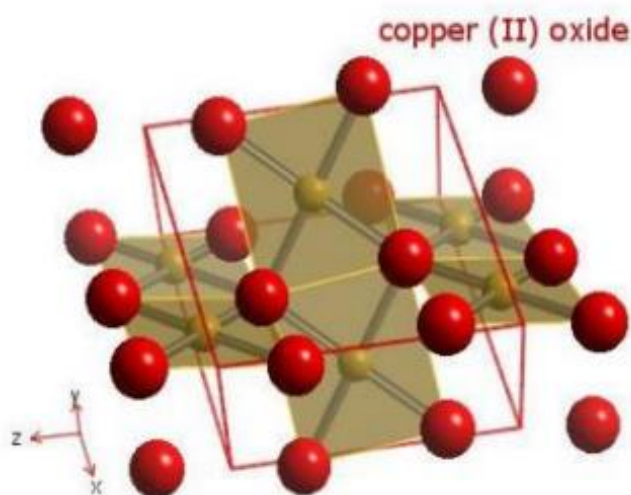


Figure I.8 : Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO.

Le cuivre a deux états d'oxydation +1 et +2, alors que dans des circonstances spéciales, certains composés de trivalent sont également rapportés. Il a été montré que ce cuivre trivalent ne survit pas plus de quelques secondes. Par conséquent, l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont les deux formes stables d'oxyde de cuivre. Cependant, seule la phase oxyde de cuivre (CuO) est signalée comme matériau sensible aux gaz et présente un certain nombre de propriétés intéressantes [46].

Il existe une autre phase d'oxyde de cuivre qui est le paramelaconite (Cu_4O_3), c'est une phase transitoire entre la cuprite et la ténorite, qui représente un potentiel énergétiquement très proche de celles de CuO et Cu_2O . D'après la littérature cette phase n'est pas thermodynamiquement stable [47].

I.2.3 Les propriétés de CuO

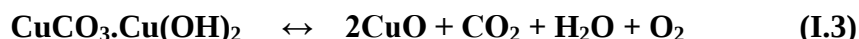
I.2.3.1 Propriétés chimiques

L'oxyde cuivrique (CuO) peut être obtenu facilement en chauffant de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) ou du cuivre dans l'air à 1273-1373 K presque, l'oxyde cuivrique est formé comme suit:



Le CuO se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou bien à partir de Cu_2O lors d'un changement de phase, dépendant de plusieurs paramètres tel que : la température, la pression partielle d'oxygène, la

durée d'oxydation, etc... [48]. Mais dans la méthode industrielle il est préparé en chauffant le minerai de malachite, CuO est produit selon la réaction ci-dessous :



Obtention de l'Oxyde de Cuivre II (CuO) à partir de l'Hydroxyde de Cuivre : En chauffant de l'Hydroxyde de Cuivre, on peut obtenir de l'Oxyde de Cuivre II avec une pureté plus élevée. Le chauffage de l'Hydroxyde de Cuivre provoque une déshydratation qui permet d'obtenir de l'Oxyde de Cuivre II suivant la réaction chimique suivante [48] :



Obtention de l'Oxyde de Cuivre II à partir de chlorure de Cuivre suivant la réaction chimique suivante [49] :



I.2.3.2 Propriétés physiques

L'oxyde cuivrique est un solide noir avec une densité de $6,4 \text{ g/cm}^3$. Il dispose également d'un point de fusion élevé (1330°C) et est insoluble dans l'eau de même que l'oxyde cuivreux, il constitue un semi-conducteur de type p. Contrairement à l'oxyde cuivreux, il dispose d'une large bande d'énergie (1,4 eV à 1,9 eV) [50,51]. Nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitations, pulvérisation et déposition électrochimique [50,52]. D'autres propriétés physiques du matériau sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Propriétés physique de CuO.[53, 54]

Masse volumique	$6,32 \text{ g.cm}^{-3}$
Masse molaire	$79,55 \text{ g.mol}^{-1}$
Paramètre maille à la température ambiante	Monoclinique $a = 4,68 \text{ \AA}$, $b = 3,42 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$, $\beta = 99,54^\circ$
Point de fusion	1599 K
Constante diélectrique relative	12,0

Masse d'un électron de la bande de conduction	0,16-0,46 m_e
Masse d'un trou de la bande de valence	0,54-3,7 m_e
Longueur de la liaison Cu-O	1,95 Å
Longueur de la liaison O-O	2,62 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	2,90 Å
Capacité de chaleur spécifique (Cp)	$460 \pm 10 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Coefficient thermique d'expansion	$12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Conductivité thermique (k)	$17 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$

I.2.3.3 Propriétés structurales du CuO

L'oxyde de cuivre (II) peut exister sous différentes structures cristallines. Nous allons nous intéresser tout particulièrement à la structure monoclinique qui est stable dans les conditions normales [55-56]. Dans cette structure, l'atome de cuivre est coordonné par quatre atomes d'oxygène dans une configuration approximativement carrée et appartenant au groupe spatial C2 /c (Figure II.2), dont les atomes de cuivre et l'oxygène occupent les sites 4c (1/4, 1/4, 0) et 4e (0, y, 1/4) avec $y=0.416$ [57,58] respectivement, avec des paramètres de maille définis dans le tableau II.2. La structure cristalline originale de CuO a été déterminée pour la première fois par Tunnel en 1933, puis analysé en cristal par des méthodes des rayons X en 1970 [59].

Des mesures de diffraction des rayons X (DRX) de certains échantillons de nanoparticules de CuO recuites à différentes températures ont indiqué qu'aucune transition de phase cristalline n'était observée pendant tout le processus de recuit [60]. Cependant, les paramètres de réseau et la taille de particule de ces échantillons augmentent en conséquence avec une augmentation de la température de recuit. Les mêmes résultats sont confirmés par une autre étude réalisée par vidyasagar [61], montrant qu'aucune transition de phase cristalline de CuO ne se produit pendant les procédures de recuit et de refroidissement.

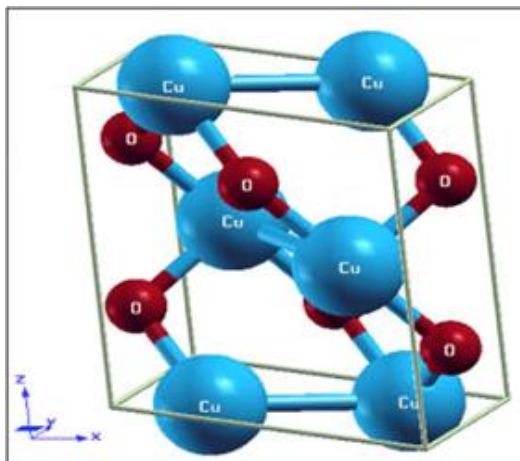


Figure I.9 : Structure cristalline en oxyde de cuivre (CuO)

Les constantes de réseau et d'autres propriétés cristallographiques sont énumérées au Tableau I.3.

Tableau I.3 : Propriétés cristallographique de CuO.[62,63].

Groupe spatial	C2/c
Cellule d'unité	$a = 4.6837 \text{ \AA}$ $b = 3.4226 \text{ \AA}$ $c = 5.1288 \text{ \AA}$ $\beta = 99.548^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$
Volume cellulaire	$81.08 \text{ \AA}^3$
Contenu cellulaire	4 [CuO]
Distances	
Cu-O	$1.96 \text{ \AA}$
Cu-Cu	$2.62 \text{ \AA}$
O-O	$2.90 \text{ \AA}$

I.2.3.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont des paramètres importants pour les couches minces destinés aux dispositifs optoélectroniques. L'importance des propriétés optiques CuO provenant de leurs applications utiles en tant que couche absorbante dans les cellules solaires. Cette application nécessite l'obtention d'une absorption élevée dans la gamme visible du spectre solaire [64].

Tableau I.4 : Quelques propriétés optiques de CuO.[65,66,67,68,69]

Propriétés	CuO
Transmittance dans le visible (%)	25 à 30
Indice de réfraction	1.5
Coefficient d'adsorption (cm^{-1})	$(1.72 \text{ à } 3.52) \cdot 10^4$
Gap optique (eV)	1.2

I.2.3.5 Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre CuO est considéré comme un semi-conducteur de type « p » en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuables aux lacunes de cuivre [70]. Les propriétés électriques du CuO pur sont principalement déterminées par les défauts intrinsèques dominants, comme les lacunes de cuivre et / ou d'oxygène.

Tableau I.5 : Quelques propriétés électriques de CuO.[71-72-73-74]

Propriétés	CuO
Nature de la bande interdite	Directe
Constante diélectrique relative ϵ_r	12
Masse effective de l'électron	$0.16 - 0.46 m_e$
Masse effective du trou	$0.54 - 3.7 m_e$
Mobilité des trous à 300 K pour une conductivité de type p ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	10 à 100
Type de conductivité	P
Conductivité électrique ($(\Omega.\text{cm})^{-1}$)	$10^{-4} \text{ à } 10^{-3}$
Concentration de porteurs intrinsèques (cm^{-3})	1010 à 1016

I.2.4 Formation des oxydes de cuivre

I.2.4.1 A base de cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu. Il s'oxyde sous deux phases binaires stables : l'oxyde cuivreux ou la cuprite (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique ou la ténorite (CuO), selon les réactions chimiques suivantes :



Le CuO se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou bien à partir de Cu_2O lors d'un changement de phase, dépendant de plusieurs paramètres tel que : la température, la pression partielle d'oxygène, la durée d'oxydation, etc.....

I.2.4.2 Oxydation du cuivre en Cu_2O

Le cuivre s'oxyde en Cu_2O sous air entre 170 et 200 °C [75,76]. La phase cuprite ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [77]. Lorsque le cuivre s'oxyde en Cu_2O , il y a modification de la structure, l'insertion d'oxygène et la réorganisation des atomes de cuivre conduit à une expansion de +65% en volume molaire. Cette modification en volume peut générer des porosités ou des défauts dans la microstructure des matériaux. L'oxydation de Cu en Cu_2O se fait en plusieurs étapes [78] :

❖ La première étape est celle de la nucléation qui peut être divisée en quatre périodes, la période d'incubation correspond à la dissolution de l'oxygène gazeux à la surface des particules de cuivre. Au cours de la seconde période, des germes d'oxyde apparaissent sur la surface du métal, isolés les uns des autres. Ils sont localisés au niveau des imperfections du métal, notamment au niveau des dislocations. Les différents germes d'oxyde s'étendent ensuite latéralement, jusqu'à se rejoindre et former un film d'oxyde de quelques nanomètres d'épaisseur.

❖ La deuxième étape est la formation d'un film mince d'oxyde d'une épaisseur pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres. Sous de faibles pressions d'oxygène et à basse température, l'oxydation plus poussée du cuivre métallique est pratiquement

négligeable car elle s'effectue avec une vitesse extrêmement faible. Pour des températures supérieures à 200°C, l'épaisseur de la couche atteint rapidement quelques centaines de nanomètres suivant une loi cubique de la forme $e^3 = k.t$, où e est l'épaisseur de la couche, t le temps d'exposition à l'atmosphère oxydante et k une constante de vitesse d'oxydation fonction de la température et de la pression en oxygène.

I.2.4.3 Oxydation du Cu_2O en CuO

Le CuO est obtenu par l'oxydation de Cu_2O à partir de 300°C [76,79]. Le CuO se forme toujours par oxydation de Cu_2O et jamais par oxydation directe du cuivre métallique. Il y a thermodynamiquement une impossibilité de coexistence du cuivre avec CuO , car quelle que soit la température, l'enthalpie de formation du Cu_2O est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de CuO (Figure I.10). Il n'y a pas d'intersection entre les deux courbes de ΔG_0 (Figure I.10) [77]. Les seuls systèmes observables sont donc le cuivre et le Cu_2O , et le Cu_2O avec le CuO .

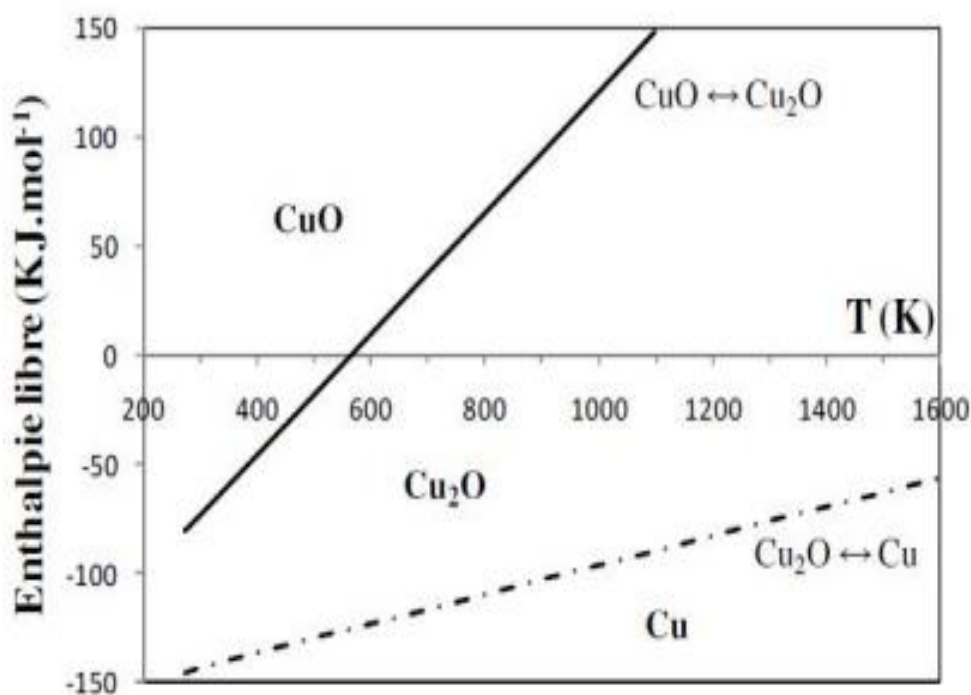


Figure I.10: Diagramme des enthalpies libres linéarisées en fonction de la température.[78]

Le cuivre dans l'air devrait donc s'oxyder complètement à température ambiante (300 K) sous $P(\text{O}_2) = 0.2$ atm si la cinétique n'intervenait pas. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux aspects cinétiques de l'oxydation comme par exemple la taille des particules de cuivre. En effet,

la cinétique de réaction d'oxydation est d'autant plus rapide que la taille des particules de cuivre est petite [80,81].

I.2.5 Le choix de CuO

Dans le cadre de notre étude, notre choix s'est porté sur l'oxyde de cuivre en raison de ses caractéristiques remarquables. Parmi celles-ci figurent l'abondance de ses constituants dans la nature, sa non-toxicité, ainsi que ses propriétés d'inhibition chimique. De plus, il trouve de nombreuses applications prometteuses dans des domaines variés tels que les détecteurs, les batteries au lithium, et notamment les cellules solaires. Dans le cadre de notre étude, notre choix s'est porté sur l'oxyde de cuivre en raison de ses caractéristiques remarquables. Parmi celles-ci figurent l'abondance de ses constituants dans la nature, sa non-toxicité, ainsi que ses propriétés d'inhibition chimique. De plus, il trouve de nombreuses applications prometteuses dans des domaines variés tels que les détecteurs, les batteries au lithium, et notamment les cellules solaires.

I.2.6 Applications de l'oxyde de cuivre

Le CuO a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses applications possibles dans des divers domaines grâce à son inertie chimique, sa non-toxicité, son faible coût de production, son indice de réfraction élevé et en raison d'avantages liés aux propriétés de sa surface. Par exemple, cet oxyde est considéré comme un catalyseur efficace pour la conversion hétérogène des hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau [82], Les capteurs de gaz, les supports de stockage magnétiques, les varistances, la catalyse, l'activité antimicrobienne, les cellules photoélectrochimiques et les batteries [83].

Partie 03 : Électrodéposition et électrolyse

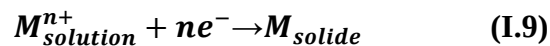
I.3.1 Électrodéposition

I.3.1.1 Définition

L'électrodéposition de couches minces constitue une alternative intéressante aux procédés de dépôt sous vide tels que la pulvérisation cathodique, le dépôt par plasma ou le dépôt chimique en phase vapeur. Ses principaux atouts résident dans la possibilité de réaliser la déposition à température ambiante et à pression atmosphérique. De plus, un choix judicieux des paramètres d'électrodéposition permet un contrôle précis des propriétés des couches minces obtenues.

I.3.1.2 Principes fondamentaux de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intentiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs milieux sont envisageables (aqueux, organiques, sels fondus...etc.) mais le plus souvent, il s'agit d'environnement aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire. La réduction des ions métalliques est représentée comme suit : [84]



L'équilibre électrochimique de cette réaction est défini par un potentiel E équilibre donné par la relation de Nernst :

$$E_{équilibre} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad (I.10)$$

Avec :

E_0 : est le potentiel standard de la réaction dans les conditions standards de pression et de température ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $P = 1\text{ atmosphère}$)

$a_{M^{n+}}$: est l'activité de l'ion M^{n+}

n : est le nombre d'électrodes mis en jeu lors de la réaction

F : est la constante de faraday (96500 C.mol^{-1})

T : est la température absolue (K)

R : est la constante des gaz parfait ($8.314\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

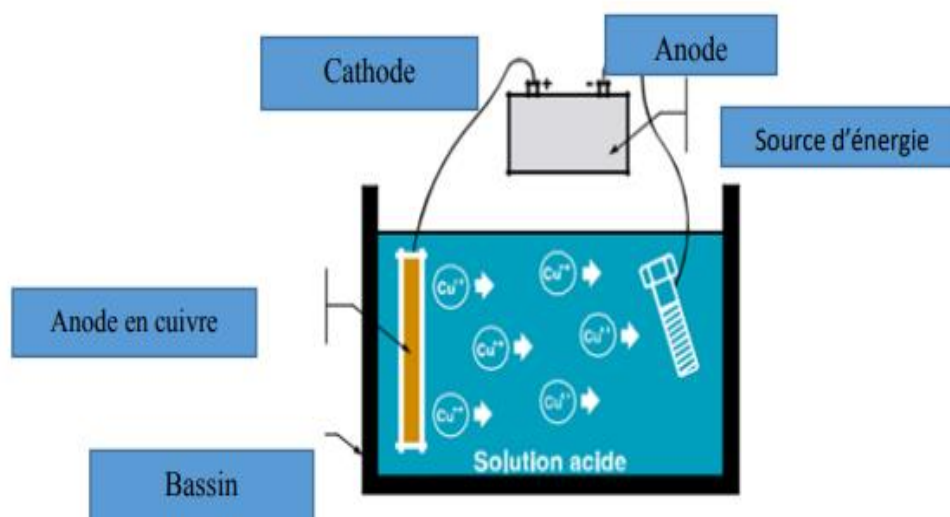


Figure I.11 : Exemple d'un procédé d'électrodéposition de cuivre.[84]

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E_I différent du potentiel E_{eq} (équilibre), on favorise la réaction soit dans le sens (1) de la réduction, soit dans le sens (2) de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe composé d'une succession d'étapes élémentaire en série.

I.3.1.2.1 Le transfert de masse

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions hydratés présents dans la solution se déplacent vers la cathode : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent: [84]

- La migration : déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique.
- La diffusion : déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.
- La convection : transport hydrodynamique ou par agitation mécanique.

I.3.1.2.2 Le transfert de charge

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double couche. La vitesse d'une réaction électrochimique dépend de la vitesse des étapes réactionnelles .il peut se décomposer à des étapes suivantes [84] :

- Adsorption de l'ion solvaté sur la surface d'électrode.

- Déshydratation partielle de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- La Diffusion et la fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

I.3.1.2.3 La cristallisation (la germination et la croissance)

Le mécanisme de cristallisation se produit sur la surface d'électrode en trois étapes suivantes :

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

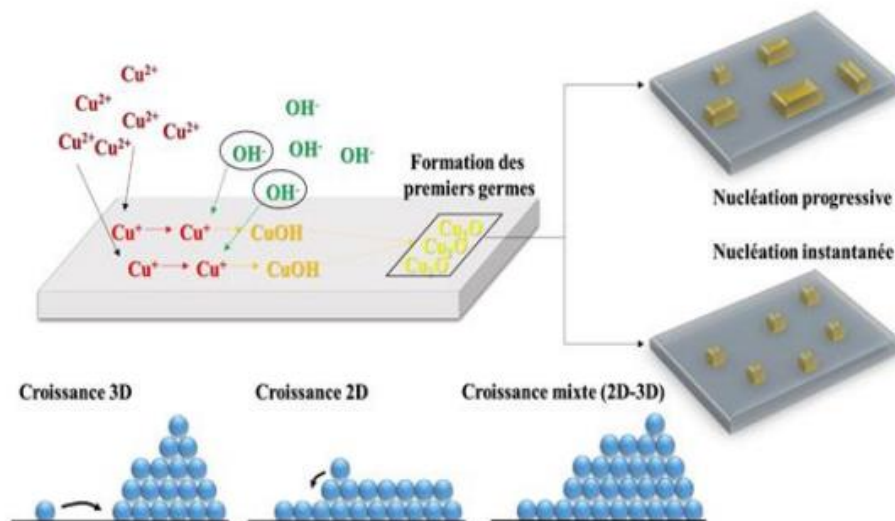


Figure I.12 : Mécanisme de formation des couches minces de Cu₂O obtenues par voie Electrochimique.

I.3.1.3 Paramètres qui influent l'électrodéposition du CuO

Il y'a différents facteurs qui peuvent influencer l'uniformité et la vitesse de dépôt, à savoir: la densité du courant, la composition et la nature de l'électrolyte, l'agitation et la conductibilité de l'électrolyte, le type de polarisation (continue, pulsée), le pH du bain, la température, le métal de base, etc. Le temps d'électrolyse permet d'ajuster l'épaisseur du dépôt, en effet, plus le temps d'électrolyse augmente, plus l'épaisseur du dépôt augmente.

La maîtrise de ces paramètres est essentielle pour contrôler la phase, la morphologie et les propriétés fonctionnelles des films de CuO obtenus par électrodéposition.

I.3.1.3.1 Paramètres du bain d'électrolyte

a. Concentration des précurseurs de cuivre

La concentration des ions cuivre (généralement à partir de sels de cuivre comme le sulfate de cuivre, l'acétate de cuivre, etc.) dans la solution électrolytique affecte la vitesse de dépôt et la morphologie du film. Des concentrations plus élevées peuvent entraîner des vitesses de dépôt plus rapides [85].

b. pH de l'électrolyte

Le pH de la solution a un impact significatif sur la spéciation des ions cuivre, la formation d'hydroxydes et donc sur la composition (Cu_2O ou CuO) et les propriétés du dépôt. Un pH alcalin est souvent utilisé pour la déposition de CuO [86,87].

Il influence la formation de phase CuO , ainsi que les propriétés électriques et optiques des films déposés. Un pH contrôlé est crucial pour obtenir un dépôt de qualité.

c. Température de l'électrolyte

La température du bain influence la cinétique des réactions électrochimiques, la diffusion des ions et la morphologie du dépôt. Des températures plus élevées augmentent la taille des grains et la rugosité de surface, peuvent augmenter la vitesse de dépôt mais aussi affecter l'uniformité et la structure du film [88].

d. Agents complexants

L'ajout d'agents complexants comme le lactate, le citrate, le tartrate ou l'ammoniac peut modifier la concentration des ions cuivre libres, stabiliser la solution et influencer la morphologie et la qualité du film déposé [89].

I.3.1.3.2 Paramètres électrochimiques

a. Potentiel appliqué ou densité de courant

Le potentiel ou la densité de courant appliqué à l'électrode de travail contrôle la vitesse de la réaction électrochimique et donc la vitesse de dépôt. Différents potentiels peuvent favoriser la formation de CuO par rapport à Cu_2O [90].

b. Temps de dépôt

La durée de l'électrodéposition détermine l'épaisseur finale de la couche de CuO [91]. Des temps plus longs conduisent à des films plus épais.

c. Type de technique électrochimique

L'utilisation de techniques telles que la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie ou le dépôt pulsé peut influencer les propriétés du film [92].

d. Agitation de l'électrolyte

L'agitation joue plusieurs rôles dans le processus d'électrodéposition. En effet, elle permet d'assurer les échanges entre la cathode et le sein de la solution et contribue au phénomène de transport et diffusion des ions au niveau des électrodes. D'autre part, elle permet de maintenir une concentration uniforme des ions à proximité de l'électrode et d'éliminer les bulles qui pourraient affecter la qualité du dépôt.

L'agitation assure une distribution uniforme des ions cuivre près de la cathode, favorisant un dépôt homogène [93,94].

I.3.1.3.3 Paramètres du substrat**a. Nature du substrat**

La structure du dépôt, ses propriétés et son adhérence sont fortement influencées par le substrat employé.

Le matériau du substrat (par exemple, cuivre, verre conducteur (FTO), acier inoxydable) peut influencer l'adhérence, la nucléation et la croissance du film de CuO.

b. Préparation de la surface du substrat

Le nettoyage, le polissage et l'activation de la surface du substrat sont cruciaux pour assurer une bonne adhérence et une croissance uniforme du film [95].

I.3.2 Electrolyse

L'électrolyse est un processus d'échange au cours duquel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique. Il permet d'obtenir des réactions chimiques grâce à une activation électrique. Cette activation est assurée par une source de courant continu pour

procurer l'énergie nécessaire à la réaction. La matière à décomposer ou à transférer est dissoute dans un solvant approprié de sorte que ses ions constitutifs soient disponibles pour pouvoir circuler librement dans la solution et dans le sens des deux électrodes ; on appelle cette solution, électrolyte. La liaison entre l'électrolyte et le générateur du courant, est effectuée par l'intermédiaire de deux électrodes immergées dans l'électrolyte (Figure I.1). Une différence de potentiel électrique est appliquée entre les deux électrodes immergées dans la solution. Lors du passage d'un courant électrique continu, les électrodes attirent à elles les ions de charge opposée. La cathode est le siège d'une réduction et l'anode le siège d'une oxydation. On peut dire que l'anode est la borne positive et que la cathode est la borne négative. Notons que ces bornes sont inversées dans le cas d'une pile.

Pour contrôler les réactions dans une cellule d'électrolyse, il faut choisir le matériau de l'électrode ainsi que le type d'électrolyte pour promouvoir une réaction plutôt qu'une autre.

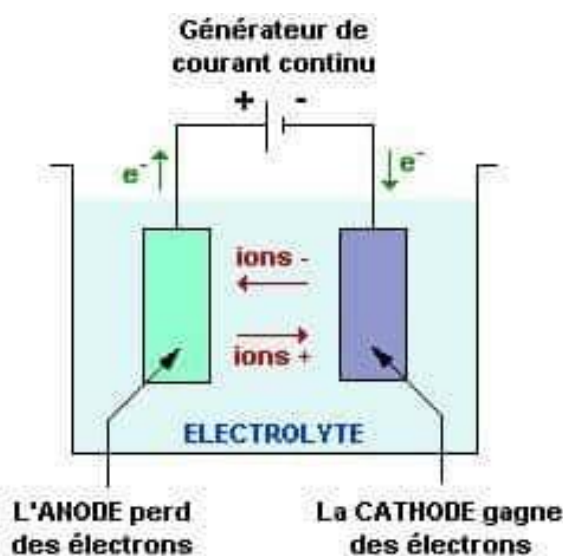


Figure I.13 : Schéma simplifié d'une cellule d'électrolyse.

I.3.2.1 Influence de différents paramètres sur l'électrolyse

I.3.2.1.1 Influence du pH

La stabilité du pH dans le bain électrolytique joue un rôle très important, alors que sa diminution ou son augmentation se répercute sur la qualité du dépôt :

La diminution du pH peut provoquer :

- La fragilisation par l'hydrogène ; étant donné que les potentiels d'équilibres sont en générale négatifs et qui ne peuvent être déposés sur la surface de la cathode sans qu'il y ait un dégagement d'hydrogène (H_2). Cette fragilisation est causée par l'interaction avec les dislocations du réseau, les atomes d'hydrogène entraînent une diminution importante de la capacité de déformation (ductilité) du métal. Il est extrêmement important de respecter les conditions d'électrolyse prescrites dans le but de contrer les effets non visibles mais néfastes de la fragilisation par l'hydrogène (rupture soudaine des matériaux)[96].
- Une diminution du rendement de courant
- Diminution de l'épaisseur de dépôt.

L'augmentation du pH peut conduire à :

- La déposition des sels hydroxydes sur la cathode.
- Un dépôt mat.

Pour éviter ces inconvénients l'ajout d'un sel tampon (exemple: l'acide borique) aux bains électrolytiques est indispensable pour maintenir un pH constant et d'avoir une meilleure qualité de dépôt.

I.3.2.1.2 Influence de la température

L'influence de la température sur l'électrolyse et le dépôt en général peut être visualisée par son augmentation qui conduit aux effets suivants :

- Une augmentation du flux de matière (mobilité des ions électroactifs se présentant à la cathode), qui est dû à la diminution de la viscosité du milieu.
- Une augmentation de la vitesse de formation de dépôt.
- Une augmentation excessive de la température peut former des microcristaux sur le dépôt en obtenant des structures plus grossières à la surface du substrat. L'intérêt principal d'une élévation de la température est l'augmentation de la vitesse de dépôt.

I.3.2.1.3 Influence de la concentration de la solution

Les bains doivent contenir principalement un/ou deux sels précurseurs qui fournissent l'élément à déposer, en présence des additifs. Les bains avec des concentrations faibles en élément à électrodéposer entraînent une augmentation de la surtension, ce qui engendre la

formation de dépôts sous forme de couche minces avec une structure fine, par contre les bains avec des concentrations élevées dépassant une limite déterminée, le dépôt devient pulvérulent et sa vitesse de déposition diminue. Donc, il est nécessaire d'effectuer des essais de dépôts avec différentes concentrations de l'élément à déposer, afin d'optimiser la quantité du sel précurseur dans le bain d'électrolyse [97].

I.3.2.1.4 Influence de la densité de courant

La densité de courant est en fonction du volume de la pièce à revêtir, elle présente une influence très marquée sur la qualité du dépôt de sorte que :

- Un accroissement de la densité de courant favorise le phénomène de germination au dépend du phénomène de croissance ce qui conduit à une structure plus fine de l'élément à déposer.
- Au-delà d'une limite de densité de courant, les dépôts deviennent spongieux ou caviteux et même il peut y avoir des dépôts brûlés.
- Une densité de courant trop faible, favorise la formation d'un dépôt mat à cause de la présence des gros cristaux.
- La densité de courant est influencée par plusieurs facteurs: La température, l'agitation, la conductivité du milieu, le phénomène de transport et de diffusion, la concentration des éléments à déposer, la géométrie du système, la cinétique de la réaction électrochimique, dégagement de l'hydrogène.

I.3.2.1.5 Influence de l'agitation du bain

L'agitation du bain à pour but :

- De provoquer le départ des bulles de gaz qui se forment sur le dépôt et qui sont la source de piqûre.
- D'augmenter l'intensité limite anodique ou cathodique, afin de faciliter la diffusion des espèces électroactives vers les électrodes et donc, d'éliminer le gradient de concentration et d'uniformiser la polarisation des électrodes dans le bain.

L'agitation peut être assurée par:

- Voie mécanique ;
- Par insufflation d'air comprimé (N₂, Ar...) exempt d'huile ;
- Par utilisation des électrodes tournantes ;

- Par circulation du bain grâce à des jets d'électrolyte.

L'agitation présente un inconvénient majeur dans le cas de présence des boues au fond du bain. Lors de l'agitation, ces boues vont être fixées à la surface des dépôts, et par conséquent leurs aspects deviennent mats.

I.3.2.1.6 Influence des additifs

Plusieurs types d'additifs sont utilisés dans la préparation des bains électrolytiques et qui ont pour objectif d'améliorer la qualité des dépôts, parmi lesquelles on a :

- Sels conducteurs (électrolytes supports) :** Ce sont des composés ioniques fortement dissociés, qui ne participent pas aux réactions qui se déroulent à la surface des électrodes. Ils ont pour rôle d'élever la conductivité de la solution, donc augmenter la mobilité des ions présents dans le milieu qui influe sur le pouvoir de répartition et le pouvoir couvrant du dépôt. Les sels les plus utilisés comme électrolytes supports dans les bains électrolytiques sont les chlorures et les sulfates de sodium et de potassium [98].
- Sels tampons :** Ils permettent de maintenir le pH constant du bain et surtout dans le film cathodique. Sans ces composés la réduction des protons H^+ est très favorisée par l'augmentation de la densité de courant et de l'acidité du bain, ce qui se traduit par une élévation du pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxydes. L'acide borique est l'agent tampon le plus utilisé dans les bains électrolytiques.
- Les complexants :** Afin d'obtenir une structure fine et une meilleure qualité de dépôt; l'utilisation des ligands est indispensable pour rendre l'électroréduction de l'espèce à réduire possible au niveau de la cathode. Parmi les complexants les plus utilisés, on trouve: Les formiates, acétates, urée, diméthyl formamide (DMF), glycine, acide glycolique, acide malique, citrates, oxalates, cyanates, thiocyanates, etc
- Additifs organiques et minéraux :** Tout l'art d'obtenir un bain approprié réside dans le fait d'ajouter en faible concentration des additifs qui sont très souvent de nature organique et qui ont des rôles déterminants. En général, ils interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives et permettent de maîtriser la qualité du dépôt en fournissant des propriétés marquées:
- L'eau :** L'eau est le solvant le plus utilisé et le plus dominant dans la composition des bains et dans la majorité des cas de galvanoplastie.

I.3.3 Avantages et inconvénients de la méthode électrodéposition

a. Les Avantages

La méthode de dépôt utilisée dans ce travail est l'électrodéposition, cette dernière offre plusieurs avantages par comparaison à d'autres techniques de dépôt, nous citons [99]:

- La texture du matériau déposé dépend de la composition de l'électrolyte.
- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode, la simplicité, le coût, un état doux de croissance du film et de sa capacité intrinsèque à contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge, ou le potentiel de dépôt.
- Le rendement élevé et la bonne reproductibilité des résultats.

b. Les Inconvénients

- Difficile dans le cas de la Co-déposition de deux ou de plusieurs éléments.
- Le dépôt est effectué uniquement sur les substrats conducteurs, autrement dit, impossible de déposer des couches sur des substrats isolants.

Partie 04 : Méthode de modélisation par plan d'expérience

I.4.1 Plan d'expérience

I.4.1.1 Définition

Les plans d'expériences en général constituent des stratégies efficaces pour concevoir l'expérimentation de manière à minimiser le nombre d'essais à réaliser et, simultanément, à maximiser le nombre des facteurs ou paramètres étudiés. Cette technique permet d'identifier les facteurs expérimentaux les plus significatifs influençant un phénomène puis de quantifier l'influence de chaque facteur, ainsi que les possibles interactions de ces facteurs. Ils permettent également la simplification des analyses statistiques et l'interprétation claire et nette des résultats obtenus.

I.4.1.2 L'objectif du plan d'expérience

L'objectif du plan d'expérience est de nous aider à connaître l'importance de chaque paramètre sur le comportement et la stabilité d'un soutènement en maçonnerie.

a. Facteur

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général, un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que souvent notée par +1).

b. Réponse

La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai ; le plan vise à déterminer les facteurs influençant ou l'évolution de l'influence en fonction de ceux-ci. Cette grandeur est souvent mesurable comme la résistance à la compression, l'affaissement et l'air occlus mais elle peut également être qualitative, par exemple une appréciation visuelle sur l'état d'une surface [100].

I.4.2 Plans de Box-Behnken**I.4.2.1 Définition**

Box et Behnken (1960) ont introduit un type différent de plans d'expériences pour les modèles du deuxième ordre qui permettent l'estimation de certaines interactions.

Comme les plans de Box-Behnken comportent moins de points, leur coût est moindre que celui des plans composites centrés pour le même nombre de facteurs.

Un plan de Box-Behnken est un type de plan de surface de réponse qui ne contient pas un plan factoriel fractionnaire.

Les plans de Box-Behnken pour 3 facteurs impliquent trois blocs, dans chacun, un plan factoriel 2^2 qui est représenté par chaque paire de traitement pendant que le troisième facteur reste fixé à 0. Donc le plan de Box-Behnken de 3 facteurs possède 15 essais (12 arêtes et 3 points au centre) (Figure I.14).

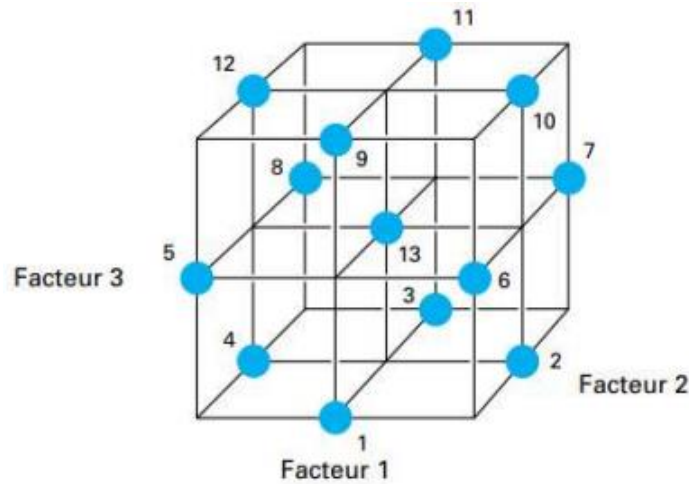


Figure I.14 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

I.4.2.2 Principe et objectif du plan d'expériences Box-Behnken

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube, mais au milieu des arêtes ou au centre des faces (carrés) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de répartir tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère ou sur une hyper sphère suivant le nombre de dimensions. On ajoute des points au centre du domaine d'étude [101].

L'objectif est de déterminer les paramètres des facteurs permettant d'optimiser simultanément (un compromis) plusieurs réponses [102].

I.4.2.3 Propriétés des plans de Box-Behnken

Les plans de Box-Behnken possèdent les propriétés suivantes :

- Ils nécessitent 3 niveaux pour chacun des facteurs ;
- 1, 0 et +1 pour assurer la condition d'orthogonalité ;
- Ils possèdent la propriété de séquentialité ;
- Les erreurs de prédiction sur les réponses calculées sont plus faibles que les erreurs expérimentales [103].

I.4.2.4 Méthodologie de la surface de réponse de Box-Behnken

La méthode de Box-Behnken est un type de plan d'expériences qui permet de construire des modèles quadratiques en optimisant le nombre d'essais nécessaires. Elle est particulièrement adaptée à l'étude des systèmes où les relations entre les variables peuvent présenter une non-

linéarité et où des interactions entre ces variables sont susceptibles d'exister. Cette approche s'avère efficace pour estimer les effets principaux et les interactions avec un nombre restreint de points expérimentaux.

I.4.2.5 Application et analyse

a. Construction du modèle

- ❖ Collecter rigoureusement les données expérimentales conformément au plan de Box-Behnken établi.
- ❖ Exploiter les données recueillies pour ajuster un modèle quadratique décrivant la réponse en fonction des variables d'entrée.

b. Analyse et résultats

- ❖ Analyser méticuleusement les coefficients du modèle afin de déterminer l'influence de chaque facteur individuel ainsi que celle de leurs interactions.
- ❖ Employer des outils graphiques tels que les surfaces de réponse et les courbes de niveau pour visualiser l'impact des différents facteurs sur la réponse étudiée.

c. Optimisation

- ❖ Déterminer précisément les conditions optimales des facteurs permettant d'atteindre la réponse cible.
- ❖ Mener des validations expérimentales complémentaires afin de confirmer la fiabilité des prédictions issues du modèle.

I.4.2.6 Analyse graphique du modèle

Différents graphiques sont disponibles pour restituer de manière interprétable l'équation du modèle empirique. Dans le contexte des plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponse, cette restitution s'effectue essentiellement sous deux formes de surfaces de réponse et de courbes iso-réponse.

Toutefois, avant de se livrer à la représentation de la surface de réponse et des courbes isoréponses, il est important de porter un jugement sur la qualité descriptive du modèle empirique; la construction d'un graphe d'adéquation permet d'atteindre cet objectif.

I.4.2.7 Principaux avantages des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- ❖ Diminution du nombre d'essais;

- ❖ Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs;
- ❖ Détection des interactions entre facteurs;
- ❖ Modélisation des réponses étudiées;
- ❖ Une précision optimum des résultats.

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.

Partie 05 : La modélisation RNA

I.5.1 La modélisation

C'est un processus qui passe par toutes les phases de la démarche scientifique, avec, à partir de l'observation, une conceptualisation du phénomène, une traduction dans un langage (un modèle) et une confrontation du modèle avec de nouvelles observations. Cela peut apparaître trivial, mais il faut rappeler que l'ensemble des phases est influencé par l'expérience et la science de l'observateur.

I.5.2 Les réseaux de neurones artificiels

I.5.2.1 Définition

Les réseaux de neurones artificiels sont des réseaux fortement connectés de processeurs élémentaires fonctionnant en parallèle. Chaque processeur élémentaire calcule une sortie unique sur la base des informations qu'il reçoit. Toute structure hiérarchique de réseaux est évidemment un réseau [104].

I.5.2.2 Apprentissage

L'apprentissage est vraisemblablement la propriété la plus intéressante des réseaux neuronaux. Elle ne concerne cependant pas tous les modèles, mais les plus utilisés.

C'est une phase du développement d'un réseau de neurones durant laquelle le comportement du réseau est modifié jusqu'à l'obtention du comportement désiré. L'apprentissage neuronal fait appel à des exemples de comportement.

Dans le cas des réseaux de neurones artificiels, on ajoute souvent à la description du modèle l'algorithme d'apprentissage [104].

I.5.2.3 Validation

Le programme RNA est totalement paramétrable et il possède deux modes : Direct et inverse.

- Direct : Le programme calcule la valeur de sortie associée quand on lui fournit une valeur d'entrée.
- Inverse : Le programme permet de prédire le ou les facteurs d'entrées associés à une valeur de sortie donnée.

Pour chaque couche de neurone on peut choisir :

- ❖ Le nombre de neurones par couche.
- ❖ La fonction d'activation, bien que nous utilisons dans tous les exemples une fonction de type sigmoïde.
- ❖ Les coefficients d'apprentissage et de moment.
- ❖ La méthode de normalisation, bien que nous avons utilisé uniquement la méthode rescaling illustrée précédemment. Ce programme a été testé sur des expressions analytiques au début, puis nous l'avons mis en œuvre sur des applications réelles par couplage avec le code de calcul par éléments finis Abaqus.

I.5.2.4 Résultats de la modélisation (élaboration du modèle)

Quand un modèle prédictif termine son exécution, la section de résultats vous permet de commuter entre l'affichage des résultats des modèles combinés et celui des résultats des modèles pris séparément. Les résultats des modèles combinés incluent des graphiques d'importance des variables et de fréquences pour le modèle combiné qui a été établi. Cela permet une évaluation visuelle rapide de la performance modèle et d'importance des différents prédicteurs pour obtention du résultat final. Les résultats des modèles pris séparément affichent des informations sur tous les modèles séparés constituant le modèle combiné [105].

Une fois le modèle entraîné, l'exploitation des résultats se fait à travers l'analyse des erreurs statistiques et de la régression linéaire entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites, assurant ainsi une interprétation complète et rigoureuse des performances.

CHAPITRE II

ASPECT EXPERIMENTAL

Introduction

Le chapitre II est consacré à la description des techniques expérimentales et méthodologies employées pour l'élaboration et l'étude de l'oxyde de cuivre (CuO) destiné à l'électro-oxydation du glycérol. L'oxyde de cuivre a été préparé directement sur des substrats de cuivre par oxydation anodique à l'aide d'un potentiostat/galvanostat, dans un dispositif expérimental spécialement conçu pour garantir des conditions optimales de dépôt. La préparation des surfaces des substrats s'est faite par des procédés chimiques et mécaniques afin d'obtenir des surfaces propres et réactives. Plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisées pour caractériser et suivre les réactions : le potentiel à circuit ouvert (OCP), la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie. Afin d'optimiser les paramètres expérimentaux influençant la qualité des dépôts, un plan d'expériences de type Box-Behnken a été utilisé, permettant d'étudier l'effet de facteurs tels que le potentiel appliqué, la température, le pH, la concentration en sulfate de cuivre et le temps. Une modélisation complémentaire a été réalisée par réseaux de neurones artificiels (RNA) afin d'affiner les prédictions. L'épaisseur des dépôts de CuO a été ensuite déterminée par l'application de la loi de Faraday et par différence de masse. En parallèle, une étude computationnelle par simulation Monte Carlo et calculs électroniques a permis de mieux comprendre les interactions entre le dépôt de CuO et le substrat de cuivre, ainsi que les mécanismes de transfert de charge. Pour caractériser la structure et la morphologie du CuO formé, le microscope optique et la diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisés.

II.1 Matériel utilisé

Les matériels utilisés dans la préparation des solutions et dans l'électrolyse/l'électrodéposition est :

Tableau II.1: Les matériaux utilisés.

Équipements de préparation	❖ pH-mètre. ❖ Bain thermostat. ❖ Agitateur magnétique et barreau aimanté. ❖ Balance électronique. ❖ Polisseuse mécanique à jet d'eau distillée (HITECH EUROPE). ❖ Cellule électrochimique a double paroi (100 ml). ❖ Diverses verreries. ❖ Generateur (Peak Tech^R 6120). ❖ Four de calcination. ❖ Un thermomètre. ❖ Eprouvettes / Bicheres. ❖ Potentiostat /galvanostat (AUTOLAB PGSTAT204).
-----------------------------------	--

II.2 Produits utilisés

Les expériences menées dans le cadre de ce travail ont nécessité l'utilisation des produits chimiques dont les caractéristiques sont repertoriées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.2 : produits chimiques utilisés et caractéristiques.

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté	Masse volumique (g/cm ³)	Origine
Sulfate de cuivre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	99%	3,6	Sigma-aldrich
Acide lactique	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	90,08	80%	1,2485	Sigma-aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	100%	2,1	honeywell
Glycérol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,0938	100%	1,260	Biochem
Chlorure de potassium	KCl	74,56	100%	1,96	Specilab

II.3 Dispositif expérimental

II.3.1 Montage et appareillage électrochimique

➤ En utilisant le Potentiostat /Galvanostat (AUTOLAB PGSTAT204) :

Un potentiostat/galvanostat est l'appareil requis pour contrôler une cellule à trois électrodes et exécuter la plupart des expériences électrochimiques.

Le potentiostat mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail (ET) et L'électrode de référence (Réf) d'une cellule à trois électrodes, fait passer un courant I dans la cellule par l'intermédiaire de la contre électrode (CE).

La cellule électrochimique est connectée à un Potentiostat/Galvanostat (AUTOLAB PGSTAT204) qui est lui-même connecté à un micro-ordinateur qui enregistre et contrôle les données selon la technologie réalisée à l'aide d'un logiciel **Nova 2.1.6**.

Le montage utilisé est composé des éléments suivants :

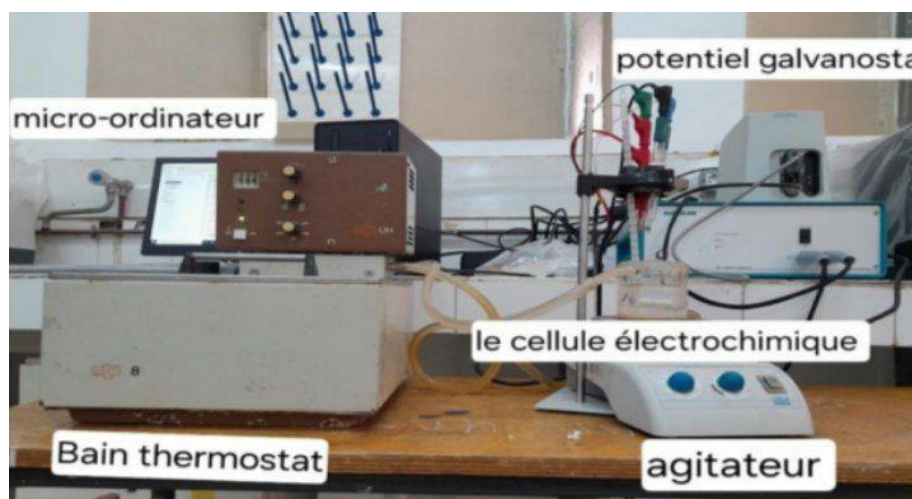


Figure II.1 : Représentation du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des nanostructures de CuO en utilisant potentiostat / galvanostat.

a. Les électrodes

Le montage expérimental que nous avons utilisé est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (AUTOLAB PGSTAT204). Les électrodes que nous avons utilisées sont les suivantes :

- **Electrode de travail (ET) :** c'est une électrode dans un système électrochimique sur laquelle se produit la réaction (cuivre).
- **Electrode de référence (ER) :** c'est une Electrode au Calomel Saturé (ECS) (électrode de Ag/AgCl saturé en KCl), dont le potentiel par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH) à 25 °C est + 0.244V.
- **Contre électrode (Electrode auxiliaire) (CE) :** c'est une électrode de platine disposée en parallèle avec l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.

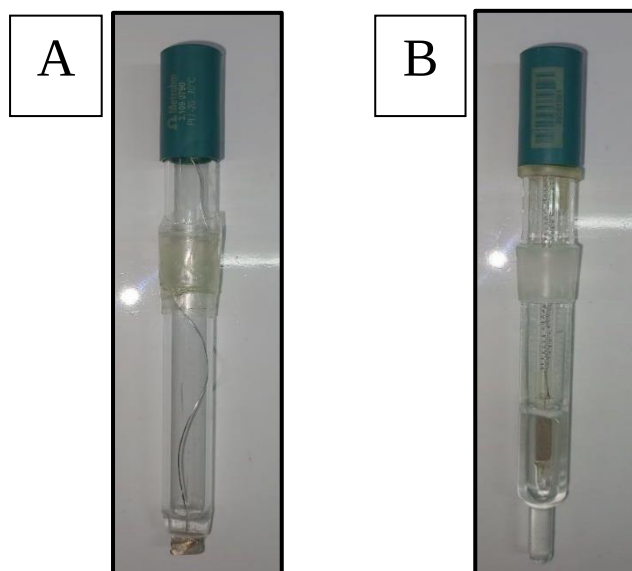


Figure II.2: Électrodes utilisées. « A » Contre électrode (Platine), « B » Electrode de référence (Ag/AgCl).

➤ **En utilisant l'électrolyse**

L'ensemble des expériences ont été réalisées à l'aide du montage suivant : les deux électrodes utilisées sont des plaques de cuivre.

Un générateur a été utilisé pour faire circuler un courant continu qui assure le passage des électrons dans la solution.

Un agitateur magnétique permet d'homogénéiser le milieu réactionnel et d'assurer la circulation du liquide entre les électrodes

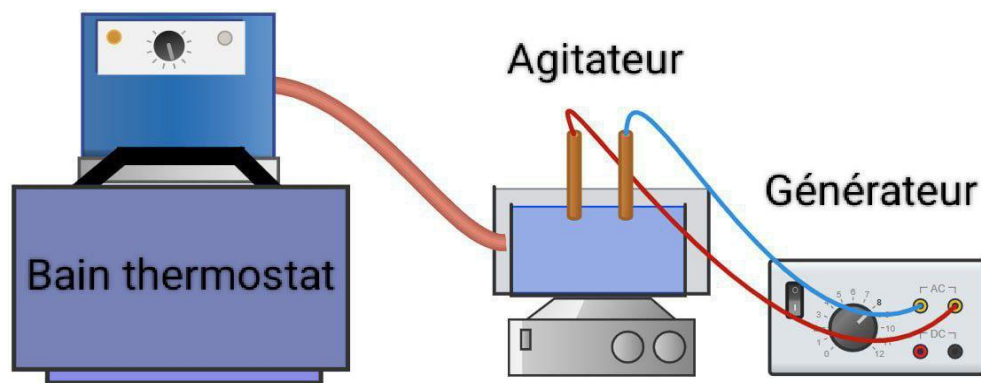


Figure II.3 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches de CuO en utilisant l'électrolyse.

II.4 Préparation de surface des substrats

Afin de garantir une adhérence optimale et une qualité supérieure du dépôt de cuivre, la préparation des substrats en cuivre pour l'électrodéposition suit un protocole rigoureux comprenant plusieurs étapes clés :

a. Polissage mécanique

Afin d'obtenir une surface parfaitement préparée pour le dépôt, un substrat de cuivre traité au laboratoire subit un polissage mécanique précis. Cette procédure consiste à utiliser une série de papiers abrasifs au carbure de silicium, caractérisés par une granulométrie décroissante et rigoureusement contrôlée. La progression s'effectue méthodiquement, débutant par un papier à gros grains pour éliminer les imperfections majeures, avant de passer

graduellement à des papiers à grains de plus en plus fins, permettant d'atteindre une surface lisse et homogène, essentielle à l'adhérence du dépôt ultérieur.

b. Dégraissage chimique

Afin d'assurer une surface exempte de toute impureté susceptible de compromettre la qualité du dépôt, les substrats en cuivre nécessitent un nettoyage méticuleux. Ce processus implique l'élimination des contaminants organiques, des saletés et des huiles par l'utilisation de solvants tels que l'acétone ou l'alcool isopropylique, suivie d'un rinçage abondant à l'eau distillée pour parfaire la propreté de la surface.

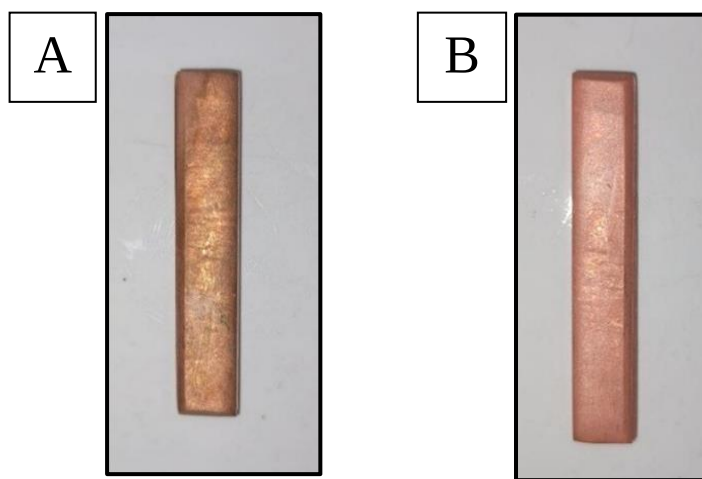


Figure II.4 : Substrat de cuivre avant et après le traitement. « A » avant, « B » après.

II.5 Milieu d'étude

➤ Electrodeposition

Les substrats de cuivre sont prêts à recevoir le dépôt par électrodeposition. Cette étape cruciale consiste à immerger les substrats dans une solution électrolytique enrichie en ions cuivreux. L'application d'un courant électrique à travers cette solution induit la réduction des ions cuivre à la surface des substrats, entraînant la formation progressive d'une couche uniforme de cuivre métallique. La dépendance de la solubilité des ions Cu^+ à différentes températures, à différents pH de solution et à différents potentiels a été expliquée à l'aide du diagramme de Pourbaix.

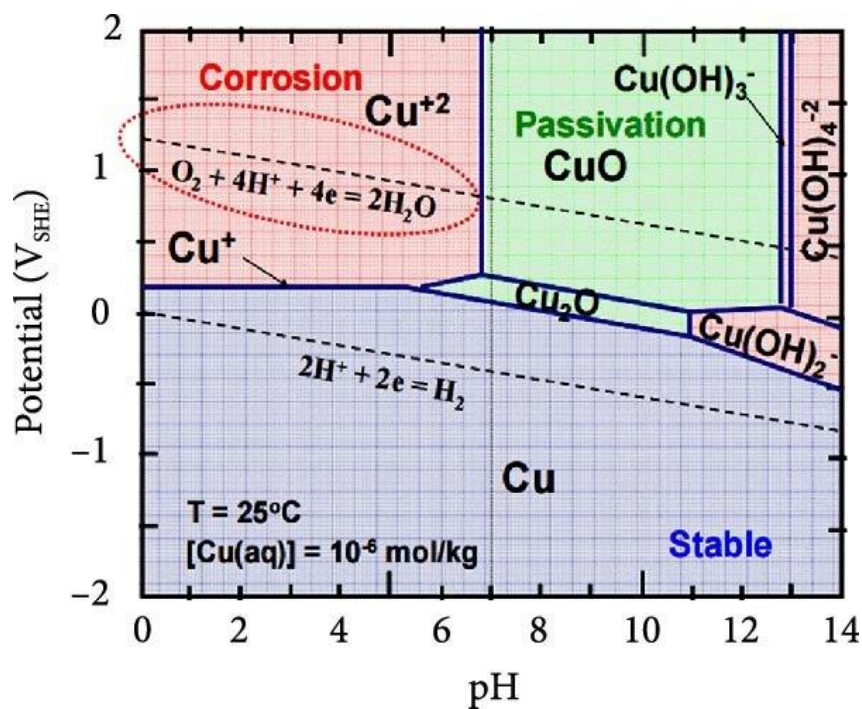


Figure II.5 : Diagramme de Pourbaix pour Cu en solution aqueuse à 25°C.[107]

✧ **Conditions d'élaboration de CuO par le potontionstat**

Le tableau ci-dessous décrit les conditions expérimentales pour la formation des couches minces d'oxyde de cuivre CuO :

Tableau II.3: Les conditions d'élaboration de CuO Par potentiostat/galvanostat.

Composition du bain	CuSO ₄ .5H ₂ O (M)	0,03 – 0,25 [106]
	C ₃ H ₆ O ₃ (M)	3 [106]
	NaOH (M)	7 [106]

Condition expérimentales	Température (°C)	40 -75 [106]
	PH	11,5 – 13 [106]
	Potentiel (V)	-0,35 de -0,65 [107]
	Agitation (RPM)	300
	Electrode de travail	Cuivre

✧ Conditions d'élaboration de CuO par l'électrolyse

Le tableau ci-dessous décrit les conditions expérimentales pour la formation des couches minces d'oxyde de cuivre CuO :

Tableau II.4: Les conditions d'élaboration de CuO par l'électrolyse.

Composition du bain	CuSO ₄ , 5H ₂ O (M)	0,03 – 0,25 [106]
	C ₃ H ₆ O ₃ (M)	3 [106].
	NaOH (M)	7
Condition expérimentales	Température (°C)	40 -80 [107]
	PH	11,5 – 13 [107]
	Potentiel (V)	1,5 – 3 [107]
	Temps (min)	10 – 30 [107]
	Electrode de travail	Cuivre

II.6 Techniques électrochimique

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même. Les méthodes principalement utilisées sont OCP, la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.

II.6.1 Potentiel à circuit ouvert (OCP)

Pour suivre l'évolution du potentiel d'un matériau immergé, la mesure du potentiel en circuit ouvert (OCP) est une technique électrochimique des plus fondamentales. Les résultats présentés précédemment ont été obtenues par le biais de cette méthode spécifique.

L'OCP consiste à mesurer la différence de potentiel établie entre le matériau et une électrode de référence dans des conditions où le courant net est nul, c'est-à-dire lorsque les courants anodique et cathodique s'égalisent.

La mesure a été réalisée de façon continue pendant 60 secondes.

II.6.2 voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse [108]. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit « aller » et le second dit « retour » en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode « Voltammétrie cyclique » (appellation standard. La voltammétrie n'atteint sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller retour, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial E_i , tel que :

$$E = E_i \pm vt \quad (II.1)$$

Où v : la vitesse de balayage, le signe + correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe – à un balayage vers les potentiels négatifs

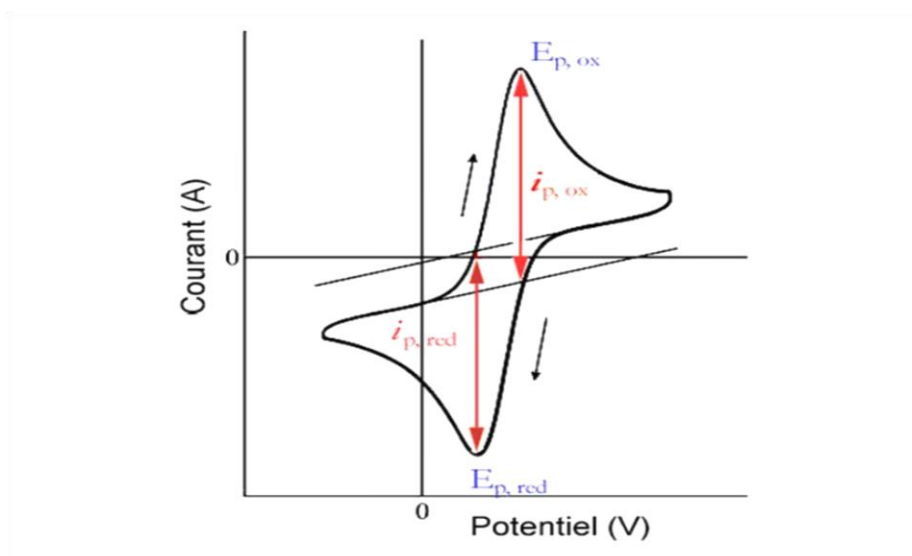


Figure II.6 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques.

La Figure II.6 représente l'allure générale d'un voltampérogramme $I=f(E)$. Les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont :

- $i_{p, red}$, $i_{p, ox}$: courant de pic cathodique et anodique,
- $E_{p, red}$, $E_{p, ox}$: potentiel de pic cathodique et anodique,

L'évolution du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur de $E(t)$, porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme ou aussi courbe de polarisation.

Dans notre travail, le domaine dans le potentiel est +0.6 à -0.5 V/ECS avec vitesse de balayage $V=20$ mV/s à température $T= 60^{\circ}\text{C}$.

II.6.3 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant on fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Le schéma théorique de la courbe couranttemps comprend trois zones distinctes (Figure II.7) :

- ❖ **Zone I** : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.
- ❖ **Zone II** : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.
- ❖ **Zone III** : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé [109].

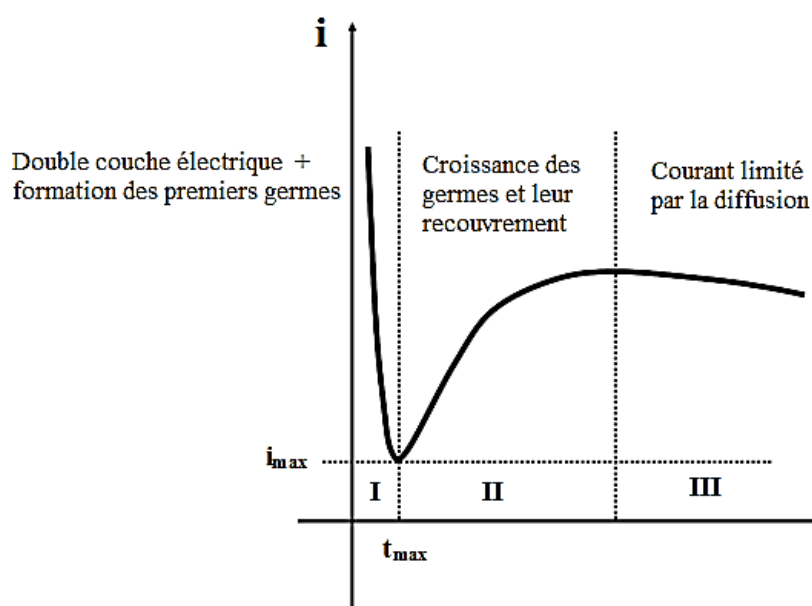


Figure II.7 : Schéma théorique de la courbe courant-temps [110].

Dans notre travail, nous avons utilisé les résultats de la voltammétrie cyclique, nous avons appliqué le potentiel de pic de réduction qui est égal à -0.3568 V qui correspond à la formation de CuO pendant 11 minutes.

II.7 Modélisation et optimisation: représentation du modèle de régression

A l'aide de logiciel **Design Expert 13**, la matrice de **Box-Behnken** est constituée de 5 facteurs tels que le temps d'électrolyse, la concentration en CuSO_4 , le Ph, la température et le potentiel de réduction est utilisée pour dresser un plan d'expérience comprenant 46 essais. La méthodologie d'optimisation entreprise est une démarche statistique qui permet d'obtenir un maximum d'informations sur la variation d'un paramètre avec un minimum d'essais expérimentaux.

Tableau II.5 : Les valeurs min et max de chaque facteur utilisé pour la modélisation.

	Name	Units	Low	Hight
A [Numeric]	Potentiel	V	1,5	3
B [Numeric]	Température	°C	40	80
C [Numeric]	Ph		9	12,5
D [Numeric]	[CuSO ₄]	M	0,03	0,25
E [Numeric]	Temps	Min	10	30

Tableau II.6: Expériences dans les 46 différentes conditions.

Std	Run	Factor 1 A :Potenti el V	Factor 2 : B :Températ ure °C	Factor3 C : Ph	Factor 4 D :[CuSO ₄] M	Factor 5 E :Temp s min	Réponse : L'épaisse ur de dépôt um
1	23	1,5	40	10,75	0,14	20	
2	30	3	40	10,75	0,14	20	
3	17	1,5	80	10,75	0,14	20	
4	22	2,25	80	10,75	0,14	20	
5	12	2,25	60	9	0,03	20	
6	38	2,25	60	12,5	0,03	20	
7	10	2,25	60	9	0,25	20	
8	24	2,25	60	12,5	0,25	20	
9	14	2,25	40	10,75	0,14	10	
10	42	2,25	80	10,75	0,14	10	
11	40	2,25	40	10,75	0,14	30	
12	16	1,5	80	10,75	0,14	30	
13	7	3	60	9	0,14	20	
14	44	1,5	60	9	0,14	20	
15	33	3	60	12,5	0,14	20	
16	43	2,25	60	12,5	0,14	20	
17	5	2,25	60	10,75	0,03	10	
18	35	2,25	60	10,75	0,25	10	
19	41	2,25	60	10,75	0,03	30	
20	3	2,25	60	10,75	0,25	30	
21	27	2,25	40	9	0,14	20	
22	20	2,25	80	9	0,14	20	
23	37	2,25	40	12,5	0,14	20	
24	4	2,25	80	12,5	0,14	20	

25	1	1,5	60	10,75	0,03	20	
26	28	3	60	10,75	0,03	20	
27	8	1,5	60	10,75	0,25	20	
28	39	3	60	10,75	0,25	20	
29	36	2,25	60	9	0,14	10	
30	25	2,25	60	12,5	0,14	10	
31	21	2,25	60	9	0,14	30	
32	31	2,25	60	12,5	0,14	30	
33	18	1,5	60	10,75	0,14	10	
34	45	3	60	10,75	0,14	10	
35	13	1,5	60	10,75	0,14	30	
36	29	3	60	10,75	0,14	30	
37	15	2,25	40	10,75	0,03	20	
38	6	2,25	80	10,75	0,03	20	
39	19	2,25	40	10,75	0,25	20	
40	34	2,25	80	10,75	0,25	20	
41	9	2,25	60	10,75	0,14	20	
42	2	2,25	60	10,75	0,14	20	
43	46	2,25	60	10,75	0,14	20	
44	26	2,25	60	10,75	0,14	20	
45	11	2,25	60	10,75	0,14	20	
46	32	2,25	60	10,75	0,14	20	

II.8 Le séchage des couches préparées

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité, elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires induites à l'interface liquide - vapeur à l'intérieur des pores. Plusieurs chercheurs ont fixé 250°C comme une température optimale pour l'élaboration des couches minces de CuO afin d'éliminer toutes les résidus du solvant [111,112].

Les couches de CuO formées ont été séchées jusqu'à 250 °C pendant 30 minutes.

II.9 Détermination de l'épaisseur

II.9.1 Méthode basée sur l'application de la loi de Faraday

La « loi de Faraday » permet de déterminer la masse m de cuivre déposé par électrolyse en un temps t , qu'il soit issu d'ions cuivre ou de composés contenant du cuivre au nombre d'oxydation n .

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) \left(\frac{M}{z}\right) \quad (\text{II.2})$$

L'intensité du courant d'électrolyse (I) et la constante de Faraday (F) sont des variables clés dans le calcul de la masse.

La masse m peut aussi être exprimée en fonction de la masse volumique (ρ) du métal, de la surface du substrat (S) et de l'épaisseur du dépôt.

$$m = \rho \cdot S \cdot e \quad (\text{II.3})$$

En combinant les équations (II.1) et (II.2), nous obtenons l'épaisseur selon la relation suivante :

$$e = \frac{QM}{Fn\rho S} \quad (\text{II.4})$$

L'épaisseur du revêtement e (en cm) peut être calculée à l'aide de la formule (II.4), qui établit une relation entre les propriétés de la substance et les paramètres électriques avec :

M : représente la masse de la substance libérée à l'électrode.

Q : est la charge électrique totale qui a traversé la substance.

ρ : désigne la masse volumique.

S : correspond à la surface du substrat.

e : épaisseur du revêtement.

F : est la constante de Faraday (96485 C/mole).

n : est la valence du métal.

M : est la masse molaire.

II.9.2 Méthode basée sur la différence de poids

La Formule (II.4), a été adoptée par HE Xin-kuai, dans son étude faite en 2007 sur l'électrodéposition des nanocristallines de chrome à partir du chrome trivalent par le procédé de courant pulsé [113], pour calculer l'épaisseur de la couche de chrome déposée.

La méthode de différence de masse est appliquée généralement en industrie avec une précision suffisante.

$$e = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad (\text{II.5})$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{II.6})$$

Où :

Δm : représente la différence de masse de la pièce en grammes, avant (m_1) et après la déposition (m_2) de chrome en (g).

S : est la surface étalée de dépôt de chrome en (cm^2).

ρ : est la masse volumique du métal à déposer ; $\rho(\text{Cr})=7,2 \text{ g/cm}^3$ et $\rho(\text{Cu})=8,9 \text{ g/cm}^3$.

e : est l'épaisseur de dépôt, en micromètre (cm).

II.10 Techniques de caractérisation

II.10.1 Microscope optique

Le microscope optique est un système optique à lentilles dont le but est d'obtenir une image agrandie de l'échantillon à observer.

Il est basé sur l'interaction entre une onde lumineuse (électromagnétique) avec le matériau à observer. La réponse de ce dernier à cette excitation est la formation de l'image à l'aide d'un microscope optique (encore appelé microscope photonique).



Figure II.8 : Microscope optique.

II.10.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X a été faite par Wilhelm Conrad Röntgen en 1895. La diffraction de rayons X (DRX) est une technique non destructive utilisée pour identifier la structure cristalline des matériaux, qu'ils soient à l'état massif, en couches minces et même sous forme de nanofils, elle permet également de déterminer les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des cristallites. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [118].

- ❖ Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (figure II-9). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés. L'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente qui est caractérisée par le fait que [119,120]:
le champ électromagnétique des RX incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal.
- ❖ Chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les RX incidents.

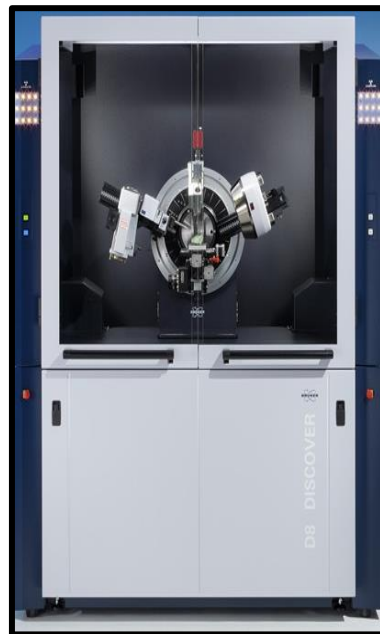


Figure II.9: Diffractomètre à rayons X.

II.11 Etude computationnelle

Matériaux et Méthodes

Les simulations d'adsorption Monte Carlo ont été réalisées à l'aide du logiciel **Materials Studio 2020** [113]. Ces simulations ont permis de calculer l'énergie d'adsorption et d'évaluer le comportement de liaison. L'énergie d'adsorption (E_{ads}) a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{complex}} - (E_{\text{Cu metal}} + E_{\text{CuO}}) \quad (\text{II.7})$$

L'analyse des interactions non-covalentes (NCI) a permis de visualiser la nature des interactions à l'aide des outils Multiwfn et VMD [114]. La couleur rouge indique la formation d'interactions de répulsion, la couleur verte pour les interactions de van der Waals, et la couleur bleue pour les interactions fortes [115]. Les propriétés électroniques ont été calculées avec Materials Studio 2020 [4], en utilisant le module CASTEP basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT-D) [116]. L'effet d'échange-corrélation est pris en compte par l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec le potentiel de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [117], avec une énergie de coupure fixée à 489,8 eV et l'intégration sur la zone de Brillouin est effectuée avec un maillage de points k de 4x2x5, et des calculs de géométrie non-polarisés en spin ont été utilisés. Les modèles computationnels ont également été générés à partir du logiciel Materials Studio.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

L'objectif de cette section est de présenter et d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus lors de l'électrodéposition et de la caractérisation des films d'oxyde de cuivre élaborés en milieu basique. L'étude a été conduite selon une méthodologie rigoureuse reposant sur un plan d'expérience de type Box-Behnken, permettant d'explorer l'influence croisée de cinq paramètres opératoires clés. Les effets de ces variables sur la morphologie, la structure et l'activité électrochimique des dépôts ont été analysés à l'aide de techniques électrochimiques, de caractérisations structurales et d'outils de modélisation computationnelle. Une approche complémentaire basée sur les réseaux de neurones artificiels a été utilisée pour affiner l'optimisation des conditions expérimentales. L'ensemble des résultats est discuté afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance et les performances catalytiques des films synthétisés.

III.1 Caractérisations électrochimiques

III.1.1 Potentiel en circuit ouvert (OCP)

L'immersion du cuivre dans notre milieu électrolytique, maintenue pendant 60 secondes, a permis l'établissement d'un état stationnaire (Figure III.1). Cette courbe révèle le potentiel libre de notre substrat et témoigne de sa passivation, un processus crucial qui mène à la formation d'une couche protectrice. Cette dernière est essentielle pour assurer la stabilité du cuivre dans le milieu. L'analyse de la courbe montre clairement que le régime se stabilise à $E = -0,076\text{V}$ [64].

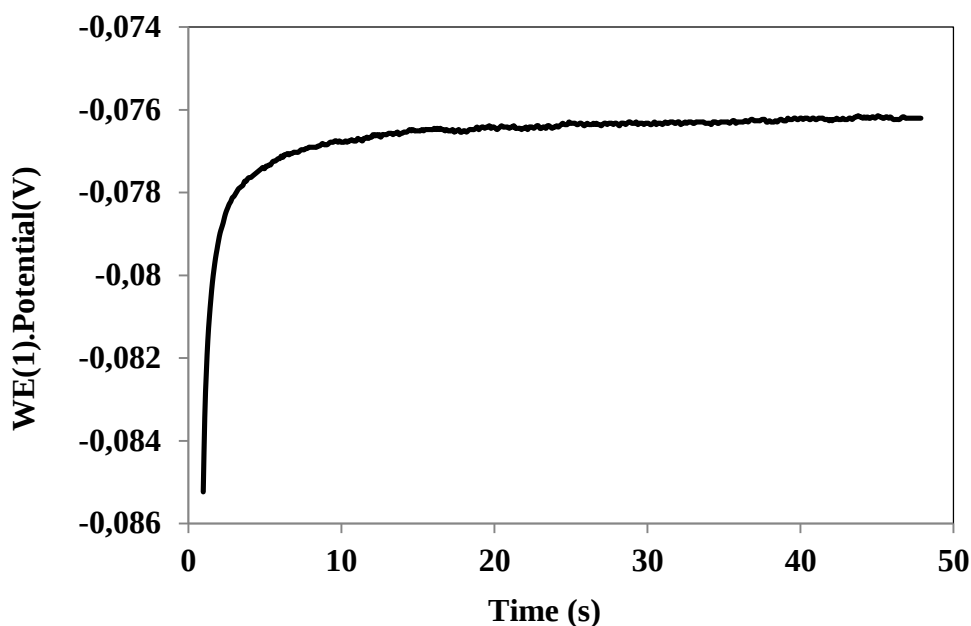


Figure III.1 : Potentiel à circuit ouvert d'une électrode de cuivre plongée dans un électrolyte contenant $\text{CuSO}_4 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{NaOH}$ avec $t=60\text{s}$.

III.2 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique a été réalisée dans la même solution électrolytique, à une vitesse de balayage de 20 mV/s (Figure III.2). L'objectif est de définir les plages de potentiel où l'électrodéposition du CuO est possible, en observant les phénomènes d'oxydation et de réduction successifs.

► **Balayage cathodique (de $-0,6\text{ V}$ vers $+0,45\text{ V}$, puis retour) :**

On observe deux pics de réduction :

- **Réduction 1 :** entre $-0,45\text{ V}$ et $-0,2\text{ V}$, les espèces Cu^{2+} (ou complexes $\text{Cu}^2/\text{lactate}$) sont réduites en **oxyde de cuivre(I), Cu_2O** , selon :



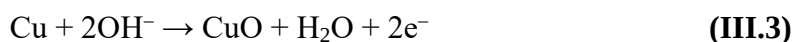
- **Réduction 2 :** à des potentiels plus négatifs, le **Cu_2O** ou le **$\text{Cu}(\text{OH})_2$** est réduit en **cuivre métallique (Cu)** :



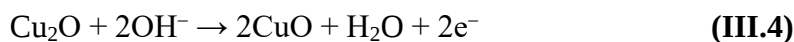
► **Balayage anodique (vers $+0,45\text{ V}$) :**

On observe un large pic d'oxydation entre **$0,0\text{ V}$ et $+0,25\text{ V}$** , correspondant à deux réactions majeures :

- **Oxydation 1 : du cuivre métallique en CuO :**



- **Oxydation 2 : du Cu₂O en CuO :**



Cette plage de potentiel est donc favorable à la formation active du film d'oxyde de cuivre(II), **CuO**, à la surface de l'électrode.

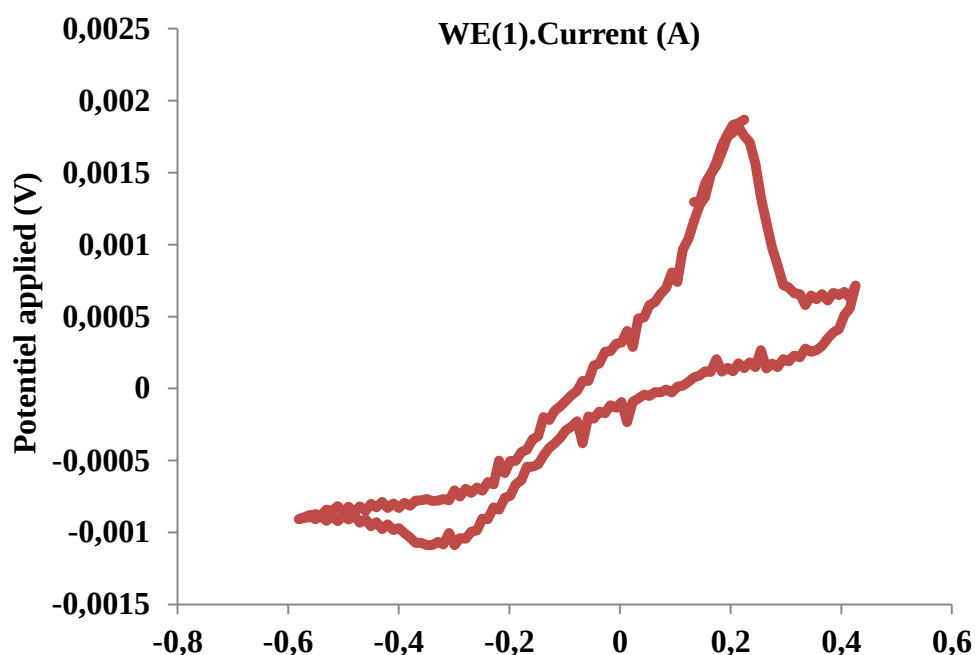


Figure III.2 : Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre plongée dans un Électrolyte contenant $\text{CuSO}_4 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{NaOH}$ à une vitesse de balayage $V_b=20 \text{ mV/s}$.

III.3 Résultat de l'optimisation et modélisation

Les dépôts obtenus après électrolyse dans les différentes conditions opératoires selon le plan d'expériences de type Box-Behnken à cinq facteurs, traitée par le logiciel Design-Expert 13 sont illustrés sur la figure III.3



Figure III.3 : Les photos de dépôts obtenus après électrolyse dans les différentes conditions opératoires.

Tableau III.1: Epaisseurs obtenues dans différentes conditions.

Std	Run	Factor 1 A: Potentiel V	Factor 2 B: Température °C	Factor 3 C: pH	Factor 4 D: [CuSo4] M	Factor 5 E: Temps min	Response 1 L'épaisseur de dépôt um
1	6	1,5	40	10,75	0,14	20	22,2029
2	16	3	40	10,75	0,14	20	178,576
3	29	1,5	80	10,75	0,14	20	27,1499
4	27	3	80	10,75	0,14	20	210,996
5	40	2,25	60	9	0,03	20	73,014
6	1	2,25	60	12,5	0,03	20	287,75
7	12	2,25	60	9	0,25	20	202,13
8	13	2,25	60	12,5	0,25	20	225,68
9	41	2,25	40	10,75	0,14	10	30,637
10	18	2,25	80	10,75	0,14	10	32,6921
11	43	2,25	40	10,75	0,14	30	84,4162
12	22	2,25	80	10,75	0,14	30	110,523
13	39	1,5	60	9	0,14	20	89,185
14	32	3	60	9	0,14	20	236,4

15	23	1,5	60	12,5	0,14	20	152,78
16	19	3	60	12,5	0,14	20	308,85
17	2	2,25	60	10,75	0,03	10	12,367
18	30	2,25	60	10,75	0,25	10	114,926
19	37	2,25	60	10,75	0,03	30	105,93
20	25	2,25	60	10,75	0,25	30	120
21	3	2,25	40	9	0,14	20	113,04
22	21	2,25	80	9	0,14	20	154,46
23	15	2,25	40	12,5	0,14	20	197,066
24	33	2,25	80	12,5	0,14	20	246,66
25	45	1,5	60	10,75	0,03	20	12,129
26	28	3	60	10,75	0,03	20	84,8289
27	14	1,5	60	10,75	0,25	20	17,5401
28	10	3	60	10,75	0,25	20	258,769
29	38	2,25	60	9	0,14	10	102,25
30	17	2,25	60	12,5	0,14	10	259,398
31	8	2,25	60	9	0,14	30	238,3
32	44	2,25	60	12,5	0,14	30	274,5
33	26	1,5	60	10,75	0,14	10	42,007
34	36	3	60	10,75	0,14	10	163,929
35	34	1,5	60	10,75	0,14	30	81,813
36	20	3	60	10,75	0,14	30	257,402
37	11	2,25	40	10,75	0,03	20	15,9886
38	31	2,25	80	10,75	0,03	20	27,8316
39	46	2,25	40	10,75	0,25	20	63,8698
40	24	2,25	80	10,75	0,25	20	109,461
41	4	2,25	60	10,75	0,14	20	191,373
42	7	2,25	60	10,75	0,14	20	195,071
43	42	2,25	60	10,75	0,14	20	191,655
44	35	2,25	60	10,75	0,14	20	190,783
45	5	2,25	60	10,75	0,14	20	199,177
46	9	2,25	60	10,75	0,14	20	190,347

III.4 Résultats obtenus par logiciel Design Expert 13

Pour évaluer la pertinence sont présentés dans les tableaux III.2 et III.3. Le modèle quadratique global statistique du modèle établi pour prédire l'épaisseur du dépôt de CuO, une

analyse de variance (ANOVA) a été réalisée à partir des données du plan Box-Behnken, dont les résultats est hautement significatif avec une valeur de $F = 39,86$ et une $p\text{-value} < 0,0001$, ce qui indique qu'il explique une part majeure de la variabilité de la réponse. Tous les facteurs principaux (potentiel, température, pH, concentration en CuSO_4 et temps) contribuent de manière significative, en particulier le potentiel ($F = 235,61$) et le pH ($F = 82,79$). Certaines interactions bilatérales comme AD (potentiel $\times$ $[\text{CuSO}_4]$), CD (pH $\times$ $[\text{CuSO}_4]$), Ce (pH $\times$ temps) et DE ($[\text{CuSO}_4]$ $\times$ temps) sont également significatives, de même que plusieurs termes quadratiques, soulignant la complexité non linéaire du système étudié. L'ajustement du modèle est validé par des indicateurs statistiques solides : le coefficient de détermination R^2 atteint 0,9696, l'ajusté R^2 est de 0,9453, et le R^2 prédictif est de 0,8788, montrant une excellente capacité du modèle à représenter et à prédire les données. La précision adéquate de 24,6755 témoigne d'un bon rapport signal/bruit, tandis que l'écart-type très faible (0,0020) reflète la cohérence des mesures. La moyenne de la réponse est de 0,0141, et le coefficient de variation de 14,45 % reste acceptable compte tenu de la faible amplitude de la variable étudiée. L'ensemble de ces résultats confirme que le modèle statistique est fiable, bien ajusté, non surchargé et adapté à l'optimisation des conditions d'électrodéposition du CuO.

Tableau III.2 : Analyses de variances

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	0,0033	20	0,0002	39,86	< 0,0001	Significant
A-A: Potentiel	0,0010	1	0,0010	235,61	< 0,0001	
B-B: Température	0,0000	1	0,0000	6,85	0,0148	
C-C: pH	0,0003	1	0,0003	82,79	< 0,0001	
D-D: $[\text{CuSO}_4]$	0,0002	1	0,0002	36,29	< 0,0001	
E-E: Temps	0,0002	1	0,0002	39,63	< 0,0001	
AB	1,887E-06	1	1,887E-06	0,4517	0,5077	
AC	1,960E-07	1	1,960E-07	0,0469	0,8303	
AD	0,0001	1	0,0001	17,00	0,0004	
AE	7,200E-06	1	7,200E-06	1,72	0,2012	
BC	1,670E-07	1	1,670E-07	0,0400	0,8431	
BD	2,847E-06	1	2,847E-06	0,6816	0,4169	

BE	1,446E-06	1	1,446E-06	0,3462	0,5616	
CD	0,0001	1	0,0001	21,87	< 0,0001	
CE	0,0000	1	0,0000	8,75	0,0067	
DE	0,0000	1	0,0000	4,69	0,0402	
A $\hat{A}^2$	0,0001	1	0,0001	17,84	0,0003	
B $\hat{A}^2$	0,0005	1	0,0005	109,73	< 0,0001	
C $\hat{A}^2$	0,0003	1	0,0003	64,38	< 0,0001	
D $\hat{A}^2$	0,0004	1	0,0004	84,47	< 0,0001	
E $\hat{A}^2$	0,0001	1	0,0001	31,26	< 0,0001	
Residual	0,0001	25	4,178E-06			
Lack of Fit	0,0001	20	5,193E-06	44,14	0,0003	Significant
Pure Error	5,883E-07	5	1,177E-07			
Cor Total	0,0034	45				

Tableau III.3 : Statistique d'ajustement.

Std. Dev.	0,0020	R ²	0,9696
Mean	0,0141	Adjusted R ²	0,9453
C.V. %	14,45	Predicted R ²	0,8788
		Adeq Precision	24,6755

Ce **tableau III.4** présente une analyse statistique des performances d'un modèle, probablement dans un contexte de régression, sur 46 essais. Pour chaque essai, il compare la "Valeur Vctuelle" à la "Valeur Prédite" en calculant le "Résidu" (la différence entre les deux).

Tableau III.4 : Analyse des résidus diagnostics d'influence.

Run Order	Actual Value	Predicted Value	Residual
1	0,0288	0,0249	0,0039
2	0,0012	0,0006	0,0007
3	0,0113	0,0118	-0,0005
4	0,0191	0,0193	-0,0002
5	0,0199	0,0193	0,0006
6	0,0022	0,0006	0,0016
7	0,0195	0,0193	0,0002
8	0,0238	0,0226	0,0012
9	0,0190	0,0193	-0,0003
10	0,0259	0,0252	0,0007
11	0,0016	0,0021	-0,0005
12	0,0202	0,0217	-0,0015

13	0,0226	0,0214	0,0011
14	0,0018	0,0010	0,0007
15	0,0197	0,0207	-0,0010
16	0,0179	0,0150	0,0029
17	0,0259	0,0254	0,0005
18	0,0033	0,0057	-0,0024
19	0,0309	0,0346	-0,0038
20	0,0257	0,0249	0,0008
21	0,0154	0,0141	0,0014
22	0,0111	0,0133	-0,0023
23	0,0153	0,0185	-0,0032
24	0,0109	0,0110	-0,0000
25	0,0120	0,0132	-0,0012
26	0,0042	0,0028	0,0014
27	0,0211	0,0190	0,0021
28	0,0085	0,0106	-0,0021
29	0,0027	0,0019	0,0008
30	0,0115	0,0112	0,0003
31	0,0028	0,0031	-0,0003
32	0,0236	0,0249	-0,0013
33	0,0247	0,0238	0,0009
34	0,0082	0,0065	0,0016
35	0,0191	0,0193	-0,0002
36	0,0164	0,0158	0,0006
37	0,0106	0,0114	-0,0008
38	0,0102	0,0101	0,0001
39	0,0089	0,0097	-0,0007
40	0,0073	0,0060	0,0013
41	0,0031	0,0042	-0,0012
42	0,0192	0,0193	-0,0001
43	0,0084	0,0095	-0,0010
44	0,0274	0,0258	0,0016
45	0,0012	0,0033	-0,0021
46	0,0064	0,0066	-0,0002

III.5 Équation Finale en Termes de Facteurs Codés

L'équation en termes de facteurs codés peut être utilisée pour faire des prédictions sur la réponse pour des niveaux donnés de chaque facteur. Par défaut, les niveaux hauts des facteurs sont codés comme +1 et les niveaux bas comme -1. L'équation codée est utile pour identifier l'impact relatif des facteurs en comparant les coefficients des facteurs.

Tableau III.5 : Coefficients de l'équation finale en termes de facteurs codés pour l'épaisseur de dépôt.

L'épaisseur de dépôt	=
+0,0193	

+0,0078	A
+0,0013	B
+0,0046	C
+0,0031	D
+0,0032	E
+0,0007	AB
+0,0002	AC
+0,0042	AD
+0,0013	AE
+0,0002	BC
+0,0008	BD
+0,0006	BE
-0,0048	CD
-0,0030	CE
-0,0022	DE
-0,0029	A ²
-0,0072	B ²
+0,0056	C ²
-0,0064	D ²
-0,0039	E ²

L'équation codée de l'épaisseur de film CuO en fonction des 5 facteurs étude est :

$$R1 = +0.0193 + 0.0078 * A + 0.0013 * B + 0.0046 * C + 0.0031 * D + 0.0032 * E + 0.0007 * AB + 0.0002 * AC + 0.0042 * AD + 0.0013 * AE + 0.0002 * BC + 0.0008 * BD + 0.0006 * BE + - 0.0048 * CD + - 0.0030 * CE + - 0.0022 * DE + - 0.0029 * A^2 + - 0.0072 * B^2 + 0.0056 * C^2 + - 0.0064 * D^2 + - 0.0039 * E^2 \quad (III.5)$$

III.6 Comparaison entre prédictions du logiciel et résultats obtenus

La comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux, issue de l'analyse via le logiciel Design-Expert 13, met en évidence la robustesse statistique du modèle établi. Le graphe de normalité des résidus (Figure III.5) montre que les points sont alignés le long de la droite théorique, suggérant que les résidus suivent une distribution normale, ce qui valide l'hypothèse de normalité indispensable à la fiabilité de l'ANOVA. Le diagramme des résidus en fonction des valeurs prédites (Figure III.6) révèle une dispersion aléatoire autour de zéro, sans tendance visible, indiquant une variance homogène et l'absence de non-linéarités, confirmant ainsi l'adéquation du modèle aux données. Par ailleurs, le graphique des résidus studentisés en fonction de l'ordre d'exécution des essais (Figure III.7) montre une répartition aléatoire, sans motif systématique, attestant de l'indépendance des erreurs et de la stabilité du processus expérimental. Enfin, la figure III.8, qui compare les valeurs réelles et prédites, démontre une forte corrélation entre les deux, les points se

positionnant majoritairement près de la diagonale idéale. Cette convergence entre les observations et les prédictions confirme la capacité du modèle à reproduire fidèlement les comportements observés, assurant ainsi sa pertinence pour la prédiction de l'épaisseur du dépôt de CuO dans le cadre de la conception expérimentale utilisée.

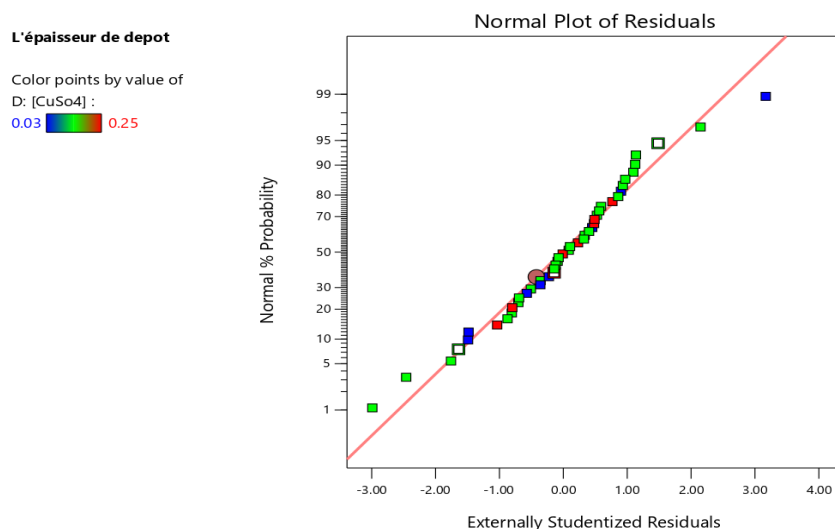


Figure III.4 : Graphique de normalité des résidus pour l'épaisseur du dépôt – validation de l'hypothèse de distribution normale.

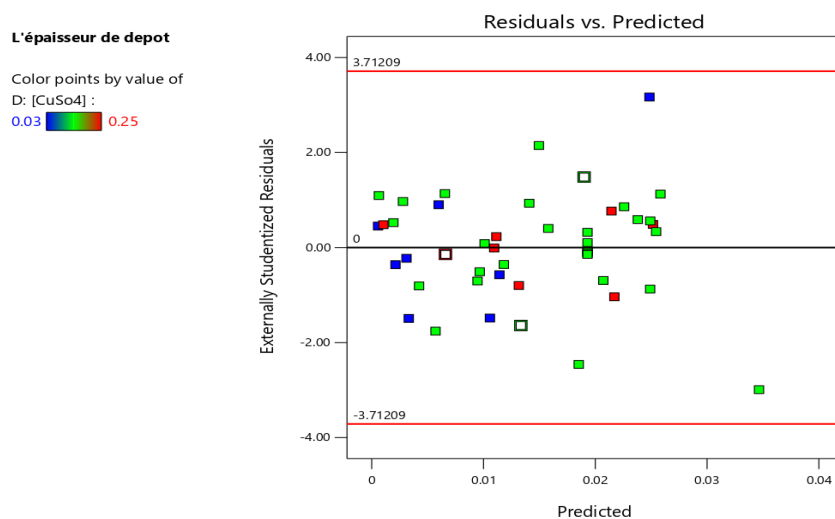


Figure III.5 : Résidus en fonction des valeurs prédites – évaluation de l'homogénéité de la variance et de l'adéquation du modèle.

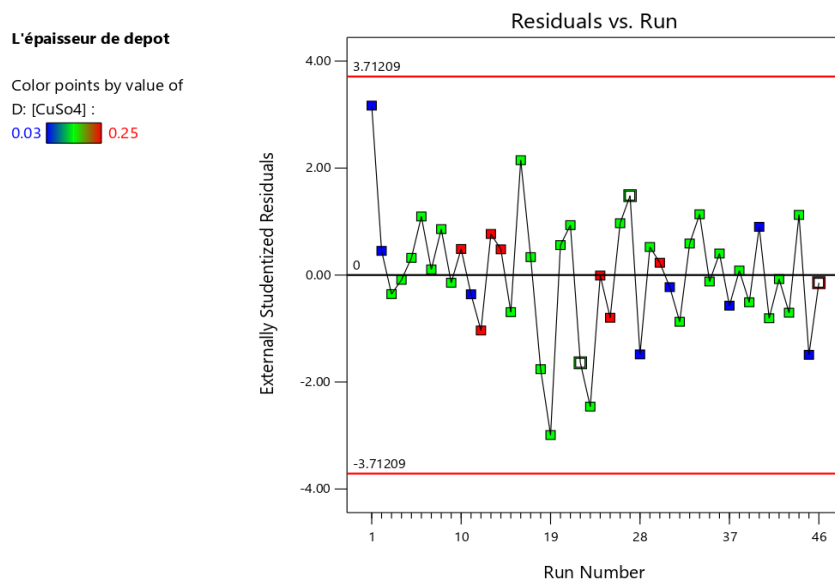


Figure III.6 : Résidus studentisés en fonction de l'ordre d'exécution des essais – vérification de l'indépendance des erreurs expérimentales.

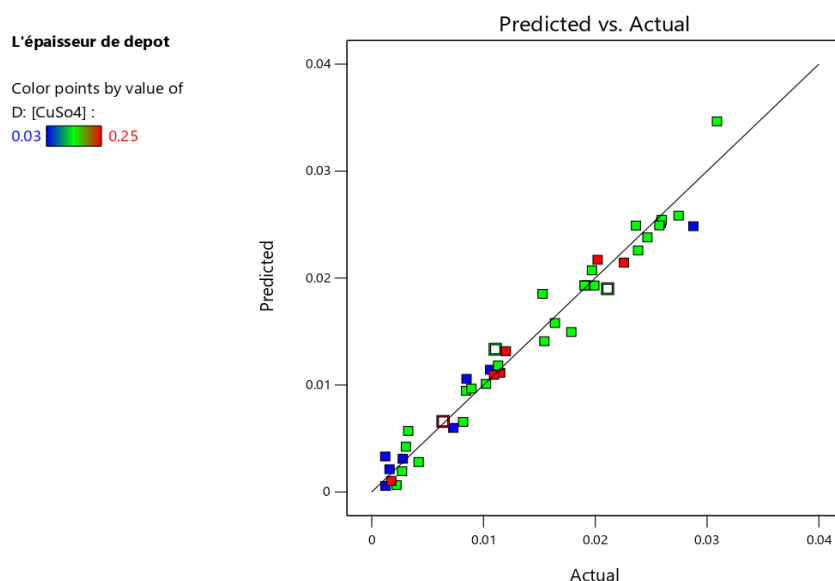
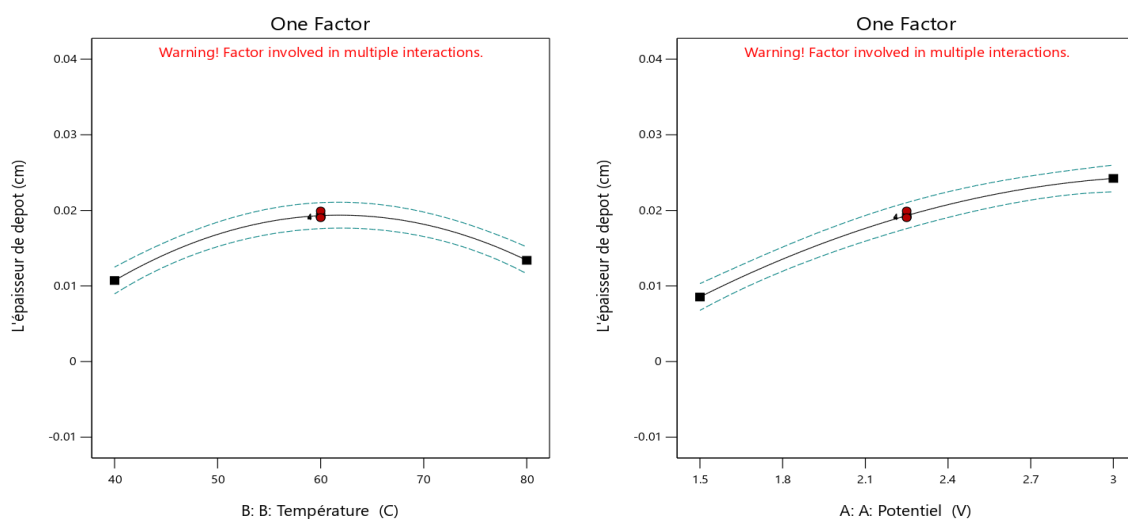


Figure III.7 : Comparaison entre les valeurs réelles et prédites de l'épaisseur du dépôt – validation de la capacité prédictive du modèle.

✧ Effets d'interaction sur la réponse et l'optimisation des processus

L'analyse des effets des différents facteurs sur l'épaisseur du dépôt de CuO, réalisée à partir des résultats du plan Box-Behnken et visualisée à travers les figures III.9 à III.11, met en évidence l'influence significative, souvent non linéaire, des paramètres opératoires étudiés. Le potentiel (facteur A) montre une relation croissante et quasi-linéaire avec l'épaisseur,

indiquant qu'une tension plus élevée favorise un dépôt plus épais. La température (B) présente une relation quadratique typique en cloche, avec un maximum optimal autour de 60–65 °C, au-delà duquel l'épaisseur diminue, probablement en raison de réactions secondaires ou de modifications structurales. Le pH (C) influence également le dépôt de façon non linéaire, avec un minimum autour de 10,8, suggérant un comportement complexe fortement dépendant des autres facteurs. La concentration en CuSO_4 (D) suit une courbe quadratique avec un optimum clair entre 0,14 M et 0,195 M, au-delà duquel l'efficacité du dépôt décroît. Le temps (E) montre une croissance continue de l'épaisseur avec une tendance à une saturation progressive, suggérant que les couches deviennent moins réactives ou que les ressources en électrolyte s'épuisent partiellement. Les graphes 3D de réponse (Figure III.10) confirment ces tendances et révèlent des interactions marquées entre les paires de facteurs, comme la combinaison Potentiel–Température ou Température–Temps, avec des zones de réponse maximales bien définies (zones rouges/oranges). La courbure des surfaces, souvent en forme de dôme, démontre la nature non additive et interactive du processus, justifiant pleinement l'utilisation d'un plan de type Box-Behnken. Enfin, la synthèse des interactions (Figure III.11) montre que tous les facteurs sont interconnectés, et que leur effet optimal dépend des niveaux des autres paramètres. Le potentiel, la température et le temps sont particulièrement déterminants, mais leur effet est amplifié ou atténué en fonction du pH et de la concentration en CuSO_4 . Ces résultats fournissent une base solide pour définir des conditions opératoires optimales permettant de maximiser l'épaisseur du dépôt de CuO , tout en contrôlant finement la sensibilité du système aux variations des paramètres expérimentaux.



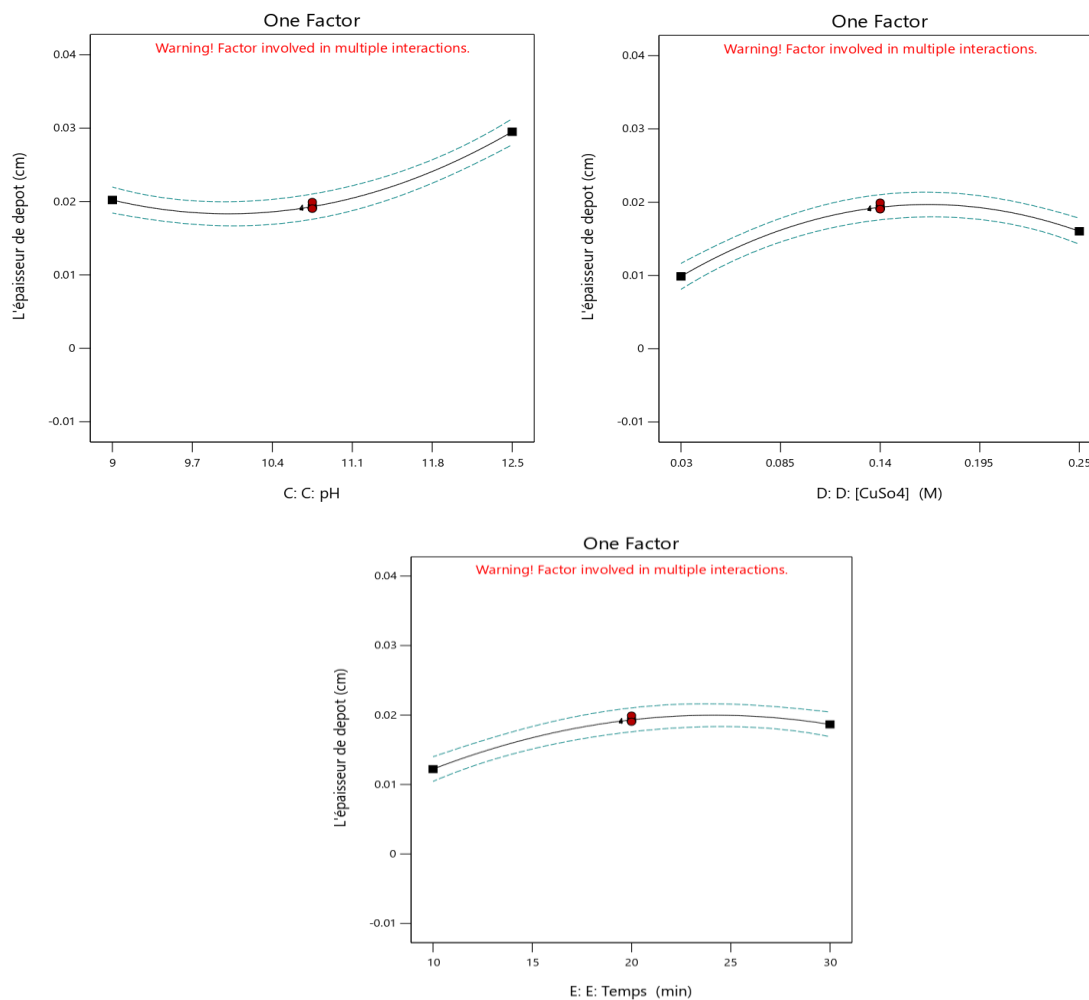


Figure III.8 : Effet individuel de chaque facteur (potentiel, température, pH, concentration en CuSO₄ et temps) sur l'épaisseur du dépôt de CuO.

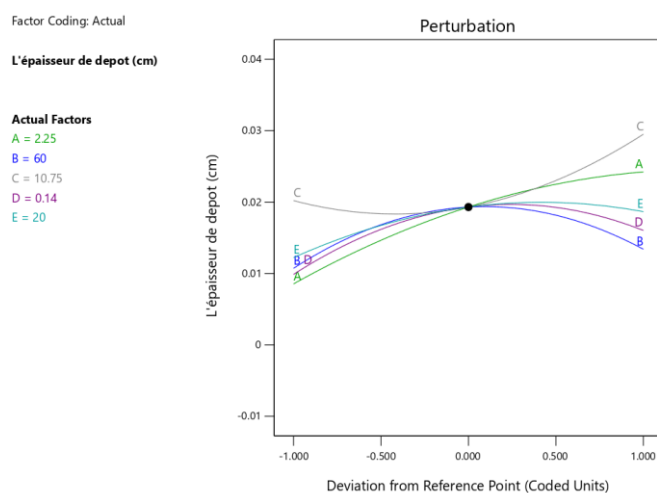
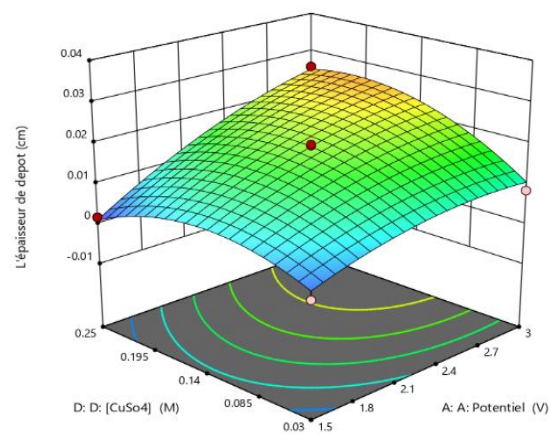
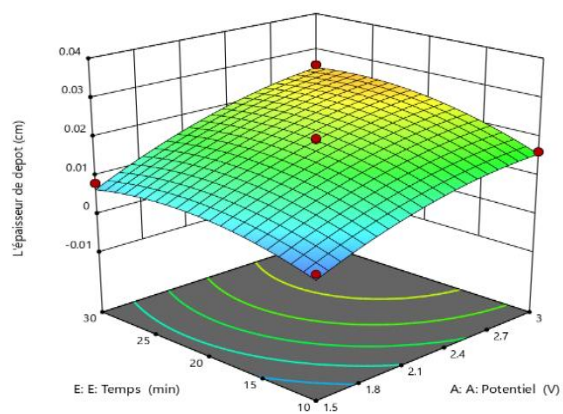
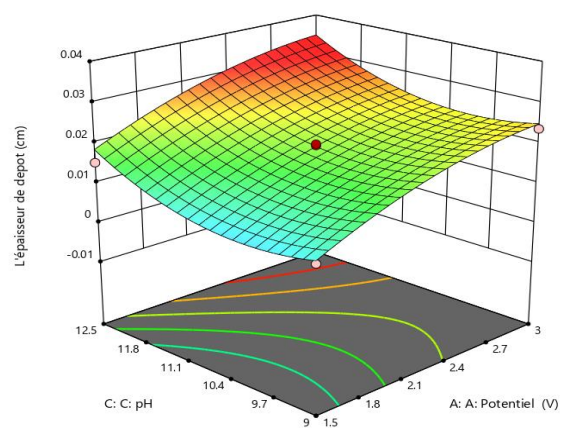
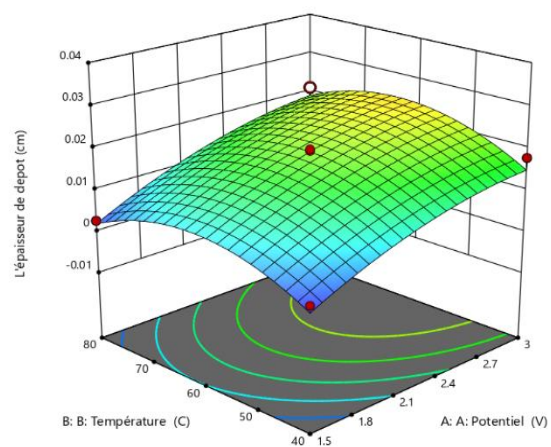


Figure III.9 : Graphique de perturbation montrant la sensibilité de l'épaisseur du dépôt aux variations des cinq facteurs étudiés.



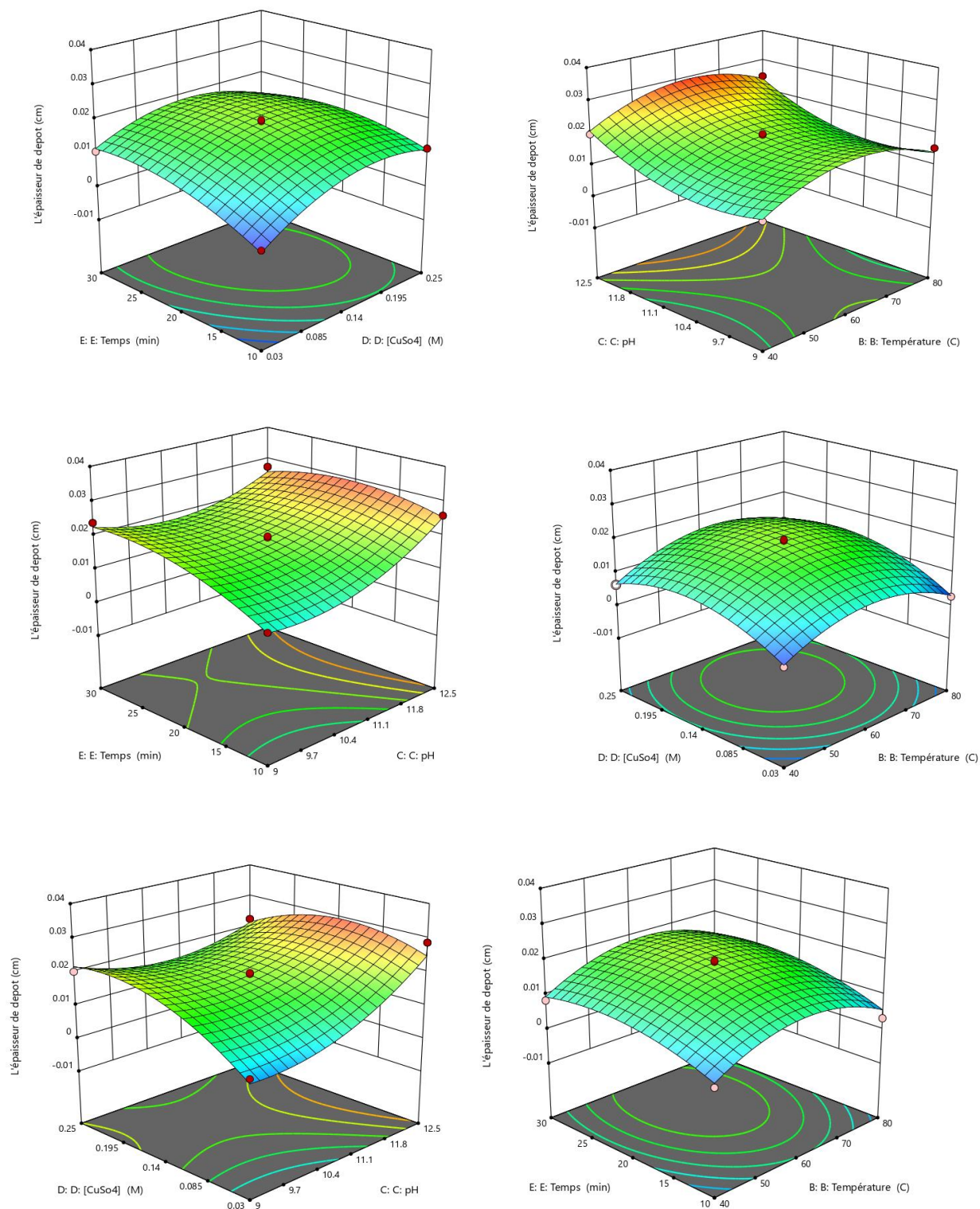
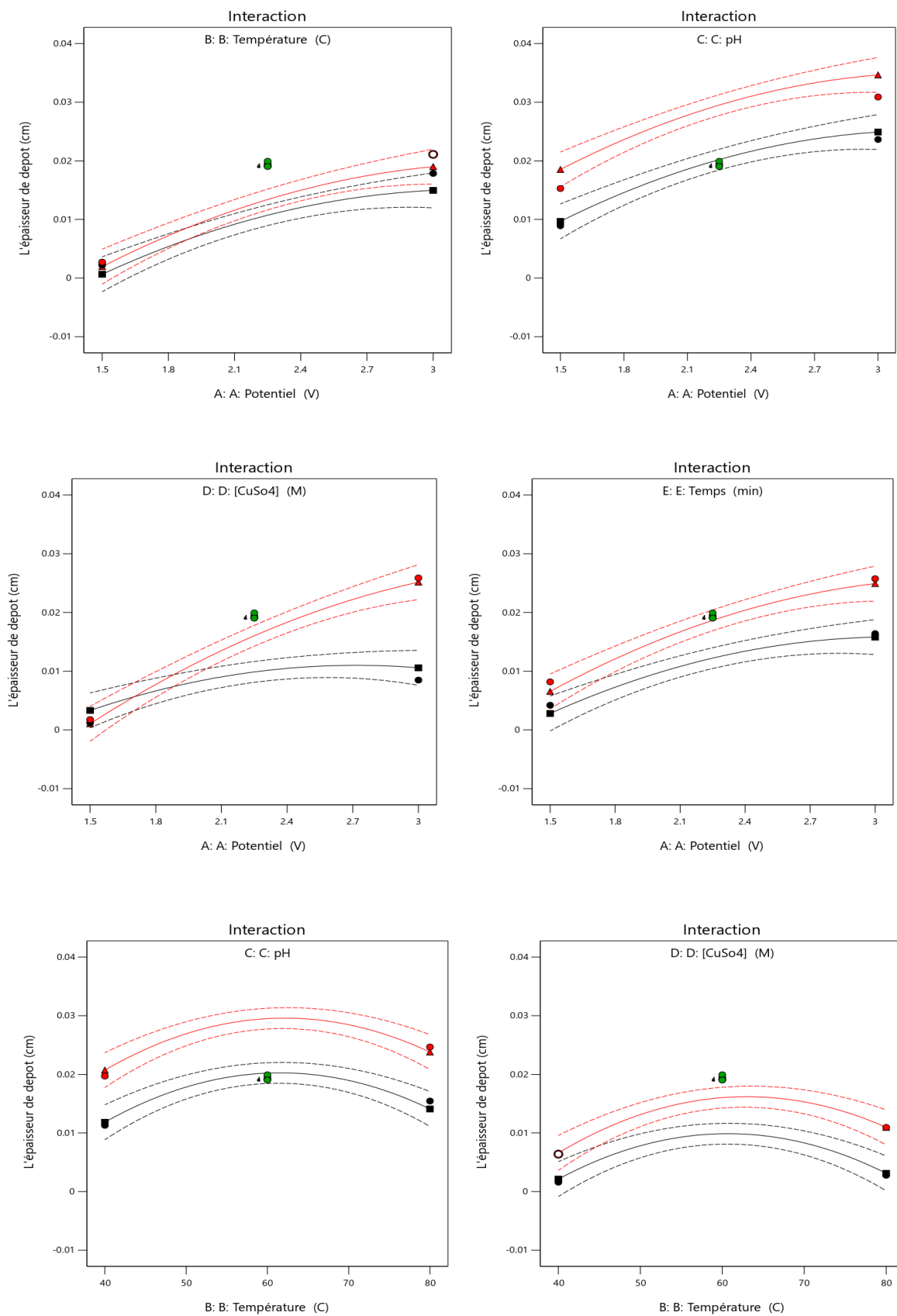


Figure III.10: Représentation 3D des surfaces de réponse illustrant les interactions entre les facteurs et leur impact sur l'épaisseur du dépôt de CuO.



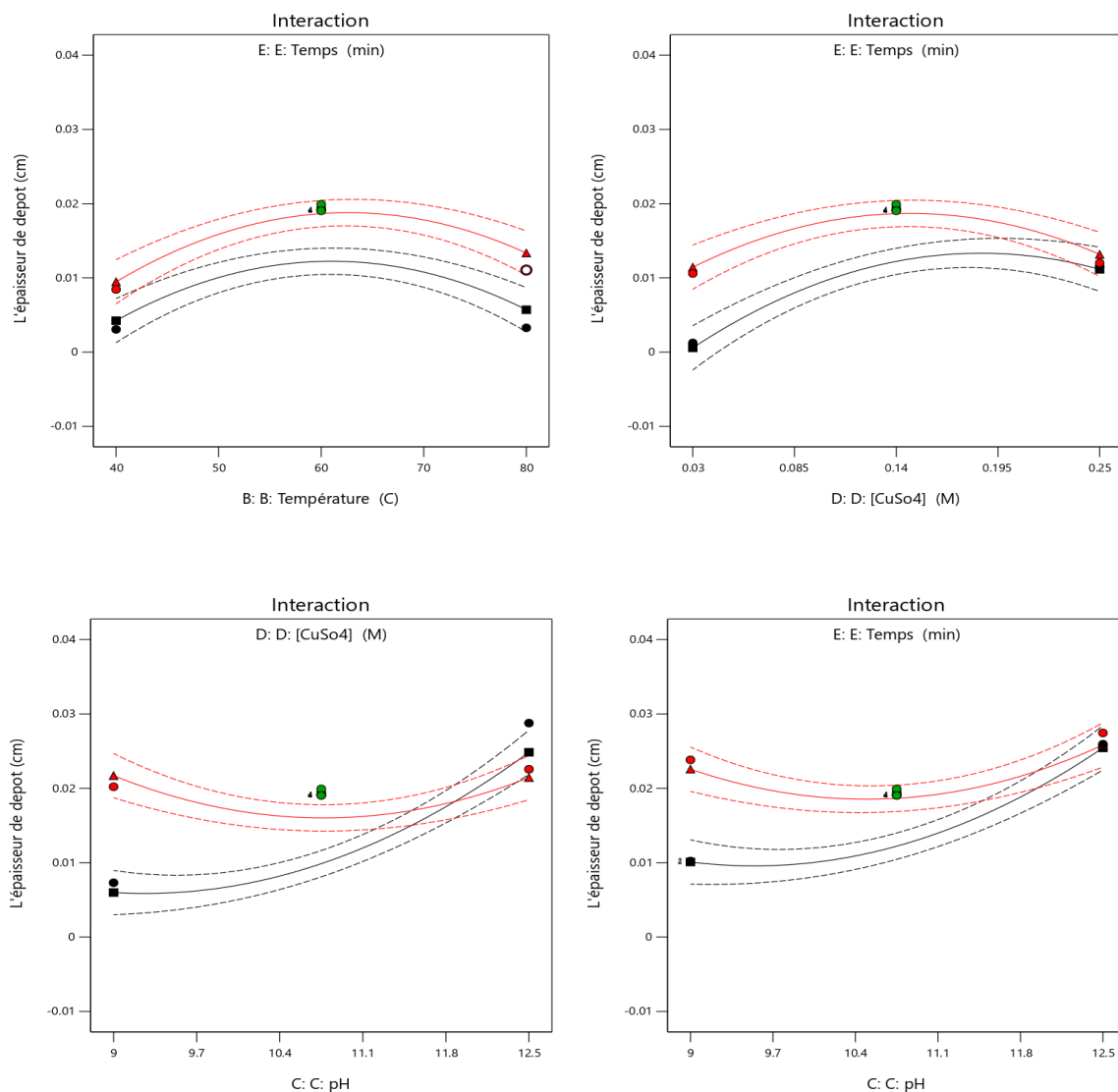


Figure III.11: Visualisation des interactions croisées entre les facteurs expérimentaux influençant l'épaisseur du dépôt de CuO.

III.7 Résultat de microscope optique

L'image obtenue par microscopie optique (Figure III.12) (B) met en évidence une surface recouverte de nombreuses microstructures de type granulaire, réparties de manière relativement homogène sur l'ensemble du substrat. Ces particules, de taille similaire, confèrent au dépôt une apparence dense et régulière. Toutefois, la surface n'est pas parfaitement lisse ; elle présente une rugosité caractéristique, attribuable à la morphologie particulière du film formé. Cette structure suggère un mécanisme de croissance dominé par la nucléation suivie de la coalescence des grains, conduisant à la formation d'un film continu mais rugueux à l'échelle micrométrique une signature typique des dépôts d'oxyde de cuivre (CuO) obtenus par électrodéposition.

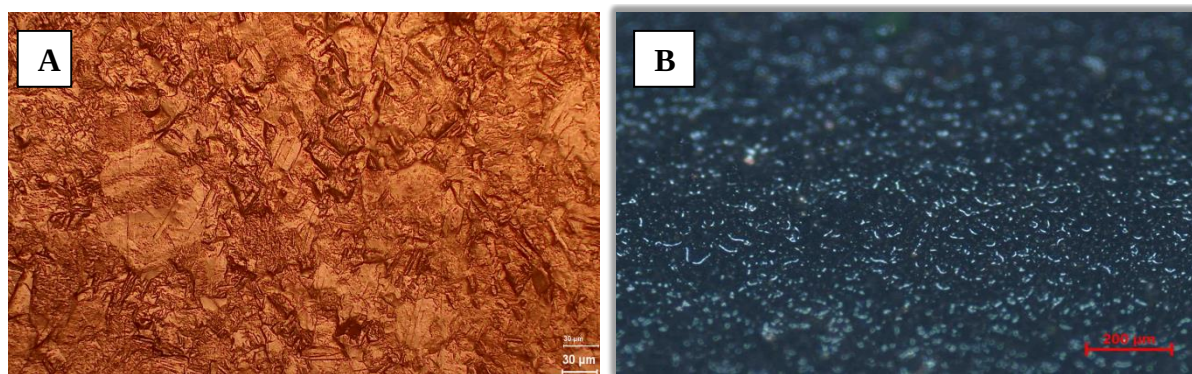


Figure III.12 : Image au microscope optique (grossissement X200) montrant la surface granulaire d'un substrat de cuivre (A) sans dépôt de CuO, (B) avec dépôt de CuO.

III.8 Résultats de DRX

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus mettent en évidence l'évolution structurale du matériau selon les conditions électrochimiques de dépôt. Le spectre de gauche, correspondant à une concentration de CuSO_4 de 0,14 M, présente des pics nets et intenses localisés principalement à $2\theta \approx 43,3^\circ$; $50,4^\circ$ et $74,1^\circ$, associés respectivement aux plans (111), (200) et (220) du cuivre métallique, conforme à la fiche de référence **JCPDS n° 04-0836**. Cette signature cristallographique indique que le dépôt est constitué majoritairement de cuivre métallique, avec peu ou pas d'oxydation. En revanche, le spectre de droite, obtenu à un potentiel de 3 V, révèle une distribution plus complexe de pics situés notamment autour de $2\theta \approx 32,5^\circ$; $35,5^\circ$; $38,7^\circ$; $48,7^\circ$; $58,3^\circ$; $61,5^\circ$; et $66,2^\circ$; caractéristiques de l'oxyde de cuivre(II) (CuO) à structure monoclinique, tel que référencé dans la base de données **JCPDS n° 01-080-0076** (tenorite). Ces résultats confirment la formation d'une nouvelle phase cristalline par oxydation du cuivre sous haute tension, démontrant que l'application d'un potentiel de 3 V favorise significativement la conversion du cuivre métallique en oxyde CuO. La comparaison entre ces deux spectres valide donc l'effet déterminant des paramètres opératoires, notamment la tension d'électrodéposition, sur la composition et la structure du dépôt obtenu.

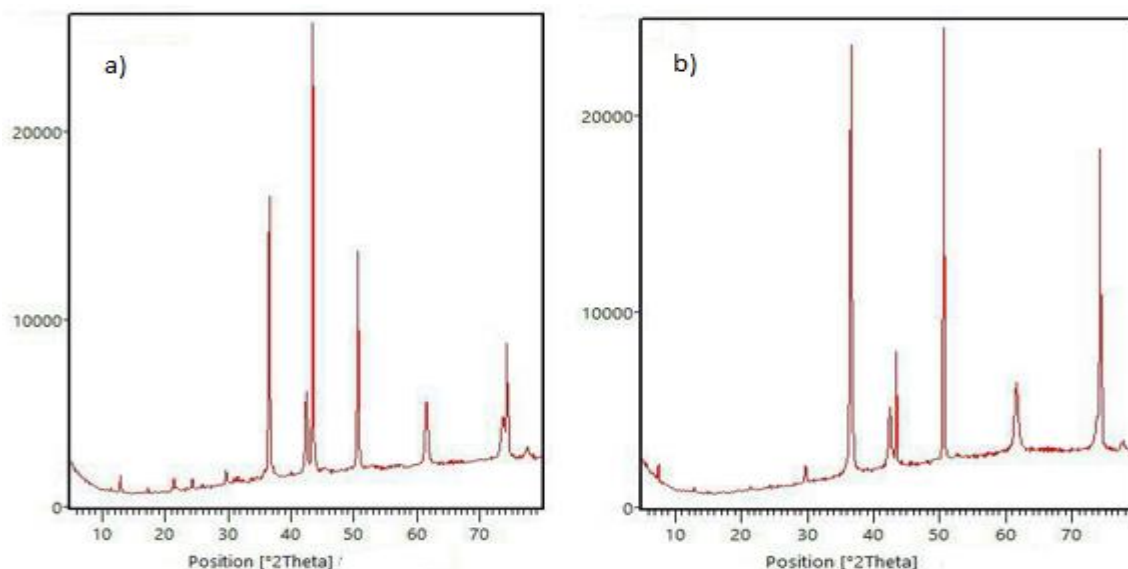


Figure III. 13: Spectre de la diffraction des rayons X a) de Cu et b) de dépôt de CuO.

Dans le prolongement de l'optimisation par plan d'expérience de type Box-Behnken, qui a permis d'identifier les paramètres influençant significativement l'épaisseur du dépôt de CuO, une approche complémentaire de modélisation non linéaire a été envisagée. Bien que le modèle polynomial obtenu ait montré une capacité prédictive satisfaisante dans le domaine expérimental étudié, il demeure limité par sa nature analytique rigide et son incapacité à capturer des interactions complexes ou non linéaires entre les facteurs. Pour surmonter ces limites et approfondir la compréhension du comportement du système, une modélisation par réseaux de neurones artificiels (RNA) a été mise en œuvre. Cette technique issue de l'intelligence artificielle offre une capacité d'apprentissage adaptative et permet de généraliser les prédictions au-delà des conditions explicitement testées dans le plan d'expérience.

III.9 Résultats de la modélisation par les réseaux de neurones artificielles (RNA)

Dans le cadre de l'optimisation de l'épaisseur du film de CuO, les réseaux de neurones artificiels (RNA) ont été utilisés pour modéliser et prédire les réponses à partir des données expérimentales. En se basant sur l'équation codée issue du plan Box-Behnken, l'épaisseur du dépôt a été estimée pour chaque essai (Tableau III.5), ce qui a permis de constituer un ensemble complet de données d'entrée pour l'apprentissage du réseau. L'histogramme d'erreur (Figure III.14) illustre la distribution des écarts entre les valeurs réelles et les prédictions du modèle pour les ensembles d'entraînement, de validation et de test. La majorité des erreurs sont concentrées autour de zéro, formant une distribution symétrique et étroite, ce qui indique une très bonne capacité prédictive et une faible erreur globale. La grande barre

centrale, légèrement décalée à droite de zéro, montre que la plupart des prédictions sont très proches des valeurs cibles, et ce pour tous les ensembles de données, témoignant d'un excellent comportement généralisé du réseau, sans signe manifeste de surapprentissage. La qualité de la modélisation est confirmée par les graphes de corrélation (Figure III.15), représentant la relation entre les valeurs expérimentales (axes X) et les valeurs prédites par le RNA (axes Y) pour chaque sous-ensemble. La ligne de régression linéaire (Fit) est dans tous les cas presque superposée à la diagonale idéale ($Y=T$), avec des coefficients de corrélation R très élevés : $R = 1$ pour l'entraînement, $R = 0,99998$ pour la validation, $R = 0,99991$ pour le test, et $R = 0,99998$ pour l'ensemble combiné. Ces résultats démontrent que le réseau de neurones a appris avec une excellente précision les relations entre les facteurs d'entrée (potentiel, température, pH, concentration de CuSO_4 , temps) et la réponse (épaisseur du dépôt), tout en conservant une capacité de généralisation remarquable sur les données non vues. En somme, cette modélisation par RNA confirme la validité du modèle prédictif établi et son aptitude à servir d'outil performant pour l'optimisation du processus de dépôt de CuO .

Tableau III.5 : Valeurs estimées de l'épaisseur du dépôt de CuO calculées à partir de l'équation codée issue du plan Box-Behnken.

	A : Potentiel	B : température	C : pH	D : $[\text{CuSO}_4]$	E : Temps	Targets
1	1,5	40	10,75	0,14	20	-12,17171344
2	3	40	10,75	0,14	20	-12,09448144
3	1,5	80	10,75	0,14	20	-46,06723344
4	3	80	10,75	0,14	20	-46,00598619
5	2,25	60	9	0,03	20	-26,30288651
6	2,25	60	12,5	0,03	20	-26,03231551
7	2,25	60	9	0,25	20	-26,30914375
8	2,25	60	12,5	0,25	20	-26,04226875
9	2,25	40	10,75	0,14	10	-10,93713619
10	2,25	80	10,75	0,14	10	-45,05165619
11	2,25	40	10,75	0,14	30	-14,10579619

12	2,25	80	10,75	0,14	30	-47,81131344
13	1,5	60	9	0,14	20	-26,25871544
14	3	60	9	0,14	20	-26,35642244
15	1,5	60	12,5	0,14	20	-25,98946744
16	3	60	12,5	0,14	20	-26,03721469
17	2,25	60	10,75	0,03	10	-25,11284101
18	2,25	60	10,75	0,25	10	-25,11610625
19	2,25	60	10,75	0,03	30	-28,03666101
20	2,25	60	10,75	0,25	30	-28,04960625
21	2,25	40	9	0,14	20	-12,24167769
22	2,25	80	9	0,14	20	-46,13019769
23	2,25	40	12,5	0,14	20	-11,98695469
24	2,25	80	12,5	0,14	20	-45,84747469
25	1,5	60	10,75	0,03	20	-26,23515176
26	3	60	10,75	0,03	20	-26,13761276
27	1,5	60	10,75	0,25	20	-26,24395
28	3	60	10,75	0,25	20	-26,145025
29	2,25	60	9	0,14	10	-25,28410769
30	2,25	60	12,5	0,14	10	-24,91038469
31	2,25	60	9	0,14	30	-28,10776769
32	2,25	60	12,5	0,14	30	-27,94404469
33	1,5	60	10,75	0,14	10	-25,15539344
34	3	60	10,75	0,14	10	-25,07666144
35	1,5	60	10,75	0,14	30	-28,10355344
36	3	60	10,75	0,14	30	-27,98582144

37	2,25	40	10,75	0,03	20	-12,12573101
38	2,25	80	10,75	0,03	20	-46,00377101
39	2,25	40	10,75	0,25	20	-12,13735625
40	2,25	80	10,75	0,25	20	-46,00835625
41	2,25	60	10,75	0,14	20	-26,18872619
42	2,25	60	10,75	0,14	20	-26,18872619
43	2,25	60	10,75	0,14	20	-26,18872619
44	2,25	60	10,75	0,14	20	-26,18872619
45	2,25	60	10,75	0,14	20	-26,18872619
46	2,25	60	10,75	0,14	20	-26,18872619

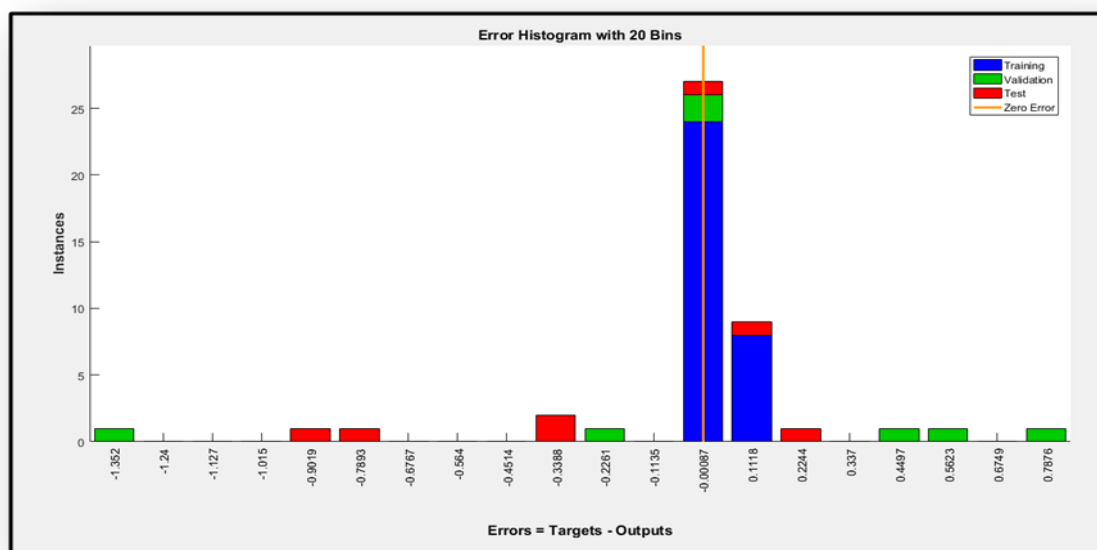


Figure III.14 : Histogramme des erreurs de prédiction du réseau de neurones pour les ensembles d'entraînement, de validation et de test.

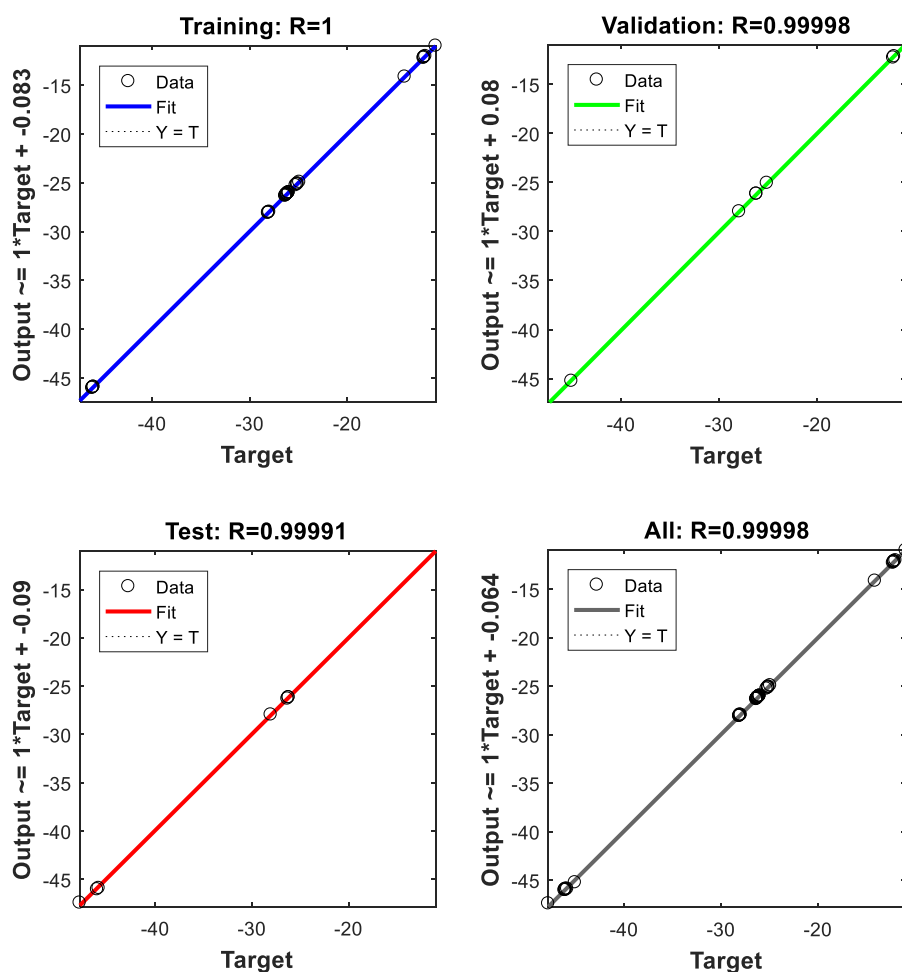


Figure III.15 : Nuages de points des valeurs prédites par le réseau de neurones comparées aux valeurs réelles pour les ensembles d'entraînement, de validation, de test et l'ensemble global.

L'approche expérimentale combinant le plan d'expérience de type Box-Behnken et la modélisation par réseaux de neurones artificiels a permis d'optimiser les conditions opératoires de dépôt et de prédire avec précision l'épaisseur des films de CuO. Toutefois, ces méthodes, bien que puissantes sur le plan empirique, ne permettent pas elles seules d'élucider les mécanismes fondamentaux gouvernant la formation, l'adhérence et l'activité électrochimique du dépôt à l'échelle atomique. Afin de compléter cette étude et d'enrichir la compréhension des phénomènes à l'interface métal/oxyde, une analyse computationnelle a été réalisée. Celle-ci repose sur des calculs de chimie quantique et des simulations d'adsorption, visant à explorer les interactions électroniques entre le substrat de cuivre et le film d'oxyde formé, ainsi que les propriétés structurales et énergétiques de la matrice CuO/Cu.

III.10 Résultat de l'étude computationnelle

Afin d'éclairer l'influence du comportement d'adsorption du CuO sur la surface de Cu sur l'efficacité de l'électro-oxydation du glycérol, un calcul computationnel a été mené à l'aide du logiciel Materials Studio 2020. Les résultats sont présentés en deux sections : (i) la première section analyse le mécanisme d'adsorption du CuO sur la surface de Cu ; (ii) la deuxième section étudie le mécanisme proposé de transfert de charge entre le CuO et le métal Cu pour l'oxydation du glycérol, offrant une compréhension détaillée du processus d'électrodéposition.

III.10.1 Mécanisme de dépôt de CuO sur le métal Cu

L'interaction du module CuO avec le métal Cu a été étudiée à l'aide de simulations d'adsorption Monte Carlo pour évaluer la méthode de dépôt à travers l'efficacité de l'adsorption et les sites de liaison. À cet égard, l'énergie d'adsorption (E_{ads}) pour le système a été calculée en utilisant l'équation 1 et s'est avérée être d'environ -3,89 kcal/mol. Cette valeur négative significative reflète une interaction forte et favorable, indiquant que le processus d'adsorption est exothermique et spontané [1]. Les résultats suggèrent des forces non-covalentes robustes entre le module CuO et la surface de Cu (Figure III.16).

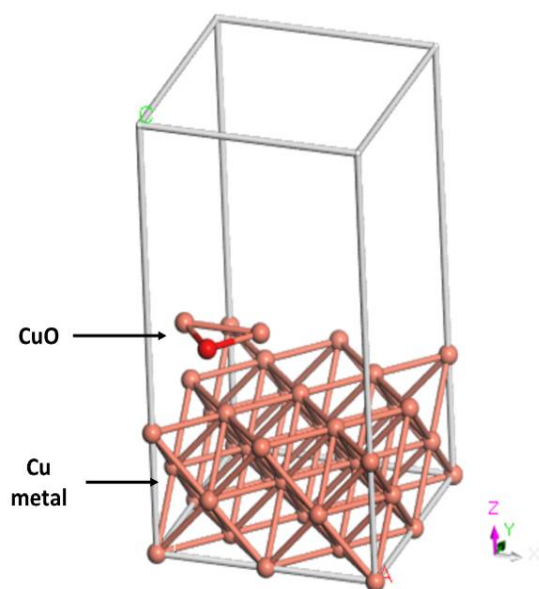


Figure III.16 : Adsorption du module CuO sur le métal Cu.

L'analyse des interactions non-covalentes (NCI) a fourni des éclaircissements supplémentaires sur le mécanisme d'adsorption. Les régions vertes observées dans la Figure 2, situées entre le CuO et le Cu, confirment que les interactions de van der Waals dominent le processus de liaison. Cette preuve indique que la physisorption est le mode d'interaction primaire, assurant la stabilité sans formation de liaisons covalentes [2]. Ces découvertes soulignent le rôle crucial de la surface de Cu dans la facilitation du dépôt de CuO. De telles interactions devraient améliorer l'efficacité de l'électro-oxydation des molécules de glycérol, mettant en évidence le potentiel de ce système CuO/Cu pour les applications de remédiation environnementale.

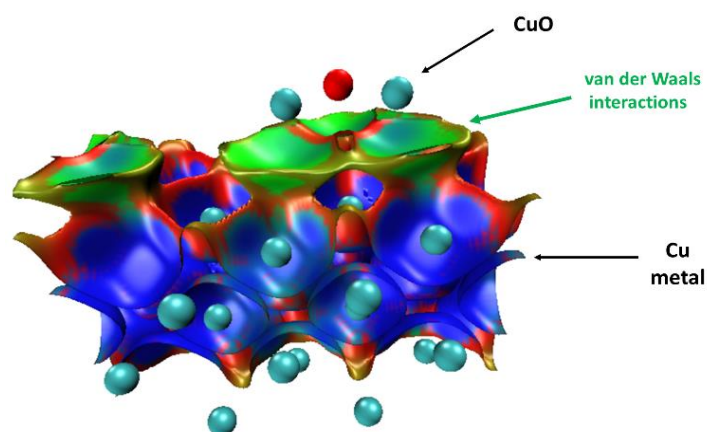


Figure III.17 : Isosurface NCI de la molécule de CuO adsorbée sur le modèle de métal Cu.

III.10.2 Transfert de charge au sein de la matrice CuO/Cu

Dans le contexte du CuO électrodéposé sur le réseau de Cu pour l'électro-oxydation du glycérol, la redistribution interfaciale de charge joue un rôle critique dans la compréhension de la performance catalytique [3]. La direction et l'étendue du transfert d'électrons à travers l'interface Cu/CuO(111) sont principalement régies par la différence de leurs fonctions de travail, définies comme l'énergie minimale requise pour extraire un électron du niveau de Fermi vers le vide. D'après les résultats obtenus, la fonction de travail du CuO(111) est calculée à 6,004 eV, ce qui est significativement plus élevé que celle du Cu métallique, calculée à 3,026 eV. Cette différence indique une forte force motrice thermodynamique pour le transfert d'électrons du Cu vers le CuO (Figures III.18 et III.19).

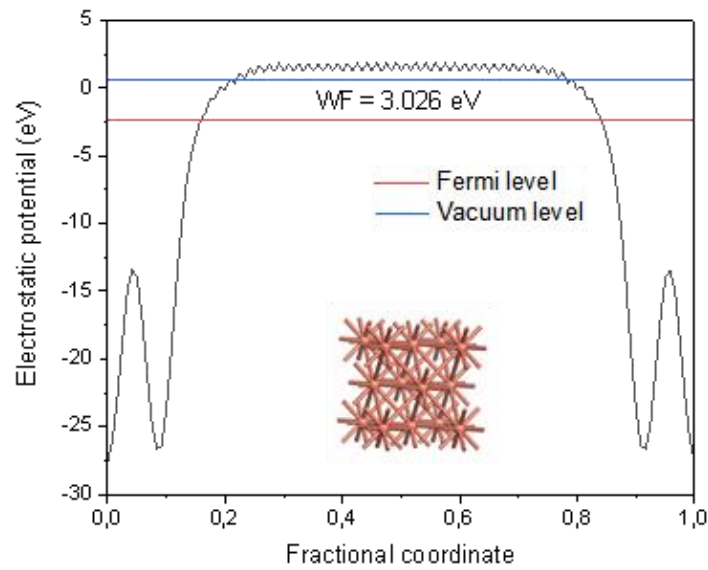


Figure III.18 : Énergie potentielle calculée des facettes de Cu le long de l'axe z.

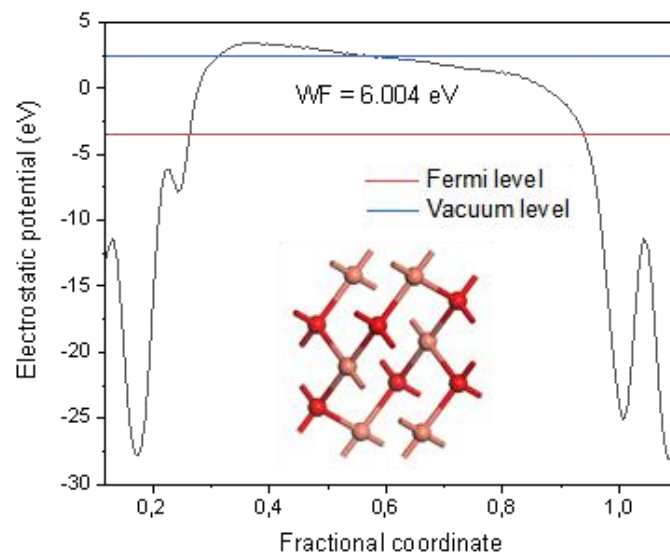


Figure III.19 : Énergie potentielle calculée des facettes de CuO(111) le long de l'axe z.

Pour approfondir l'étude du comportement électronique interfacial, des calculs de la densité totale d'états (TDOS) ont été réalisés pour le Cu et le CuO. Les résultats révèlent des structures électroniques différentes et un équilibre clair de leurs niveaux de Fermi (Figure III.20). Cela facilite le transfert d'électrons entre le CuO et le métal Cu.

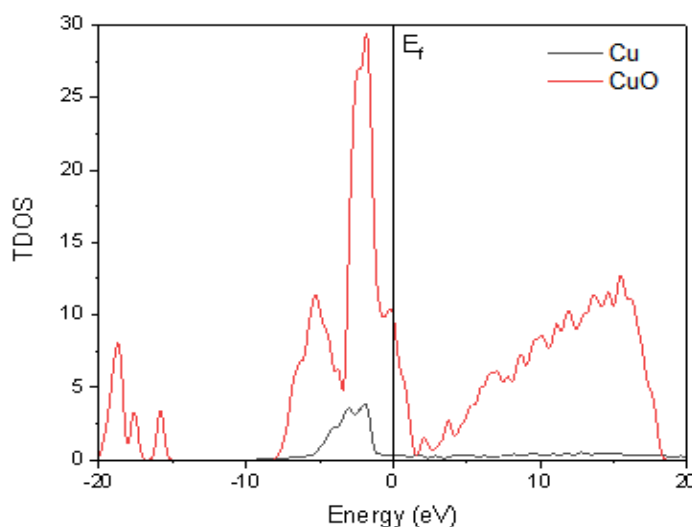


Figure III.20 : Densité totale d'états calculée pour le Cu et la matrice de CuO séparés.

Le transfert d'électrons qui en résulte conduit à la formation d'un champ électrique interne à l'interface Cu/CuO, ce qui améliore la polarisation interfaciale et influence l'environnement catalytique. Cette redistribution de charge est particulièrement pertinente dans l'électrooxydation du glycérol, où les surfaces de CuO riches en électrons peuvent promouvoir une adsorption et une oxydation plus efficaces des molécules de glycérol (voir Figure III.21). Par conséquent, la structure électronique interfaciale, façonnée par la disparité des fonctions de travail et la densité des états de surface, facilite le comportement électrocatalytique du système.

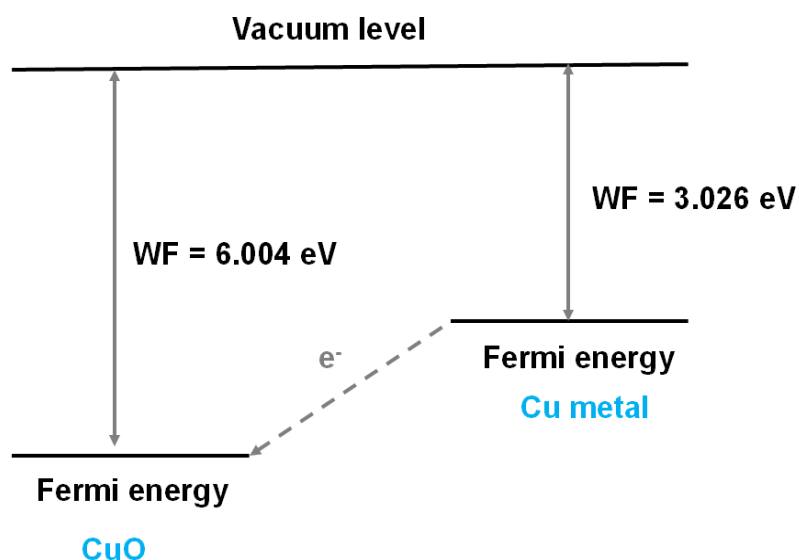


Figure III.21: Diagramme du mécanisme de transfert de charge généré par la différence des fonctions de travail entre le CuO et le métal Cu.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de notre travail était de développer et d'optimiser un système catalytique à base de CuO déposé par électrodéposition sur un substrat de cuivre, en étudiant ses performances électrochimiques et ses propriétés structurales et morphologiques. Pour cela, une approche expérimentale rigoureuse, combinée à des outils de modélisation avancée et à une étude computationnelle, a été mise en œuvre.

Les travaux expérimentaux ont permis de synthétiser avec succès des couches minces de CuO, confirmées par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie optique comme étant de structure monoclinique stable.

L'optimisation des conditions opératoires a été assurée par l'application d'un plan d'expérience de type Box-Behnken, prenant en compte cinq facteurs critiques : le potentiel, la température, le pH, la concentration en CuSO_4 et le temps de dépôt. Le modèle statistique obtenu a présenté une excellente adéquation ($R^2 = 0,9696$; $p < 0,0003$), validant la pertinence des paramètres choisis. Les résultats ont révélé que des pH élevés (12–13) et un potentiel de 3 V favorisent l'obtention des films les plus épais.

Parallèlement, la modélisation par réseaux de neurones artificiels (RNA) a permis de prédire avec une grande précision l'épaisseur du dépôt en fonction des variables expérimentales. Les résultats ont affiché un MSE extrêmement faible et un coefficient de corrélation $R = 0,99949$ soulignant la robustesse du modèle prédictif et son intérêt pour une généralisation du procédé.

L'approche a été complétée par une étude computationnelle approfondie. Les simulations d'adsorption ont mis en évidence une énergie d'adsorption négative ($-1,82$ eV) du module CuO sur le cuivre, traduisant une forte stabilité du système. L'analyse de la densité d'états (TDOS) a confirmé la présence d'une bande interdite favorable au transfert de charge au sein de la matrice CuO/Cu, un critère essentiel pour l'efficacité électrocatalytique.

Les résultats obtenus confirment que l'oxyde de cuivre (CuO) constitue une alternative crédible, durable et performante aux catalyseurs à base de métaux nobles pour l'électro-oxydation du glycérol. Cette étude pose ainsi les fondations solides pour des recherches futures visant à améliorer encore l'efficacité et la sélectivité du procédé, ainsi que pour une

Conclusion générale

éventuelle transposition industrielle dans le cadre du développement de procédés verts de valorisation de la biomasse.

À la lumière des résultats obtenus dans ce mémoire, plusieurs perspectives de recherche et de développement peuvent être envisagées pour approfondir et élargir les contributions de ce travail :

- Étude de la sélectivité des produits d'oxydation du glycérol
- Optimisation de la structure du catalyseur CuO
- Extension de la modélisation par intelligence artificielle
- Étude de la durabilité et du recyclage du catalyseur
- Application en pile à combustible ou électrolyseur
- Élargissement à d'autres molécules bio-sourcées

- [1] J. J. Bozell and G. R. Petersen, Technology development for the production of Biobased products from biorefinery carbohydrate - US Department of Energy's 'Top 10' revisited, *Green Chem.*, vol 12, n° 4, p 539, 2010.
- [2] B. Katryniok, Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high Value chemicals, *Green Chem.*, vol 13, n° 8, p 1960, 2011.
- [3] E. Sproge , Selective liquid phase oxidation of glycerol to glyceric acid over Novel supported Pt catalysts, *J. Serbian Chem. Soc.*, vol 78, n° 9, p 1359–1372, 2013.
- [4] ABSIKE Hanan, Etude théorique et expérimentale des propriétés électroniques, Optiques et thermoélectriques d'oxyde de cuivre CuO, p 74, 2018/2019.
- [5] <https://www.aquaportail.com/definition-791-glycerol.html>
- [6] Marion Fourdinier, Etude d'un procédé industriel continu de synthèse catalytique d'un produit chimique, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2010.
- [7] Ayman KARAM, Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits, thèse de doctorat, école nationale supérieure d'ingénieurs de Poitiers, 2010.
- [8] KARAM, a ; "Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits" ; thèse de doctorat ; école nationale supérieure d'ingénieurs de POITIERS, 2010.
- [9] Semkiv, m, v; Ruchala, j; Dmytruk, k, v; Sibirny, a, a; "100 Years Later, What Is New in Glycerol Bio production?"; *Trends in Biotechnology*; vol.38, n°8, (March 2020), P.907-916.
- [10] Bonnot, l ; "Valorisation du divinyglycol (DVG), dérivé du glycérol, pour la synthèse de polymères originaux " ; thèse de doctorat ; université de BORDEAUX, 2017.
- [11] Malcouronne, g ; "Transétherification du glycérol par les alcools gras. Etude physico-chimique de la miscibilité des réactifs en présence de catalyseurs solides" ; thèse de doctorat ; école normale supérieure de LYON, 2015.

- [12] E. Sproge et al., "Selective liquid phase oxidation of glycerol to glyceric acid over novel supported Pt catalysts, J. Serbian Chem. Soc., vol. 78, no. 9, pp. 1359-1372, 2013.
- [13] M. Zhang, D. Liang, R. Nie, X. Lu, P. Chen, and Z. Hou, "Oxidation of Biodiesel Glycerol over Pt Supported on Different Sized Carbon Supports in Base-Free Solution, Chin. J. Catal., vol. 33, no. 7-8, pp. 1340-1346, Jul. 2012.
- [14] G. Knothe, J. Krah, and J. Van Gerpen, "Preface to the First Edition," in *The Biodiesel Handbook (Second Edition)*, Elsevier, p. vii, 2010.
- [15] Ataman Kimya A.S, Transporteurs, 2020. <https://www.ataman-chemicals.com>
- [16] Sophie Sambou. Chimie du glycérol pour la synthèse de dérivés du glycérol applicables comme solvants ou diluants réactifs. Agronomie. Institut National Polytechnique (Toulouse), Français. fNNT : 2005INPT001Gff, 2005.
- [17] CORMA, Avelino, IBORRA, Sara, et VELTY, Alexandra. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical reviews*, vol 107, n° 6, p 2411-2502, 2007.
- [18] KAMM, B. Production of platform chemicals and synthesis gas from biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, vol 46, n° 27, p 5056-5058, 2007.
- [19] PAGLIARO, Mario, CIRIMINNA, Rosaria, KIMURA, Hiroshi, et al. From glycerol to value-added products. *Angewandte Chemie International Edition*, vol 46, n° 24, p 4434-4440, 2007.
- [20] Market reaserch report, Marché du glycérol, novembre 2023.
- [21] Mizuno. N, Modern heterogeneous oxidation catalysis : design, reactions and characterization. Weinheim : John Wiley & Sons ; 2009.
- [22] Nomanbhay, s; Hussein, r; Ong, m, y; "Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using microwave pyrolysis: a review"; *Green Chemistry Letters and Reviews*; vol. 11, n°2, (March2018), p.135-157.
- [23] Anitha, m; Kamarudin, s,k; Kofli, n, t; "The potential of glycerol as a value-added

Commodity”; Chemical Engineering Journal; vol.295, (July 2016), P. 119–130.

[24] Len, c; Luque, r; “Continuous flow transformations of glycerol to valuable products:

[25] Garlapati, v, k ; Shankar, u ; Budhiraja, a ; “Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products”; Biotechnology Reports; vol 9, p 9–14, March 2016.

[26] Lee, c,s; “ Study of glycerol electrochemical conversion into added-value compounds”; Thèse de doctorat ; université de TOULOUSE,2016. an overview”; Sustain Chem Process; vol. 2, n°1,(January 2014),p.1-10.

[27] Cognet, p; Lucchese, y ; Fabre, p ; Reynes, o ; “ Mise au point d’un procédé électrochimique de valorisation du glycérol ” ; Rapport final-projet plus glyvalelec.

[28] M. Simões, S. Baranton and C. Coutanceau, ChemSusChem, 2012, 5, 2106–2124.

[29] J.-M. Léger, S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn and C. Lamy, Electrochimica Acta, 2005, 50, 5118–5125.

[30] M. Avramov-Ivic, J.-M. Léger, B. Beden, F. Hahn and C. Lamy, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1993, 351, 285–297.

[31] L. Roquet, E. M. Belgsir, J.-M. Léger and C. Lamy, Electrochimica Acta, 1994, 39, 2387–2394.

[32] R. C. Koffi, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Léger and C. Lamy, Electrochimica Acta, 2005, 50, 4117–4127.

[33] Camilo Andrea Angelucci, P. S. Fernández, Janaina Souza-Garcia, Patrícia V.B.Santiago; Glycerol Electrooxidation on Noble Metal Electrode Surfaces; 15 December 2020.

[34]Bitty Serge Roméo Kouamé, Étude de la valorisation de molécules bio-sourcées par conversion électrocatalytique , Thèse de doctorat,Université De Poitiers, 2020 .

- [35] E. Skrzyńska, S. Zaid, A. Addad, J.-S. Girardon, M. Capron and F. Dumeignil, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 3182–3196.
- [36] M. Simões, S. Baranton and C. Coutanceau, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 93, 354–362.
- [37] Habibi. B, Delnavaz. N, "Electrooxidation of glycerol on nickel and nickel alloy (Ni–Cu and Ni–Co) nanoparticles in alkaline media" ; *RSC Adv* ; vol. 6,n° 38,(2016), P.31797-31806.
- [38] Houache, m, s, e ; Hughes, k ; Baranova, e, a ; "Study on catalyst selection for Electrochemical valorization of glycerol" ; *Sustainable Energy & Fuels*, *Sustainable Energy Fuels* ; vol. 3, n°8, (MAY 2019), p1892-1915.
- [39] Alaba, p, a ; Lee, c, s ; Abnisa, f ; Aroua, m, k ; Cognet, p ; Pérès, y ; Wan Daud, w, m,a ; "A review of recent progress on electrocatalysts toward efficient glycerol electrooxidation" ; *Reviews in Chemical Engineering* ; vol. 36,(2020),p.1 34.
- [40] A. B. F. Moreira, A. M. Bruno, M. M. V. M. Souza and R. L. Manfro, *Fuel Processing Technology*, vol 144, p 170–180, 2016.
- [41] H. Yin, C. Zhang, H. Yin, D. Gao, L. Shen and A. Wang, *Chemical Engineering Journal*, vol 288, p 332–343, 2016.
- [42] Gumaa A M ElNagar, Mohamed R Rizk, Muhammad G Abd El-Moghny, Amina Mazhar, and Mohamed S El-Deab. J, *ChemElectroChem*. Tailor-designed porous catalysts : Ni-doped Cu/Cu₂O foams for efficient glycerol electro- oxidation.
- [43] Jérôme Garnier, *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation infra Rouge pour applications photovoltaïques*, Thèse Doctorat de l'École nationale Supérieure d'arts et métiers Paris Tech d'Angers, 2009.
- [44] S. Hettal, *Optimization of the Concentration Of Copper Oxide Thin Films Elaborated By Pneumatic Spray*, mémoire de master , Université Mohamed Khider – Biskra, 2016-2017.
- [45] Mlle FADANI Nouara, *Elaboration d'une hétérojonction ZnO/CuO pour la*

photodégradation de bleu de méthylène, e 24 / 06 /2024.

[46] S. Derkaoui, Optimisation de la température du substrat des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017-2018.

[47] A. Bejaoui, Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) :Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, Docteur en Sciences pour l'Ingénieur, Université de Carthage, 2013.

[48] A. Bejaoui, Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) :Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, Docteur en Sciences pour l'Ingénieur, Université de Carthage, 2013.

[49] Kirdous Arezki, Bouchekhchoukh Athmane, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre: application electrocatalytique sur l'acide, mémoire de master, université A. mira-Bejaïa, 2012.

[50] L. Wang, préparation et caractérisation des propriétés de films d'oxyde de cuivre électrodéposés, Thèse de Doctorat, Université de Texas Arlington, 2006.

[51] K. Woo, D. Kim, J. Sub Kim, S. Lim and J. Moon, Langmuir, vol 251, p 429-4337, 2009.

[52] F. Bayansal, S. Kahraman, G. Çankaya, H.A. Çetinkara, H. S. Güder, H. M. Çakmak, Journal of Alloys and Compounds, vol 509, p 2094-2098, 2011.

[53] J.T. Chen., F. Zhang., J. Wang., G.A. Zhang., B.B. Miao., X.Y. Fan., D. Yan and P.X. Yan, CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route, J. Alloys Comp, vol 454, p 268-273, 2008.

[54] S. Åsbrink., L.-J. Norrby. A refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional esd, Acta Cryst. B26, 8-15, 1970.

- [55] K. L. Liu, S. L. Yuan, H. N. Duan, X. F. Zheng, S. Y. Yin, Z. M. Tian, C. H. Wang, and S. X. Huo . J Appl Phys 107, 023911 (2010).
- [56] R.N. Mariammal, K.Ramachandran, G. Kalaiseivan, S.Arumugam, B.Renganathan, D.Sastikumar, Applied surface science 270, 545 552, 2013.
- [57] JB Forsyth, S Hull J Phys Condens Matter 3:5257-5261, 1991.
- [58] Philippe Poizot, Chen-Jen Hung, Maxim P. Nikiforov, Eric W. Bohannan and Jay A.Switzer, Electrochem Solid-State Lett 6:C21–5, 2003.
- [59] S Asbrink, LJ Norrby Acta Crystallogr Sect A: Found Crystallogr 26:8–15,1970.
- [60] A Azam, AS Ahmed, M Oves, MS Khan, A Memic Int J Nanomed 7:3527–35, 2012.
- [61] C Vidyasagar, Y Arthoba Naik, T Venkatesha, R Viswanatha. Nano-Micro Lett 4:73–7, 2012.
- [62] . Bacha, La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation Sol-Gel, en utilisant Le précurseur CuCl₂, et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, Mémoire de magister, Université de Mentouri-Constantine, 2015.
- [63] S. Mehadjebi, La synthèse des nanopoudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant Le précurseur CuSO₄ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, 2015.
- [64] S. Derkaoui, Optimisation de la température du substrat des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017-2018.
- [65] Mémoire magistère, Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborés par spray ultrasonique .
- [66] M. Dahrul, H. Alatas, Irzaman, Preparation and optical properties study of CuO thin film as applied solar cell on LAPAN-IPB Satellite, Procedia Environmental Sciences, vol 33, p 661–667, 2016.
- [67] Y. Wang, Controllable growth, microstructure and electronic structure of copper oxide thin films, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2015.

- [68] S. Kose, F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature, *Materials Chemistry and Physics*, vol 11, p 351–358, 2008.
- [69] N. Serin, T. Serin, S. Horzum, Y. Celik, Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition, *Semicond. Sci. Technol*, vol 20 ,p 398–401, 2005.
- [70] A. Bejaoui, Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) :Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, Docteur en Sciences pour l'Ingénieur, Université de Carthage (2013).
- [71] Bacha, La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation Sol-Gel, en utilisant le précurseur CuCl₂, et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, Mémoire de magister, Université de Mentouri-Constantine (2015).
- [72] M. Lamri Zeggar, Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application, Thèse de doctorat, Université de Frères Mentouri-Constantine (2016).
- [73] Y. Wang, Controllable growth, microstructure and electronic structure of copper oxide thin films, Thèse de doctorat, Université de Lorraine (2015).
- [74] S. Kose, F. Atay, V. Bilgin, I. Akyuz, Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature, *Materials Chemistry and Physics* 111, p 351–358, 2008.
- [75] BENYHS NADIA, Thèse de Doctorat, Université Bordj Bou Arreridj, 2017.
- [76] GONG, Y. S., LEE, Chiapyng, et YANG, C. K. Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films. *Journal of Applied Physics*, vol 77, n° 10, p 5422-5425, 1995 .
- [77] Paul Csokan , Mécanism de nucléation dans la formation d'oxyde lors de l'oxydation anodique de l'aluminium, p 239-356.

- [78] J. Rocchi, Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliqués (INSA) Lyon, 2005.
- [79] A. Bejaoui, Thèse de Doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage, 2013.
- [80] E.N. Selivanov, R.I. Gulyaeva, L.Y. Udoeva, A.D. Verchinin, Defect and Diffusion Forum, 306, p 312 315, 2011.
- [81] E.N. Selivanov, R.I. Gulyaeva, L.Y. Udoeva, A.D. Verchinin, Defect and Diffusion Forum, 306, p 312 315, 2011.
- [82]- J.B. Reitz, E.I. Solomon, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 11467.39 X. Song, H. Yu, S. Sun, J. Coll. Inter. Sci. 289, p 588, 2005.
- [83] Mecheter Imane "Physical Properties of Sol Gel Copper Oxide (CuO) Thin Films ; Sol concentration effect" mémoire de master, Mohamed Boudiaf University -M'sila, 07/07/2019.
- [84] Synthèse électrochimique, caractérisation et application d'oxyde de cuivre CuO de type « p », NOUIOUA RIMA : 12/10/2020
- [85] Arulkumar, E., Thanikaikarasan, S., & Nega Tesfie. (2023). Influence of Deposition Parameters for Cu₂O and CuO Thin Films by Electrodeposition Technique : A Short Review. Journal of Nanomaterials, 2023. <https://doi.org/10.1155/2023/8987633>
- [86] K. Jrajri, M. Beraich, I. Warad, R. Touir, M. Ebn Touhami, A. Guenbour, A. Bellaouchou, & Abdelkader M Zarrouk. (2022). Effect of Potential on Electrodeposited Cu₂O Thin Film onto Copper Substrate at Low Duration. Analytical and Bioanalytical Electrochemistry, 14(6), 610-620.
- [87] R. P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, J. Y. Choi, & N. E. Sung. (2010). STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED HETEROJUNCTION OF CuO/Cu₂O. Ceramics – Silikáty, 54(1), 19-25.
- [88] International Journal of Advanced Engineering and Nano Technology (IJAENT). (n.d.). Electrodeposition and Characterization of Copper Oxide Thin Films for Solar Cell Applications. Récupéré de <https://www.ijaent.org/wp-content/uploads/papers/v2i2/B0245012215.pdf>

- [89] ResearchGate. (n.d.). An Electrochemical Method for CuO Thin Film Deposition From Aqueous Solution. Récupéré de https://www.researchgate.net/publication/244670438_An_Electrochemical_Method_for_CuO_Thin_Film_Deposition_From_Aqueous_Solution
- [90] International Journal of Advanced Engineering and Nano Technology (IJAENT). (n.d.).
- [91] Asma Azzoug, Imene Abid, Samiha Laidoudi, Ouafia Belguerbi, Ouidad Baka, Mohamed Redha Khelladi ;Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre : Application à la photo-dégradation de Méthyle Orange ; April 02, 2022.
- [92] MDPI. (2023). Influence of Parameters and Regimes of the Electrodeposition on Hardness of Copper Coatings. MDPI. <https://www.mdpi.com/2075-4701/13/4/683>
- [93] Electrodeposition of Cu₂O thin Film Onto Copper Substrate by Linear Sweep Voltammetry at Low Duration : Effect of Bath pH. Récupéré de https://www.researchgate.net/publication/366307313_Electrodeposition_of_Cu_2_O_thin_film_onto_copper_substrate_by_linear_sweep_voltammetry_at_low_duration_Effect_of_bath_pH
- [94] Ejaet.com. (n.d.). Morphological and Structural Properties of CuO thin films Synthesised using Electrodeposition Method. Récupéré de <https://ejaet.com/PDF/5-6/EJAET-5-6-404-407.pdf>
- [95].Indian Academy of Sciences. (n.d.). Copper oxide electrodeposition onto aluminium substrate exploration. <https://www.ias.ac.in/public/Volumes/boms/044/00/0286.pdf>
- [96] S. Ghaziof, M.A. Golozar et K. Raeissi, Characterization of as-deposited and annealed Cr–C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath. Journal of Alloys and Compounds 496.
- [97] Équation de Nernst (électrophysiologie), l'équation de Nernst appliquée au cas de la différence de concentration ionique de part et d'autre des membranes biologiques.
- [98] William ATKINS, Éléments de Chimie Physique, De Boeck Université, Paris, 1998.

- [99] Heraoua Imad, électrodéposition d'un semi-conducteur de type oxyde métalliques en vue d'application environnementales.
- [100] Firdaws REZKA Kaoutar BOUKHALLAT, Utilisation le plan d'expérience de Box-Behnken pour optimiser les différents facteurs influençant sur le séchage de la pomme de terre, 17/06/2021
- [101] LEBSSISSE, Lahcen, et al. Modélisation d'expérience et étude du phénomène d'adsorption des métaux lourds par l'utilisation d'un adsorbant à base de la biomasse. Thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [102] AIT YUCEF, Katia et OUELMOKHTAR, Siham. Optimisation de l'extraction des polyphénols de l'armoise blanche par Ultrasons: application d'un plan d'expériences Box-Behnken, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, 2024.
- [103] REZKA, Firdaws et BOUKHALLAT, Kaoutar. Utilisation le plan d'expérience de Box-Behnken pour optimiser les différents facteurs influençant sur le séchage de la pomme de terre, Thèse de doctorat, 2021.
- [104] Claude Touzet. LES RESEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS, INTRODUCTION AU CONNEXIONNISME. EC2, Collection de l'EERIE, N. Giambiasi. fhal-01338010, 1992.
- [105] Résultats de la modélisation prédictive, IBM Analytical Decision Management, 04-03-2021.
- [106] A.S.M. Sayem Rahman*, M.A. Islam, K.M. Shorowordi ; Electrodeposition and Characterization of Copper Oxide Thin Films for Solar cell Application ; Department of Materials and Metallurgical engineering; Bangladesh University of Engineering and Technology (BUET), Dhaka-1000, Bangladesh, 2014.
- [107] Arulkumar, E., Thanikaikarasan, S., & Nega Tesfie. (2023). Influence of Deposition Parameters for Cu₂O and CuO Thin Films by Electrodeposition Technique : A Short Review. Journal of Nanomaterials, 2023. <https://doi.org/10.1155/2023/8987633>

- [108] Watanabe, N., et al., Electronic, structural, and magnetic properties of cobalt aggregates embedded in polypyrrole. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(13) : p. 4013-4017, 2004.
- [109] S. Derbal, Mémoire de magister « Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », Université de Ferhat Abbas – Setif 1, 2014.
- [110] S. Khati, Etude des mécanismes de germination-croissance du Manganèse sur un substrat métallique par voie électrochimique, Mémoire de Master de l'université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2016.
- [111] A.Y. Oral, E. Menşur, M.H. Aslan, E. Başaran. The preparation of copper(II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties. *Materials Chemistry and Physics*, vol 83,p 140–144, 2004.
- [112] S,ilan Baturaya, Ahmet Tombakb, Derya Batibaya, Yusuf Selim Ocak. n-Type conductivity of CuO thin films by metal doping. *Applied Surface Science*, 2017.
- [113] X.K. HE, G.Z. QIU, B.Z. CHEN, N.B. ZHOU, L.Y. WU et L.J. XU, Process of pulse electrodeposition nanocrystalline chromium from trivalent chromium bath. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol 17, p 685-691, 2007.
- [114] B. Zhu, L. Zhang, D. Xu, B. Cheng, J. Yu, Adsorption investigation of CO₂ on gC₃N₄ surface by DFT calculation, *Journal of CO₂ Utilization*, vol 21, p 327–335, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.07.021>.
- [115] H. Zhang, L. Ma, J. Ming, B. Liu, Y. Zhao, Y. Hou, Z. Ding, C. Xu, Z. Zhang, J. Long, Amorphous Ta₂O_xNy-enwrapped TiO₂ rutile nanorods for enhanced solar photoelectrochemical water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol 243, p 481–489, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.024>.
- [116] X. Wang, C. Jia, E. Sharman, G. Zhang, X. Li, J. Jiang, Carbon Monoxide Oxidation Promoted by Surface Polarization Charges in a CuO/Ag Hybrid Catalyst, *Sci Rep* 10, p 2552, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59531-0>.
- [117] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J Comput Chem*, vol 33, p 580–592, 2012. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.

- [118] M. Allam, Synthèse et caractérisation de matériaux d'électrode à base de nickel à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par voie électrochimique, PhD Thesis, Université de M'sila, 2018.
- [119] E. Defaÿ, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb (Zr,Ti) O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes, PhD Thesis, Lyon, INSA, 1999.
- [120] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu, T.Z. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 31 (1998) L71.
- [121] B. Zhu, L. Zhang, D. Xu, B. Cheng, J. Yu, Adsorption investigation of CO₂ on g-C₃N₄ surface by DFT calculation, *Journal of CO₂ Utilization* 21 (2017) 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.07.021>.
- [122] H. Zhang, L. Ma, J. Ming, B. Liu, Y. Zhao, Y. Hou, Z. Ding, C. Xu, Z. Zhang, J. Long, Amorphous Ta₂O_xNy-enwrapped TiO₂ rutile nanorods for enhanced solar photoelectrochemical water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental* 243 (2019) 481–489. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.024>.
- [123] X. Wang, C. Jia, E. Sharman, G. Zhang, X. Li, J. Jiang, Carbon Monoxide Oxidation Promoted by Surface Polarization Charges in a CuO/Ag Hybrid Catalyst, *Sci Rep* 10 (2020) 2552. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59531-0>.
- [124] <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers.html>.