

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

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des matériaux.

Intitulé du mémoire

**Conversion électrochimique du glycérol
par des électrodes modifiées.**

Présenté par :

BOUNOUD Zakaria.

BAALI CHERIF Rania.

Encadré par :

Mme. HAMITOUCHE Houria.

Co-promotrice :

Mme. KACEL Taouss.

Année universitaire 2020/2021

Remerciements

Avant tout on commence à remercier « **DIEU** » le tout puissant qui nous a donner un courage et une force d'accomplir ce chemin scolaire et universitaire.

Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de (LEPF) de l'Université Saad Dahleb Blida et au centre de recherche CRTI Cheraga.

On tient à remercier monsieur **R. ISSADI** de son accueil chaleureux dans son laboratoire, sans oublier monsieur **A. HADDAD** chef de diffusion au CRTI et de sa collaboration.

Nos remerciements vont particulièrement à notre promotrice **MADAME HAMITOUCH HOURIA** pour la confiance et l'intérêt qui nous a témoignés tout au long de ce travail et de nous avoir guidé dès le commencement de ce mémoire jusqu'au moment de la soutenance, à travers des discussions fructueuses et enrichissantes.

Nous tenons à remercier les membres de **jury**, pour avoir examiné ce travail, et aussi Pr.**ZERMANE Faiza** notre chef d'option.

Nous tenons à remercier aussi **Mr.BENMAAMER** pour son aide.

On remercie vivement Mme **KACEL TAOUSS** en tant que Co-promotrice, pour sa patience, son soutien et disponibilité et à tous les membres de département de corrosion et spécialement Mme **DJEMMAH Sarah**.

On souhaiterait tout particulièrement remercier la doctorante Mlle **BENAISSA ASMA** pour nous avoir accordé son temps, si précieux, tout au long de ce travail.

On remercie également toute **l'équipe pédagogique de l'université de BLIDA1** en particulier celle du **département de Génie de Procédés**.

Enfin, on tient à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

Pour la femme de ma vie, la perle qui m'a tout donner sans rien demander, ma mère Zohra,

Pour le meilleur des pères, mon pilier, l'homme qui a consacré sa vie pour que je puisse arriver là, mon père Mohamed,

A ma chère sœur Rahma pour les encouragements permanents, et le soutien moral,

A mes chers frères Fares, Khaled et sa femme cherifa pour leur appui et leur encouragement,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Pour Rania, mon binôme, merci pour ton aide durant toute cette longue année,

Pour mes proches, mes chers amis Oussama, Mehdi, Merouane et Mohamed, les zoomistes et les gens et nos précieux connaissances des gens au niveau de laboratoire ...

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Zaki ...

Dédicaces

Que ce travail témoigne de mes respects :

A mes chers parents : Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

A mes très chère frères ABDELHAFID et MOHAMED LAMINE :
dieu vous bénissent

A ma sœur Nourhane : merci pour ta confiance et ta présence à mes côtés.

A mon binome Zaki : merci pour ta présence au long du chemin

A toute ma famille : un grand merci

A mes amies : qui me soutienne

Un grand Merci pour toutes les personnes qui mon aider

SOMMAIRE

INTRODUCTION	01
---------------------	-----------

CHAPITRE 01 : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE 01

LA VALORISATION DU GLYCÉROL

1.1.1. Le glycérol	03
1.1.2. Contexte économique du glycérol	06
1.1.3. Applications du glycérol	07
1.1.4. La valorisation du glycérol	07
1.1.5. L'importance de la valorisation du glycérol	09
1.1.6. Les dérivées du glycerol	10
1.1.7. La conversion du glycérol	10
1.1.7.1. Conversion chimique	11
1.1.7.2. Conversion Biologique	13
1.1.7.3. Conversion électrochimique du glycerol	13
1.1.8. Les catalyseurs à base de cuivre utiliser dans la conversion du glycérol	14
1.1.9. Les catalyseurs à base d'oxyde de cuivre obtenus par électrodéposition utilisés dans l'électro-conversion du glycerol	15

PARTIE 02

GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉLECTRODÉPOSITION

1.2.1. L'électrodéposition en couche mince	16
1.2.2. Généralités sur le cuivre et ses oxydes	17
1.2.2.1. Le cuivre	17
1.2.2.2. Les oxydes de cuivre Cu₂O et CuO	19
a. Oxyde du cuivre (I) Cu₂O	19
b. Oxyde du cuivre (II) CuO	20
1.2.3. Mécanismes d'électrodéposition	21

1.2.3.1. Aspect cinétique	30
1.2.3.2. Le transfert de charge	30
1.2.4. Paramètres Influent l'électrodéposition des nanostructures de Cu ₂ O	31

CHAPITRE 02 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Matériels et produits utilisés	27
2.1.1. Produits chimiques	27
2.1.2. Matériels utilisés	27
2.2. Préparation des substrats	28
2.3. En utilisant l'électrolyse	29
2.3.1. Dispositif expérimental	29
2.3.1.1. Bain d'électrodéposition de Cu ₂ O en utilisant le générateur	29
2.3.1.2. Montage	30
2.4. En utilisant le potentiostat	32
2.4.1. Montage	32
2.4.2. Bain d'électrodéposition de Cu ₂ O en utilisant le potentiostat	33
2.5. Elaboration et caractérisation électrochimique des couches minces d'oxyde de cuivre	33
2.5.1. Potentiel en circuit ouvert	33
2.5.2. Comportement du substrat par voltampérométrie cyclique	34
2.5.3. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre par voltampérométrie cyclique	34
2.5.4. Elaboration du dépôt d'oxyde de cuivre Cu ₂ O sur l'électrode de cuivre par la méthode chronoampérométrie	34
2.6. Elaboration du dépôt d'oxyde de cuivre Cu ₂ O en CuO	34
2.7. Electro-oxydation de glycérol	35
2.7.1. Comportement du catalyseur dans l'électrolyte support	36
2.7.2. Comportement du substrat de cuivre dans le bain d'électro-oxydation	36
2.7.3. Elaboration de l'électro-oxydation de glycérol par voltampérométrie cyclique	36
2.7.4. Elaboration de l'électro-oxydation de glycérol par la méthode chronoampérométrie	36
2.8. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique	37

CHAPITRE 03**RESULTATS ET DISCUSSION**

3.1. Croissance électrochimique des nanostructures de Cu₂O	38
3.1.1. Résultats de l'électrolyse	39
3.1.2. Choix de substrat	39
3.1.3. Caractérisations électrochimiques	40
3.1.3.1. Potentiel en circuit ouvert	40
3.1.3.2. La voltampérométrie cyclique	44
3.1.3.3. Elaboration du dépôt d'oxyde de cuivre Cu ₂ O sur l'électrode de cuivre par la méthode chronoampérométrie	45
3.2. Caractérisations des nanostructures de Cu₂O après dépôt	48
3.2.1. Caractérisation morphologique par microscopie optique	48
3.3.2. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique	48
3.3.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons	50
3.3. Résultat du traitement thermique	52
3.4. Caractérisations des nanostructures de Cu₂O après traitement thermique	53
3.4.1. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique	53
3.4.2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	54
3.5. Electro-oxydation du glycérol	54
3.5.1. Voltampérométrie cyclique	54
3.5.2. L'électro-oxydation du glycérol par la méthode chronoampérométrie	56
3.6. Caractérisations des nanostructures de CuO après traitement thermique	58
3.6.1. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique	58
3.6.2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X après réaction	59
3.7. Analyses ATR	60
CONCLUSION	63

LISTE DES FIGURES

Figure 1.01 : Structure de glycérol	03
Figure 1.02 : Méthanolyse du triglycéride	05
Figure 1.03 : Production industrielle conduisant au glycérol comme sous-produit	05
Figure 1.04 : Voies de valorisation du glycérol	08
Figure 1.05 : Ensemble des molécules obtenues par conversion du glycérol	13
Figure 1.06 : Vue schématique des combustibles liquides et de produits chimiques obtenus grâce à la conversion catalytique du glycérol.	14
Figure 1.07 : Représentation schématique de la structure cristallographique du cuivre métallique	22
Figure 1.08. Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O	26
Figure 1.09: Représentation du contact électrode/électrolyte avec les différentes régions	30
Figure 2.01. Cellule électrochimique thermostatée et disposition des électrodes Pour la préparation du dépôt électrolytique	29
Figure 2.02: Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des nanostructures de Cu_2O en utilisant l'électrolyse	29
Figure 2.03: Les deux substrats du graphites utilisées	30
Figure 2.04: substrat du cuivre utilisé	32
Figure 2.05: Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des nanostructures de Cu_2O	32
Figure 2.06 : Caractérisation AFM des échantillons	37
Figure 3.01 : dépôt Cu_2O sur les tiges du graphite	39
Figure 3.02 : dépôt Cu_2O sur les tiges du crayon	40
Figure 3.03 : Potentiel à circuit ouvert d'une électrode de cuivre plongée dans un électrolyte contenant $0.4\text{M CuSO}_4 + 3\text{M C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{NaOH}$ à une vitesse de balayage $t=3600\text{ s}$, $\text{pH}= 9$ et $T=60\text{ }^\circ\text{C}$	42
Figure 3.04: Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre plongée dans l'eau distillée à une vitesse de balayage $V_b=20\text{ mV/s}$, $\text{pH}= 9$ et $T=60\text{ }^\circ$	43
Figure 3.05 : Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre plongée dans un électrolyte contenant $3\text{M C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{NaOH}$ à une vitesse de balayage $V_b=20\text{ mV/s}$, $\text{pH}= 9$ et $T=60\text{ }^\circ$	44
Figure 3.06 : Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre plongée dans un électrolyte contenant $0.4\text{M CuSO}_4 + 3\text{M C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{NaOH}$ à une vitesse de balayage $V_b=20\text{ mV/s}$, $\text{pH}= 9$ et $T=60\text{ }^\circ\text{C}$	45
Figure 3.07 : Photos de substrat du cuivre avant et après dépôt	45

Figure 3.08 : Courbe chronoampérométrique d'électrodéposition t = 20 min d'une électrode de cuivre plongée dans un électrolyte contenant 0.4M CuSO ₄ + 3M C ₃ H ₆ O ₃ + NaOH ,pH= 9 et T=60 °C	45
Figure 3.09 : Courbe chronoampérométrique d'électrodéposition t = 30 m min d'une électrode de Cuivre plongée dans un électrolyte contenant 0.4M CuSO ₄ + 3M C ₃ H ₆ O ₃ + NaOH, pH= 9 et T=60 °C	45
Figure 3.10 : Courbe chronoampérométrique d'électrodéposition t = 40 min min d'une électrode de Cuivre plongée dans un électrolyte contenant 0.4M CuSO ₄ + 3M C ₃ H ₆ O ₃ + NaOH, pH= 9 et T=60 °C	47
Figure 3.11 : Photo de substrat du cuivre après le dépôt de 20 min	48
Figure 3.12 : Photo avec microscope optique du Cu ₂ O déposé	48
Figure 3.13 : Photo AFM à deux dimensions du Cu ₂ O déposé	49
Figure 3.14 : Photo AFM à trois dimensions du Cu ₂ O déposé	50
Figure 3.15 : Les spectres de diffraction des revêtements élaborés et du substrat	50
Figure 3.16 : Spectre de la diffraction des rayons X pour le substrat du Cuivre	51
Figure 3.17 : Spectre de la diffraction des rayons X de dépôt de Cu ₂ O	51
Figure 3.18 : Photo AFM à deux dimensions du Cu ₂ O déposé après traitement thermique (CuO)	53
Figure 3.19 : Photo AFM à trois dimensions du Cu ₂ O déposé après traitement thermique (CuO)	54
Figure 3.20 : Spectre de la diffraction des rayons X de revêtement CuO après traitement thermique	55
Figure 3.21 : Voltampérogramme cyclique du catalyseur de Cu ₂ O plongée dans un électrolyte contenant 0.1M NaOH à une vitesse de balayage V _b =10 mV/s, pH= 13 et T=25 °C	55
Figure 3.22 : Voltampérogramme cyclique du catalyseur de Cu ₂ O plongée dans un électrolyte contenant 0.1M C ₃ H ₈ O ₃ + 0.1M NaOH à une vitesse de balayage V _b =10 mV/s, pH= 13 et T=25 °C	56
Figure 3.23 : Courbe chronoampérométrique d'électro-oxydation t = 2h d'une électrode de Cu ₂ O plongée dans un électrolyte contenant 0.1M C ₃ H ₈ O ₃ + NaOH, pH=13	57
Figure 3.24 : Courbe chronoampérométrique d'électro-oxydation t = 3h d'une électrode de Cu ₂ O plongée dans un électrolyte contenant 0.1M C ₃ H ₈ O ₃ + 0.1M NaOH, pH=13	57
Figure 3.25 : Photo AFM à deux dimensions du Cu ₂ O déposé après réaction	58
Figure 3.26 : Photo AFM à trois dimensions du Cu ₂ O déposé après réaction	59
Figure 3.27 : Spectre de la diffraction des rayons X de Cu ₂ O après la réaction	59
Figure 3.28 : Spectre ATR du mélange réactionnel avant réaction	60
Figure 3.29 : Spectre ATR du mélange réactionnel une réaction à 60°C pendant 2h	60
Figure 3.30 : Spectre ATR du mélange réactionnel une réaction à 60°C pendant 3h	61
Figure 3.31 : Spectre ATR du mélange réactionnel une réaction à 25°C pendant 2h	61
Figure 3.32 : Spectre ATR du mélange réactionnel une réaction à 25°C pendant 3h	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.01 : Propriétés physico-chimiques du glycérol	04
Tableau 1.02 : Principaux pays importateurs en 2018 (en tonne)	06
Tableau 1.03 : Consommations mondial de glycérol brut, en 2017	06
Tableau 1.04 : Données cristallographiques du cuivre métallique	18
Tableau 2.01: Produits chimiques utilisés, pureté et leur origine	27
Tableau 2.02: Composition du premier bain électrolytique et conditions expérimentaux	30
Tableau 2.03: Composition du Deuxième bain électrolytique et conditions expérimentaux	31
Tableau 2.04: Composition du troisième bain électrolytique et conditions expérimentaux	31
Tableau 2.05: Composition du bain électrolytique et conditions expérimentaux	33
Tableau 2.06: Conditions des essais du traitement thermique pour l'échantillon de 40 min	35
Tableau 2.07: Conditions des essais du traitement thermique pour l'échantillon de 30 min	35
Tableau 2.08: Composition du bain d'électro-oxydation et conditions expérimentaux	36
Tableau 2.09: Conditions expérimentales du bain d'électro-oxydation	37
Tableau 3.01: Résultats de l'électrolyse pour le choix de complexant	38
Tableau 3.02: Résultats de premier bain	39
Tableau 3.03: Résultats du deuxième bain	39
Tableau 3.04: Résultats du premier bain	39
Tableau 3.05: Résultats du deuxième bain	40
Tableau 3.06: Homogénéité des dépôts	47
Tableau 3.07: Résultats du traitement thermique pour l'échantillon de 30 min	52
Tableau 3.08: Résultats du traitement thermique pour l'échantillon de 40 min	52

LISTE DES ABREVIATIONS

GEOR : électro-oxydation du glycérol

MPG, 1,2 propane diol : Monopropylène glycol

MTBE : méthyltertiobutylique

GTBE : glycérol éther tertibutylique

GLAD : Glycéraldéhyde

DHA : Dihydroxyacétone

GA : Acide glycolique

GLA : Acide glycérique

AL : Acide lactique

1,2-PDO : 1,2-Propanediol

1,3-PDO : 1,3-Propanediol

ECS : Electrode de référence de Calomel Saturée

Ag/AgCl : Electrode de référence d'argent

V : Volt

Ma : Milliampères

µm : Micromètre

Å : Ångström

M : mol.L⁻¹

Vb : Vitesse de balayage

DRX : Diffraction des Rayons X

AFM : Microscopie à force atomique

MO : microscope optique

ATR : reflectance totale atténuée

CV : voltampérométrie cyclique

OCP : Potentiel en circuit ouvert

ITO : Indium tin oxide

FTO : Fluorine Tin Oxide

PEVCD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

• ملخص

الهدف الرئيسي من دراستنا هو تثمين الجليسيرول عن طريق الأكسدة الكهربائية، ومن أجل القيام بهذا التثمين سنستخدم محفزا لأكسيد النحاس Cu_2O يتم الحصول عليه عن طريق الطلاء الكهربائي و CuO عن طريق المعالجة بالحرارة. عدة طرق كهروكيميائية استخدمت لإعداد هذا المحفز الكهربائي، بعد الانتهاء من إعداد هذا الحفاز سوف ندرس مورفولوجيا المحفز الكهربائي عن طريق DRX و AFM . تظهر النتيجة الأولى بوضوح أن محفز Cu_2O يمكن تحقيقه مع صعوبة الحصول على CuO . كنتيجة ثانية حصلنا على عدة ذروات في تحليل ATR ، و منه استنتجنا أن محفزنا الكهربائي له نشاط تحفيزي.

Résumé

L'objectif principal de notre étude est la valorisation du glycérol par électro-oxydation, pour faire cette valorisation on va utiliser un catalyseur d'oxyde du cuivre Cu_2O qu'est obtenu par une électrodéposition et CuO par un traitement thermique, les méthodes électrochimiques (OCP, voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie) ont été utilisées dans le but de préparer cet électro-catalyseur, après avoir terminé la préparation de ce catalyseur on va étudier la morphologie de notre dépôt par la AFM et le DRX .

Le premier résultat obtenu montre clairement qu'on peut réaliser le dépôt de Cu_2O et la difficulté d'obtenir une couche de CuO adhérente.

Comme deuxième résultat on a obtenu plusieurs pics en analyse ATR , ou on peut conclure que notre électro-catalyseur a une activité catalytique.

• Summary

The main objective of our study is the valorization of glycerol by electro-oxidation, to do this valorization we will use a copper oxide catalyst Cu_2O which is obtained by electroplating and CuO by heat treatment, electrochemical methods (OCP, cyclic voltamperometer, chronoamperometry) were used to prepare this electro-catalyst, after completing the preparation of this catalyst we will study the morphology of our deposit by AFM and DRX .

The first result clearly shows that the Cu_2O deposit can be achieved and the difficulty of obtaining a layer of adhering CuO .

As a second result we obtained several peaks in ATR analysis, so we concluded that our electrocatalyst has a catalytic activity.

INTRODUCTION

Durant ces dernières années, les sociétés des pays émergents connaissent un fort développement démographique et une mutation économique importante. L'augmentation de la population entraîne une demande croissante en énergie et en ressource naturelle. Cette croissance démographique conduit aussi à des besoins énormes en produits industriels et à une pression sans précédent sur les ressources naturelles fossiles ou minières. Dans ce contexte, l'utilisation de matériaux ou de composés bio-sourcés peut être une bonne alternative. Des produits issus de la biomasse comme le bois de chauffage ou de construction et certains composés organiques pour la chimie sont d'ores et déjà utilisés en vue de satisfaire les populations. Cependant, une forte activité industrielle conduit généralement à la formation de co-produits considérés comme des déchets, souvent néfastes pour l'environnement. Par exemple, la production de biodiesel de première génération conduit à la formation de 10 % en masse de glycérol comme sous-produit de la réaction de transestérification par le méthanol des huiles végétales [1,2]. Il apparaît donc que la transformation de sous-produits organiques issus de procédés industriels utilisant la biomasse peut être utilisée pour fabriquer des composés à valeur ajoutée ou utiles dans d'autres domaines d'application. Dans le cas, par exemple, de l'industrie du biodiesel, la valorisation du glycérol permettrait de réduire le coût de production du biocarburant, de rendre cette industrie plus rentable et de s'affranchir des subventions des états ou de l'Europe pour soutenir l'activité.

En effet, la valorisation du glycérol est généralement réalisée par des réactions de chimie organique utilisant la catalyse hétérogène ou homogène ou des biocatalyseurs [3], pouvant conduire à différents composés d'intérêts industriels : des esters [4], les diesters [5], des carbonates de glycérol [3], des éthers [6], ou des acétals et cétals [7].

Tous les produits d'oxydation de molécules organiques bio-sourcées (glycérol, polyglycérols, saccharides, composés furaniques, etc.) sans rupture de la liaison carbone-carbone, sont des produits chimiques valorisables, quelle que soit la position de la fonction oxygénée oxydée. Dans le cas du glycérol et des polyols, la formation de produits faiblement oxydés comme les aldéhydes et les cétones est recherchée parce que ces composés peuvent servir de synthons pour la préparation de tensio-actifs bio-sourcés (très demandés par les industries cosmétique, pharmaceutique et des détergents), par amination réductrice en présence d'une amine grasse elle-même bio-sourcée.

Plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature pour effectuer ces réactions d'oxydation :

- La conversion de molécules organiques par voie chimique utilise généralement des oxydants puissants, cette méthode conduit à des produits secondaires indésirables et l'utilisation des produits primaires qui en découlent semble limitée [8].
- Les méthodes enzymatiques ou microbiennes permettent généralement d'obtenir des sélectivités très élevées [9], mais au dépend de la vitesse de conversion.
- La méthode électrochimique consiste à contrôler l'activité et la sélectivité de la réaction à l'aide de plusieurs leviers : le milieu réactionnel, le potentiel d'électrode et la nature/composition/structure des électro-catalyseurs nanostructurés à base de métaux dispersés sur un support conducteur.

Ainsi, l'électro-oxydation sélective des molécules organiques bio-sourcées comme le glycérol, les polyglycérols, les saccharides et les composés furaniques connaît une attention particulière ces dernières années, du fait des composés à haute valeur ajoutée qui en découlent et de leurs nombreuses applications industrielles [3]. Les méthodes électrochimiques sont alors tout à fait adaptées pour réaliser l'oxydation douce contrôlée de petites molécules organiques en milieux aqueux.

Ce mémoire s'articule autour d'une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale, le premier chapitre présente un état des connaissances relatif à notre sujet. Deux parties essentielles y sont développées.

Le second chapitre présente le mode opératoire ainsi que le dispositif de mesures électrochimiques et la présentation des différentes techniques de caractérisations utilisées dans le cadre de ce mémoire.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation électrochimique par le Potentiel en circuit ouvert ; la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. Nous discuterons ensuite les résultats expérimentaux concernant le potentiel de dépôt sur les propriétés morphologiques et structurales et les résultats obtenus pour l'électro-oxydation du glycérol en utilisant ce catalyseur.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail et les perspectives souhaitées pour la poursuite de notre travail.

PARTIE 01

LA VALORISATION DU GLYCÉROL

1.1.1. Le glycérol

Dérivé du mot Grec « γλυκύς » et découvert en 1779 par le chimiste suédois Carl W. Scheele. En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul a démontré que le glycérol faisait partie intégrante de la structure des triglycérides.

Le glycérol (1,2,3-propanetriol, figure 1.01) ou glycérine est un composé organique naturel de formule brute $C_3H_8O_3$, il est liquide incolore, inodore, non toxique visqueux et hygroscopique, insoluble dans les hydrocarbures et totalement soluble dans l'eau et les alcools et légèrement soluble dans de nombreux solvants courants tels que l'éther et le dioxane. Le glycérol brut (glycérine) est pur à 70-80 % et avant commercialisation, il est purifié à 95,5-99%.

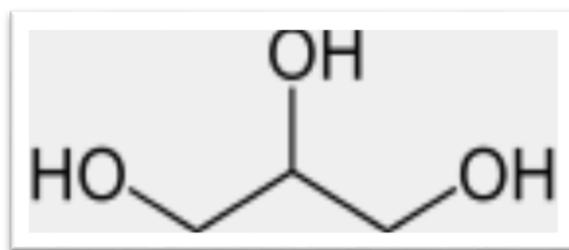


Figure 1.01 : Structure de glycérol

- Propriétés physico-chimiques du glycérol

Le glycérol contient trois groupes hydroxyles hydrophiles qui sont responsables de sa solubilité dans l'eau et de sa nature hygroscopique.

Le tableau 1.01 regroupe les principales propriétés physicochimiques du glycérol.

Tableau 1.01 : Propriétés physico-chimiques du glycérol [9].

Propriétés chimiques	Propriétés physiques
Formule brute: C ₃ H ₈ O ₃	Masse volumique 1,261 g.cm ⁻³
C 39,13 mol%, H 8,76 mol%, O 52,12 mol%	Viscosité à 20 °C : 1,5 Pa.s
Masse molaire 92,0938 g.mol ⁻¹	T° fusion: 18,2 °C
	T° ébullition: 290 °C
	Tension superficielle: 64 mN.m ⁻¹
	Apport énergétique 4,32 kcal.g ⁻¹

La molécule du glycérol forme des liaisons d'hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires à la fois ce qui donne une grande flexibilité. Il existe 126 conformères du glycérol qui sont possible et ils ont été étudiées par Callam et al [10].

Des résultats ont été obtenus à partir de la méthode DFT ont montré qu'en phase aqueuse la stabilité de la molécule de glycérol est assurée par une combinaison de liaisons hydrogène intramoléculaires et de solvation intermoléculaire des groupes hydroxyle. Et qu'en phase condensée elle est caractérisée par de fortes liaisons hydrogène

Il y'a aussi un autre réseau de molécule qui est hautement ramifiées, caractérisé par des liaisons d'hydrogène qui existent dans toutes les phases et à toutes les températures. Le nombre moyen de liaisons d'hydrogène par molécule varie d'un état à un autre d'environ 2,1 dans l'état vitreux à 1,2 dans l'état liquide à haute température, et pour rompre ces liaisons hydrogène il faut une énergie d'activation moyenne de 6,3 kJ.mol⁻¹ [10].

Le glycérol brut (glycérine) est obtenu par un processus naturel et par la réaction de méthanolyse d'huile végétale (figure 1.02). La réaction de transestérification d'huile végétale avec le méthanol pour la production de biodiesel [9] produit environ 10 % en masse de glycérine et des méthylesters.

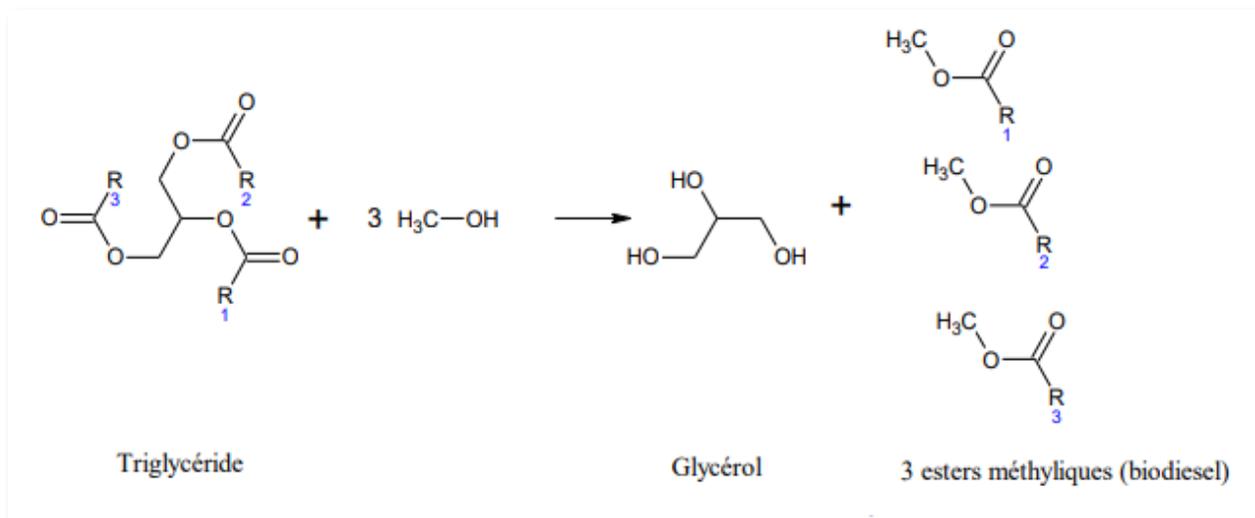


Figure 1.02 : Méthanolyse du triglycéride

Outre la transestérification, le glycérol est aussi produit par hydrolyse de graisses et d'huiles et lors de la fabrication du savon et d'acides gras, comme le montre la figure 1.03.

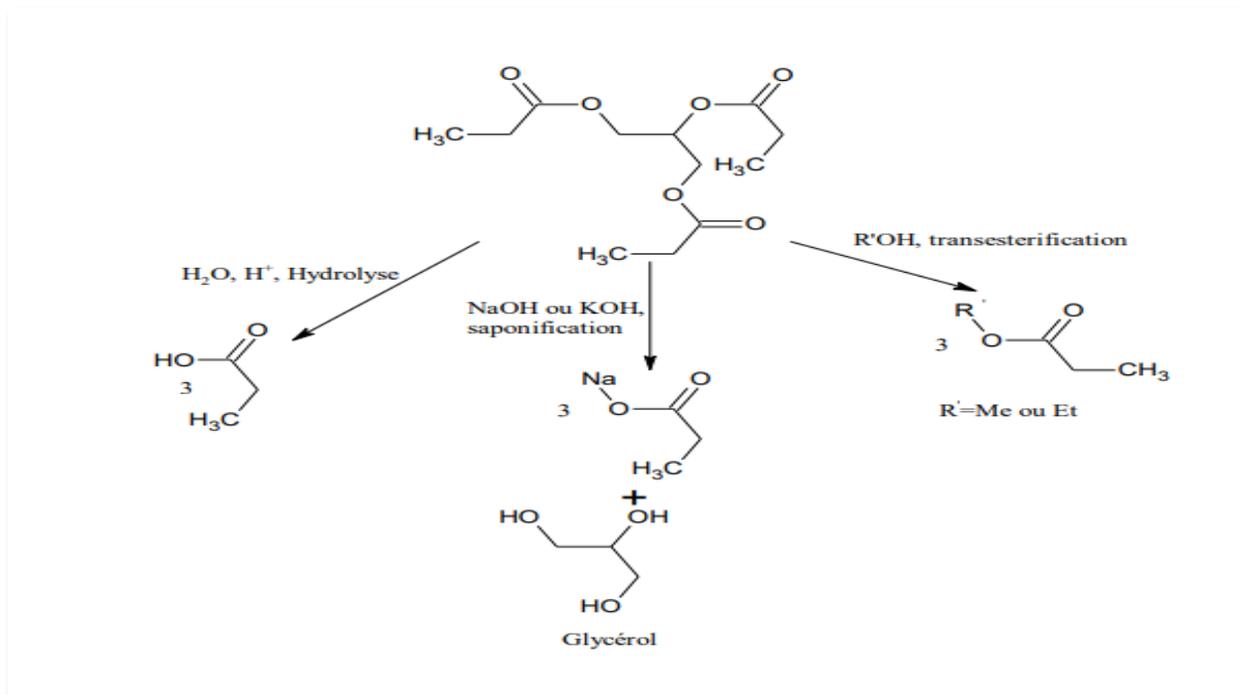


Figure 1.03 : Production industrielle conduisant au glycérol comme sous-produit [11]

Le glycérol est aussi synthétisé à partir d'épichlorhydrine en milieu alcalin (NaOH) de même qu'à partir du propylène [9].

1.1.2. Contexte économique du glycérol

Chaque année, la production mondiale de glycérine s'élève à plus de 2,5 millions de tonnes, avec un taux de croissance moyen de 15 %. Plus de 60 % de cette production est issue de la filière des biodiesels. Par exemple La France produit aujourd'hui 2 millions de tonnes de biodiesel, ce qui libère à peu près 200 000 tonnes de glycérine sur le marché, puisqu'il se forme environ 100 kg de glycérine par tonne de biodiesel produite [12].

Le développement de la production de biodiesel a bouleversé, ces dernières années, le marché du glycérol. En effet, la production d'une tonne de biodiesel co-produit 100 kg de glycérol. Le glycérol brut ainsi coproduit ne contient qu'environ 80 % de glycérol. Il peut être utilisé directement dans l'alimentation animale mais pour les autres applications il doit être purifié. Par exemple, en 2014, la production mondiale de 29,1 millions de tonnes de biodiesel a fourni près de 3 millions de tonnes de glycérol, qui se sont ajoutées au million de tonnes produites annuellement par les autres procédés [13].

Tableau 1.02 : Principaux pays importateurs en 2018 (en tonnes) [13].

Chine	1 270 843	Belgique	65 386
Allemagne	172 982	Malaisie	63 386
Pays Bas	167 079	Russie	55 408
Inde	92 235	Ukraine	48 362
Danemark	82 881	Italie	37 970

- Consommations de glycérol brut, en 2017. Monde : 3,1 millions de t. Répartition :

Tableau 1.03 : Consommations mondial de glycérol brut, en 2017 [13].

Chine	31 %	États-Unis	15 %
Europe	25 %	Autres pays américains	5 %
Autres pays asiatiques	16 %	Autres	8 %

1.1.3. Applications du glycérol

L'utilité du glycérol est très vaste, donc il est employé dans de nombreux domaines, dont notamment :

- Utilisé dans l'industrie cosmétique comme solvant, agent hydratant et lubrifiant. Utilisé dans les dentifrices et les bains de bouche à cause de son goût, c'est un des composants des savons à la glycérine comme les savons de Marseille, et Il entre également dans la composition de crèmes hydratantes ou de produits capillaires [14].
- Il est fortement utilisé dans l'industrie alimentaire car il entre dans la composition de certains produits alimentaires comme solvant (E422), pour les gâteaux en raison de son goût sucré et pour retenir l'humidité. [15].
- Il est, par exemple, utilisé dans les suppositoires, les sirops contre la toux ou des formulations pour administration par voie parentérale dans l'industrie pharmaceutique pour améliorer l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques. [16].
- l'industrie de la peinture dans la composition d'encres, et également réinscriptibles comme agent assouplissant ou retardateur de séchage [17].
- Il lubrifie et assouplit les fils et tissus. Il a un rôle de plastifiant pour la fabrication de cellophane ou du papier. Il est aussi utilisé dans les fluides antigels, ainsi que pour des effets spéciaux tels que la simulation de transpiration ou pour faire des fumigènes. Aussi, il peut être utilisé comme agent de saveur dans les cigarettes [18].

1.1.4. La valorisation du glycérol

Les coûts variables du glycérol ont conduit à trouver d'autres alternatives pour la valorisation de cette molécule. La figure 1.04 présente plusieurs voies de transformation du glycérol.

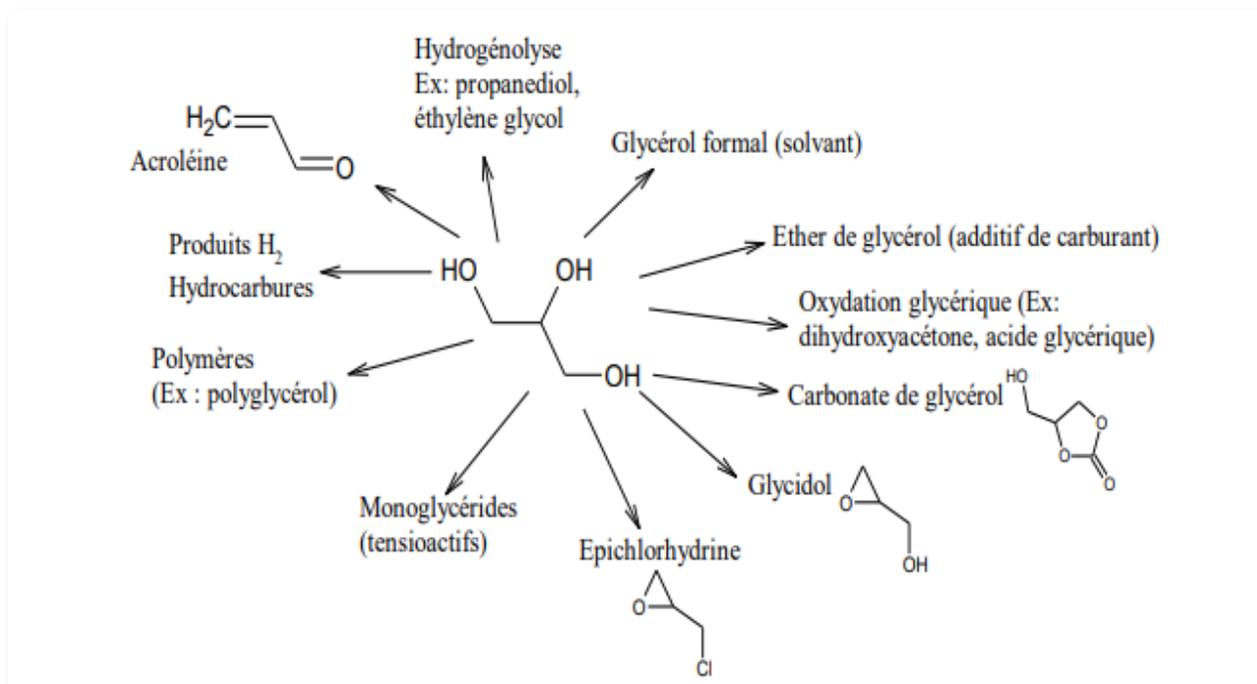


Figure 1.04 : Voies de valorisation du glycérol.

Plusieurs composés peuvent être obtenus à partir du glycérol. Le carbonate de glycérol est obtenu par réaction avec le dioxyde de carbone supercritique, qui joue le rôle de milieu réactionnel et de source de carbonate. Cette réaction se fait en présence de catalyseurs et de composés organiques carbonés. Le carbonate de glycérol est un composé bifonctionnel clé utilisé comme solvant, additif, monomère et intermédiaire chimique [19].

L'acroléine, produit de déshydratation du glycérol, intervient dans la fabrication de matières plastiques, de parfums et comme synthons dans de nombreuses synthèses organiques [20].

Le propane-1,2-diol est utilisé comme détergent liquide, émulsifiant ou dans les arômes liquides comme solvant. Il est aussi utilisé en médecine et en pharmacie pour les injections, dans les produits cosmétiques ou l'industrie du tabac comme humectant et anti-moisissure ou encore dans les peintures ou l'alimentations pour les animaux.

Les monoglycérides et les polyglycérols sont aussi utilisés comme émulsifiant dans l'industrie agroalimentaire ou comme agents tensioactifs non ioniques en cosmétiques [21], les éthers de glycérol à chaîne longues présentent des activités biologiques Intéressantes [22].

Généralement, les éthers de glycérol sont des énantiomères purs. Les éthers de glycérol, spécifiquement les monoalkylés, ont donc déjà trouvé des applications dans plusieurs domaines industriels et leur synthèse peut être considérés comme l'un des domaines les plus prometteurs pour la valorisation du glycérol en produits pour la chimie fine et de spécialité [23].

Cependant, l'utilisation du glycérol en chimie organique est difficile à cause de la présence des trois fonctions alcools sur la molécule dont le pKa est égale à 14,4 [24] conduisant à la formation parasite de différents produits. De plus, la viscosité importante du glycérol pose des problèmes de transport de matière, et enfin, le fort caractère hydrophile de la molécule de glycérol rend difficile son interaction avec la plupart des composés organiques.

Les réactions d'oxydation du glycérol sont principalement réalisées en présence d'oxydants puissants en quantité stœchiométrique (permanganate de potassium, acide nitrique ou encore acide chromique). Ces voies de synthèses ne sont pas sélectives entraînant la formation de nombreux sous-produits indésirables [25] ; provenant de la rupture de la liaison carbone-carbone. D'autres procédés notamment enzymatiques ou microbiennes ont aussi été utilisés, ils ont permis d'améliorer la sélectivité de la réaction d'oxydation du glycérol vers la dihydroxyacétone, mais le procédé reste coûteux du fait de la très lente cinétique de réaction et de la difficulté à séparer les produits de réaction du milieu de culture.

1.1.5. L'importance de la valorisation du glycérol

L'abondance du glycérol résiduel généré par l'industrie du biodiesel affecte non seulement le coût de la production de biodiesel, mais crée également un problème environnemental grave lors de son stockage ou de son élimination [26].

Malgré que le glycérol ait un grand nombre d'applications dans des domaines variés, le marché actuel ne peut pas accueillir ce grand volume de glycérol brut provenant de la production de biodiesel, qui nécessite d'autres étapes de purification coûteuses [27].

La combustion thermique du glycérol pour la production d'énergie n'est pas une solution, car le processus produit de l'acroléine en tant que substance toxique [28].

Donc, on peut dire que la valorisation du glycérol résout deux problèmes à la fois, celui des industries du biodiesel et de la génération d'hydrogène et conduit également à un monde plus durable.

1.1.6. Les dérivées du glycérol

Certains dérivés du glycérol ont dépassé le stade laboratoire ou pilote et commencent à être produits à l'échelle industrielle. Petit tour d'horizon des développements marquants.

- L'acide acrylique :
- L'acroléine [12].
- L'épichlorhydrine ; [12].
- Le carbonate de glycérol [12].
- 1,3 propanediol (1,3 PDO) [12].
- Monopropylène glycol (MPG, 1,2 propane diol)
- DHA (dihydroxyacétone)
- Esters de polyglycérol :

1.1.7. La conversion du glycérol

Le choix du glycérol comme source de matière première renouvelable pour la chimie organique est un choix stratégique à la fois dans un contexte international et scientifique.

Les procédés classiques de la chimie organique impliquent de nombreuses étapes de protection afin de transformer sélectivement le glycérol en produit de plus haute valeur ajoutée.

Cependant, ces procédés ne sont pas viables d'un point de vue économique et environnemental en raison de la production importante de déchets.

A partir de cette molécule, plusieurs voies réactionnelles peuvent être empruntées :

- Conversion chimique (Oxydation, hydrogénolyse ...)
- Conversion biologique (Fermentation) [28].

L'ensemble des molécules qu'on peut obtenir par conversion de glycérol est donné par le schéma réactionnel suivant :

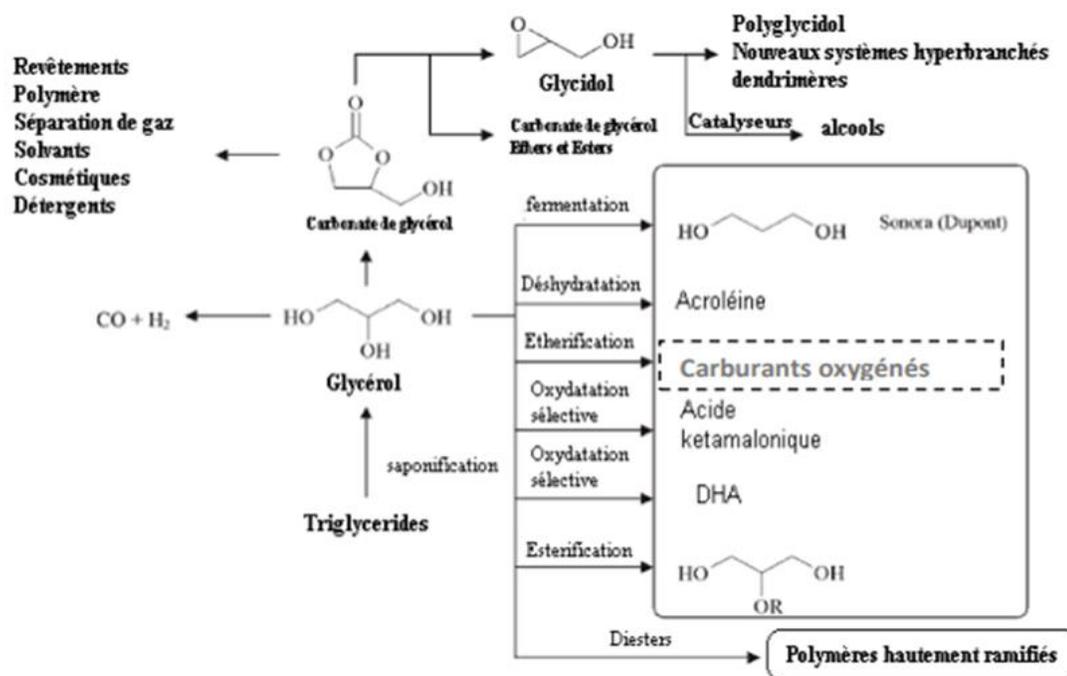


Figure 1.05 : Ensemble des molécules obtenues par conversion du glycérol.

1.1.7.1. Conversion chimique

- Oxydation catalytique

L'oxydation du glycérol permet de produire des molécules hautement fonctionnelles. Toutes fois l'oxydation sélective du glycérol est particulièrement difficile vue les 3 groupes hydroxyles similaire de point de vue réactivité. L'oxydation du groupe hydroxyle primaire permet de produire l'acide glycérique (C₃H₅O₄), et l'acide tartronique (C₃H₃O₅).

L'oxydation du second groupe hydroxyle permet d'obtenir le dihydroxyacétone (DHA, C₃H₆O₃) hautement valorisée en chimie fine, alors que l'oxydation des trois groupements hydroxyle l'acide ketamalonique ou mésoxalique (C₃H₂O₅) hautement fonctionnel, sont utilisés comme agents de chélation en chimie fine. La 1,3- dihydroxyacétone est principalement utilisé dans les crèmes cosmétiques comme autobronzant [27].

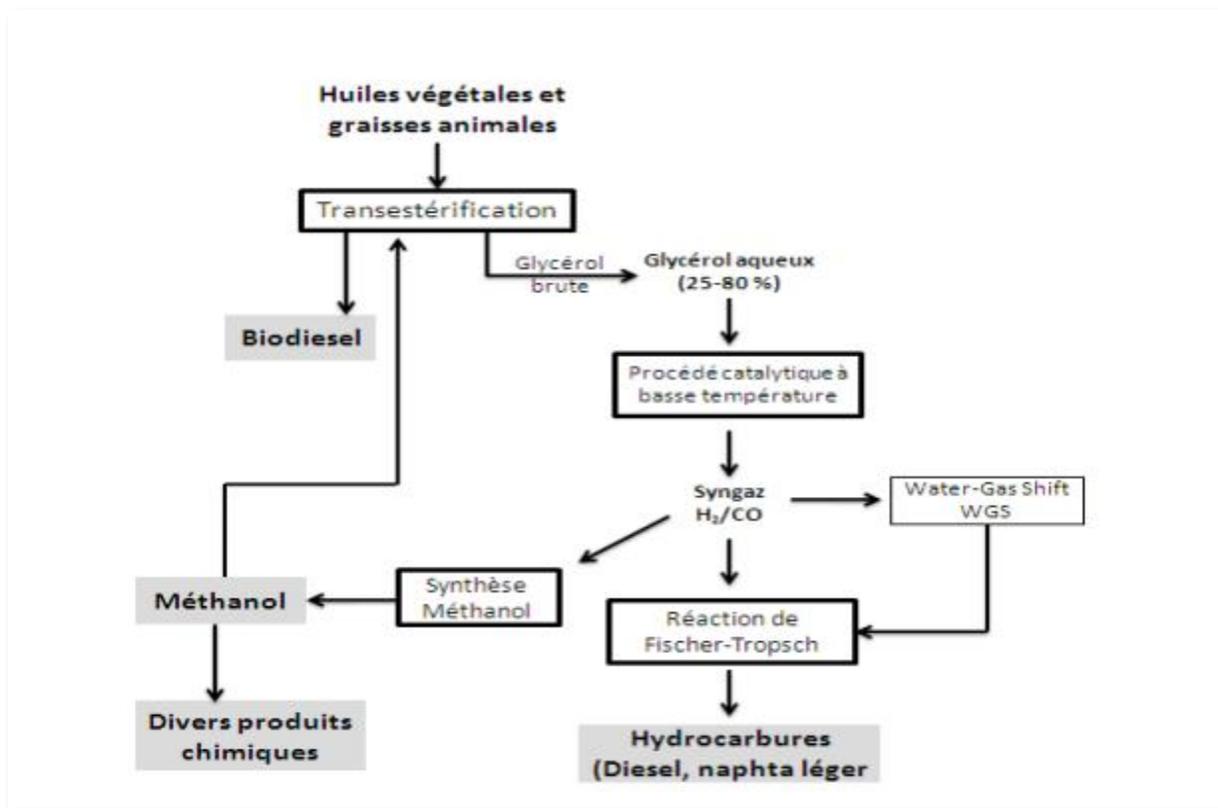


Figure 1.06 : Vue schématique des combustibles liquides et de produits chimiques obtenus grâce à la conversion catalytique du glycérol

En règle générale, l'oxydation du glycérol en présence des agents oxydants forts tels que le permanganate de potassium, l'acide nitrique ou l'acide chromique. Cependant, ces procédés sont onéreux et génèrent des quantités importantes de déchets.

Dans le cadre d'une chimie éco-compatible, des agents moins onéreux et plus propres (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène) ont été récemment envisagés.

- Polymérisation oxydante

L'oxydation du glycérol en présence du catalyseur multifonctionnel CeBiPt en milieu acide ou basique, permet de le convertir directement en polyketamalonate

C'est une polymérisation oxydante produite en un seul pot qui permet de produire un polycarboxylate à haute masse moléculaire qui entre souvent dans la fabrication des détergents ménagers.

- Ethérification: Carburants oxygénés

Le glycérol est utilisé aussi comme additif dans les carburants mais pas directement à l'état brut, car à la température de combustion sa polymérisation nuit au fonctionnement des engins et il s'oxyde en libérant l'acroléine qui est un gaz toxique [29].

- Hydrogénolyse du glycérol

L'hydrogénolyse du glycérol en présence de catalyseur permet d'obtenir des produits hautement valorisés comme les propandiols.

- Déshydratation: Acroléine

L'acroléine est un intermédiaire largement employé par l'industrie chimique pour la production d'esters d'acide acrylique, des polymères super absorbant, et les détergents. Il peut être obtenu à partir du glycérol avec un excellent rendement en utilisant une méthode qui est basé sur la déshydratation du glycérol sur des catalyseurs solides acides.

- Reformage

Le reformage à l'eau en phase vapeur ou liquide du glycérol permet de produire de l'hydrogène, vecteur énergétique du futur. La réaction de reformage du glycérol en phase vapeur peut s'écrire :



Cette production de gaz de synthèse est cruciale pour l'avenir des bios raffineries.

1.1.7.2. Conversion Biologique

La bioconversion du glycérol permet de produire des produits à haute valeur ajoutée comme l'hydrogène et le 1,3 propanediol. La technique la plus développée est la fermentation anaérobie en présence des cultures mixtes traitées à la chaleur. Mais cette voie de conversion reste limitée puis qu'il ne permet pas d'atteindre des rendements de production élevé [30].

1.1.7.3. Conversion électrochimique du glycerol

La conversion du glycérol par des méthodes électrochimiques peut être réalisées dans des milieux aqueux à basses températures et pressions. Le contribue du potentiel de l'électrode, du pH

de l'électrolyte, de concentration du glycérol combinée avec la composition adéquates des catalyseurs qui peuvent aider à améliorer le taux de conversion et la sélectivité de la réaction vis-à-vis du produit d'oxydation souhaité.

De plus, la conversion du glycérol à l'anode d'une cellule d'électrolyse peut être réalisée simultanément avec une production d'hydrogène à la cathode. L'hydrogène peut être stocké soit pour conversion d'énergie supplémentaire dans une pile à combustible ou utilisé comme réactif chimique pour d'autres réactions d'hydrogénation chimique [30].

La conversion électrochimique du glycérol peut être réalisée en milieu acide ou en milieu alcalin. Le choix du milieu sera principalement orienté par le coût de matériau nécessaire pour le fonctionnement du système. Les piles à combustible et les électrolyseurs avec une membrane conductrice de protons fonctionnent généralement avec des électrodes à base de métaux nobles (le platine, Le palladium, le ruthénium et les oxydes d'iridium. etc.).

En effet le platine reste encore un catalyseur irremplaçable en milieu acide et sert de référence en milieu alcalin pour certaines réactions électrochimiques comme par exemple, la réduction de l'eau et l'oxydation des alcools. En milieu acide, ce métal est le seul capable d'initier les premières étapes d'oxydation, notamment celle de l'adsorption dissociative des alcools précédant de la rupture des liaisons C-H [30].

Cette méthode Simple, robuste et efficace est fortement recommandée par rapport aux méthodes mentionnées précédemment [31] car elle permet d'avoir un très bon taux de conversion du glycérol avec une température et une pression ambiante.

Ces avantages très intéressants nous ont incité d'étudier exceptionnellement cette voie et s'approfondir dans ses détails.

1.1.8. Les catalyseurs à base de cuivre utiliser dans la conversion du glycérol

Plusieurs études récentes ont été faites sur des catalyseurs monométalliques non-nobles dans l'oxydation du glycérol par Moreira et al [32], ces études ont été faites 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 évalué selon la sélectivité et le rendement de la réaction d'oxydation vers l'électrolyte support qui est l'acide lactique

Les sous-produits obtenus ont été observés en phase liquide pour un rapport molaire NaOH/glycérol = 1 sont le 1,2-propanediol (propylène glycol) et l'acétol (1-hydroxyacetone).

En outre, d'autres produits séparés par analyses HPLC n'ont pas pu être identifiés [32].

Des autres tests ont été effectués sans NaOH et aucune production d'acide lactique n'a été obtenue, mais on peut observer une conversion de 12% avec un rendement moyen de 8% en 1,2-propanediol. Ainsi, ils ont conclu que la présence du cuivre est nécessaire en milieu alcalin pour assurer la transformation du glycérol en lactate.

D'autres études ont été effectuées par Yin et al [33] en utilisant des catalyseurs à base de cuivre tel que le Cu/hydroxyapatite (Cu/HAP), Cu/MgO et le Cu/ZrO₂ en conversion hydrothermale du glycérol en acide lactique.

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.

1.1.9. Les catalyseurs à base d'oxyde du cuivre obtenus par électrodéposition utilisés dans l'électro-conversion du glycérol

Plusieurs études récentes ont été faites sur des catalyseurs d'oxyde du cuivre dans l'oxydation du glycérol par Gumaa A M Elnagar, Mohamed R Rizk, Muhammad G Abd El-Moghny, Amina Mazhar, et Mohamed S El-Deab [76].

Ces études ont été faites pour étudier l'activité catalytique et le rendement de la réaction d'oxydation vers l'électrolyte support des espèces d'oxydes du cuivre pur et des oxydes des cuivre dopées dans des milieux basiques, ces études ont confirmé l'activité de ces oxydes dans l'électro-oxydation du glycérol et d'électrolyte support utilisé qui est généralement le NaOH.

Les catalyseurs obtenus ont été réalisés par la méthode d'électrodéposition des couches minces sur des différents substrats comme ITO, FTO, titane et cuivre.

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.

PARTIE 02

GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉLECTRODÉPOSITION

1.2.1. L'électrodéposition en couche mince

L'électrodéposition est considérée comme une méthode de synthèse pratique qui permet la croissance de divers cristaux semi-conducteurs et métalliques directement sur un substrat conducteur avec un contact électrique idéal. En plus, l'électrodéposition peut d'une façon précise et homogène contrôler le processus de croissance. Le procédé d'électrodéposition dans les solutions aqueuses est fortement influencé par le potentiel/courant, la température, le pH, la concentration des sels des métaux et la nature du substrat [37].

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon le cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexants ou des additifs.

Le générateur qui est souvent un potentiostat-galvanostat permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes (ET et CE) et d'imposer à l'électrode de travail un potentiel dont la valeur diffère de son potentiel d'équilibre [38].

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



L'ion M^{Z+} est déchargé à la surface de l'électrode (par l'arrivée d'électrons à la surface de l'électrode) et se dépose à l'état d'atome métallique sur cette surface, en formant progressivement un revêtement de métal M sur l'électrode-support. La surface d'électrode active change (puisque celle-ci reste en permanence l'interface conducteur électronique/électrolyte).

L'étape limitante de la cinétique de réaction peut être celle du transfert de charge, de transport de matière, les deux à la fois (cinétique mixte) ou association des réactions chimiques et d'adsorption.

L'électrodeposition est souvent accompagnée par la réduction des protons, selon la réaction :



C'est le cas par exemple pour le zinc, le cuivre, le nickel, Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement de dihydrogène sont la formation de piqûres dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement, un changement des propriétés mécaniques... [39, 40].

1.2.2. Généralités sur le cuivre et ses oxydes

Parmi les métaux, le cuivre est un de ceux, qui a été le plus anciennement connu ; c'est avec ce métal spécialement, que les égyptiens, les grecs, et les romains fabriquent leurs ustensiles domestiques, et leurs instruments de guerre : les figures de bronze coulées que nous possédons dans nos musées attestent suffisamment, que l'antiquité la plus reculée connaissait l'art d'exploiter, de fondre et d'allier le cuivre [41].

1.2.2.1. Le cuivre

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

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

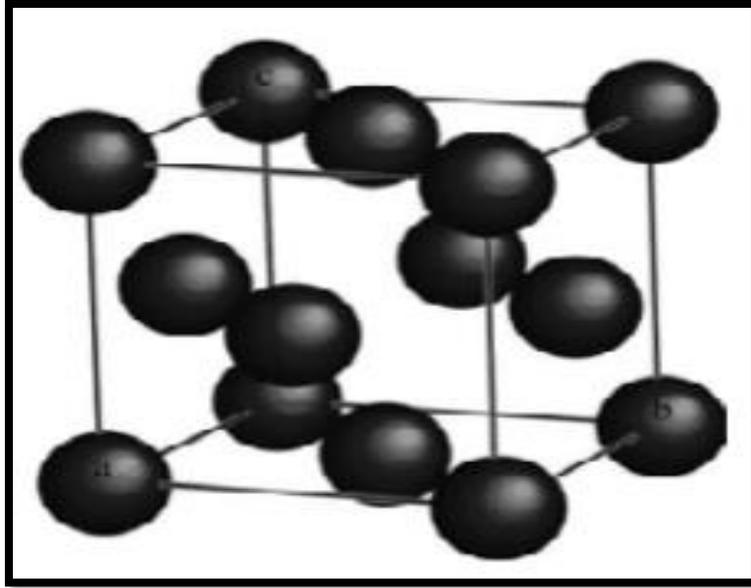


Figure 1.07 : Représentation schématique de la structure cristallographique du cuivre métallique

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

Tableau 1.04 : Données cristallographiques du cuivre métallique

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

L'électrodéposition de cuivre joue un rôle clé dans l'électronique, en particulier dans la fabrication des circuits imprimés et notamment pour les interconnexions des circuits dans lesquels le cuivre a progressivement remplacé l'aluminium. Cependant, tandis que les dépôts de cuivre ont été largement utilisés pour former des revêtements minces, il existe peu d'expériences qui ont été menées pour étudier étapes de dépôt et le rôle de la nature chimique de la solution sur le processus de dépôt [42].

1.2.2.2. Les oxydes de cuivre Cu_2O et CuO

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cuprite) et à l'état d'oxydation II (Ténorite). Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite. Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre $\text{Cu}_I \text{Cu}_{II}$, il est métastable et donc très peu observé [43].

a. Oxyde du cuivre (I) Cu_2O

La Cuprite (ou l'oxyde cuivreux) est le matériau le plus ancien de l'électronique des semi-conducteurs. Il a été l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, mais encore maintenant ses structures électroniques et atomiques continuent à surprendre les chercheurs [44].

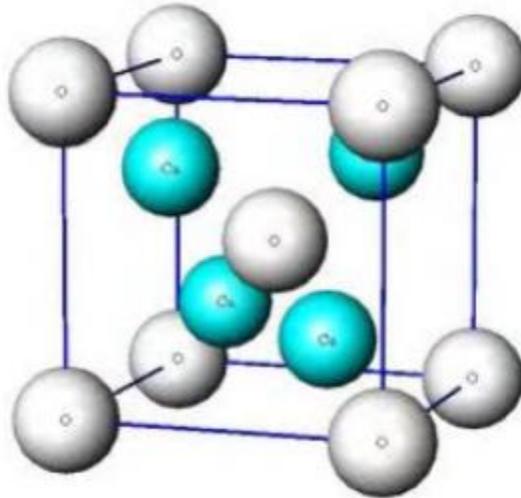


Figure 1.08. Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O

➤ Propriétés électriques

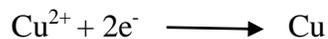
Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite E_g de l'ordre de 2 eV. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre [47].

En plus de l'intérêt initial de Cu_2O comme un matériau à faible coût pour les cellules solaires, un nouveau domaine d'application de la cuprite, comme photocatalyser pour la production d'hydrogène à partir d'eau, est exploré. Cu_2O a été utilisé récemment pour produire la

décomposition globale de l'eau, soit en H₂ et O₂, sous l'action de la lumière visible. Dans ces conditions photo-catalytiques, la cuprite montre une stabilité de longue durée et un rendement élevé pour la réduction photo-cathodique de l'oxygène. Par conséquent, Cu₂O peut être un matériau prometteur, pas pour la décomposition photoélectrochimique directe de l'eau, mais en combinaison avec un système redox approprié comme une photo-électrode de type p dans une cellule photovoltaïque électrochimique [48].

➤ **Electrodéposition de Cu₂O**

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



La technique d'électrodéposition est particulièrement bien adaptée pour le dépôt des éléments simple, mais il est également possible d'effectuer des dépôts simultanés de plusieurs éléments, c'est une méthode qui permet de synthétiser des couches des métaux et d'oxydes d'épaisseurs tendant vers quelques nm. Ainsi, l'électrodéposition est un procédé approprié pour la synthèse des films minces semi-conducteurs tels que les oxydes [49].

b. Oxyde du cuivre (II) CuO

Le CuO affiche une multitude des propriétés intéressantes, il est abondant, une source de matériaux qui n'est pas dangereuse et il peut être préparé par une solution à faible coût [50].

➤ **Structure cristallographique :**

➤ L'oxyde CuO ou la tenorite se distingue des monoxydes de métaux de transition 3d par sa structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme

température de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène

Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre CuO est également un semiconducteur de type p avec une énergie de la bande interdite E_g comprise entre 1,2 et 1,4 eV. Le CuO montre généralement une faible conductivité. De grandes variations dans les valeurs de résistivité ont été rapportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration. Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités, qui ont été attribuées soit à une non-stœchiométrie, soit à une conduction aux joints de grains [48].

1.2.3. Mécanismes d'électrodéposition

Le processus d'électrodéposition peut être décrit de manière simplifiée par les étapes suivantes [51,52].

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- Transfert de charge avec la formation d'adatome (ou adions) à la surface de la cathode.
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode.
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la Figure 1.16 dans le cas d'une surface idéale. Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent où se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations, ...).

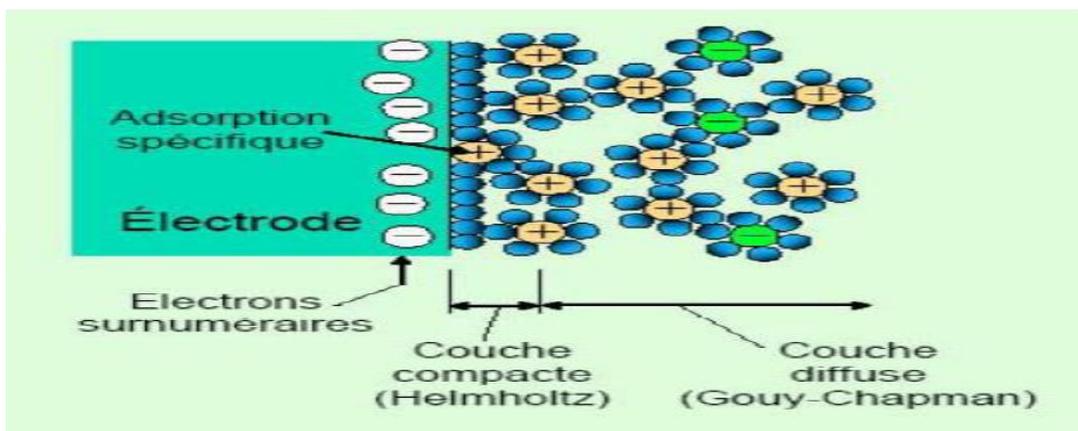


Figure 1.09: Représentation du contact électrode/électrolyte avec les différentes régions.

1.2.3.1. Aspect cinétique

➤ Le transfert de masse

La réaction d'une espèce (anion ou cation) sur les électrodes (perte ou gain d'électrons) entraîne une modification locale de la concentration de cette espèce dans la solution au voisinage de l'électrode. La compensation de cette variation se fait par transport d'une quantité équivalente de soluté vers l'électrode. Ce transport peut se faire par la migration, la diffusion et la convection [52]

1.2.3.2. Le transfert de charge

La théorie la plus majoritairement retenue précise que l'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se réduit. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adatome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente [53,54].

Par ailleurs, les transferts de charge s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires.

1.2.4. Paramètres Influent l'électrodéposition des nanostructures de Cu₂O

Dans le but de déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir des couches minces transparentes et conductrices comportant la phase Cu₂O pure avec de meilleures propriétés, une synthèse bibliographique sur l'électrodéposition des couches minces de Cu₂O a été faite pour comprendre l'influence des paramètres de déposition (potentiel, pH, température, influence du substrat, etc.) sur leur morphologie et leur propriété structurale.

- **pH**

La cristallinité des couches est un facteur important concernant les propriétés fonctionnelles de Cu₂O. Le pH du bain est un paramètre qui présente l'influence directe sur la taille des cristallites, comme montré par plusieurs chercheurs.

Golden et al ont déposés des films de Cu₂O par la réduction du lactate de cuivre dans une solution alcaline de 0.4 M de sulfate de cuivre avec 3 M d'acide lactique et des différentes valeurs du pH qui varient entre 9 et 12, à chaque valeur du pH l'orientation cristalline des couches change, Ils ont conclu que la texture de la surface des films de Cu₂O est affectée directement par le pH du bain.

D'autres chercheurs ont trouvé des résultats similaires pour un pH= 9, l'orientation (100) est produite, et dans un bain à pH supérieur à 11, l'orientation (111) est également obtenue [55-56].

Wang et al ont obtenu dans une gamme étroite de pH entre 9.4 à 9.9 une troisième orientation préférée (110) [57].

Lorsque le pH diminue au-dessous de 8, on obtient un film de Cu₂O avec des traces de Cu métallique, et à un pH inférieur à 5 on obtient un film de Cu métallique pur [58].

D'autre part, selon Wang et al. [59], le type de la conduction (type n ou p) de Cu₂O déposé par voie électrochimique est contrôlé par le pH de la solution, à pH inférieur à 7.5 les films sont des semi-conducteurs de type n due aux lacunes d'oxygène ou le cuivre interstitiel, par contre les couches déposées à un pH supérieur à 9 sont des semi-conducteurs de type p à cause des lacunes de cuivre.

D'après les résultats ils ont conclu que le pH de la solution peut contrôler la quantité d'oxygène incorporée dans les films de Cu₂O pendant l'électrodéposition. Cela signifie que, en réduisant la quantité d'oxygène incorporée, le pH de la solution peut diminuer les lacunes de

cuivre et de remplir les lacunes de l'oxygène dans le Cu_2O . Le type de la conduction de Cu_2O change de type p au type n.

- **Température du bain électrolytique**

Un autre paramètre important dans l'optimisation des conditions du dépôt est la température de l'électrolyte.

Selon Natter et al, le grand intérêt d'élévation de la température c'est l'élévation de la vitesse de la formation des dépôts [60]. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de la croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs du substrat, ils favorisent une croissance de grains plus fins.

Shahrestani [61] a réalisé des dépôts à une gamme de températures comprise entre 25 et 80 °C. Les résultats obtenus ont démontré que l'augmentation de la température du dépôt élargisse le domaine du potentiel de l'électrodéposition du Cu_2O vers des valeurs plus cathodiques avec l'augmentation de l'intensité du courant. Il a trouvé que la température optimale pour l'électrodéposition du Cu_2O est comprise entre 60-70 °C à cause de la meilleure cristallinité avec moins de fissures et de défauts dans les cristaux que les dépôts obtenus à 25 °C.

Y. Tang et al. [62] ont réalisée l'électrodéposition avec une température du bain qui augmente de 0 à 60 °C sur un substrat de TiO_2 pour savoir la composition et la microstructure des films du Cu_2O .

Ils ont conclu que l'épaisseur du film augmente avec l'augmentation de la température. A cause de l'augmentation de la vitesse de déposition de Cu_2O , plus la température est élevée, plus la vitesse de dépôt devienne importante. Les vitesses de déposition obtenues à 30, 45 et 60 °C sont de 3.5, 3.6 et 8.3 nm/min, respectivement. Ils ont aussi remarqué sur les images MEB qu'il y a des modifications morphologiques notables lorsque la température de dépôt passe de 0 à 60 °C.

Y. Tang et al. [62] ont effectué un recuit à l'air à 200, 300 et 400 °C pendant 30 minutes. Le recuit a un effet important sur la résistivité. Cette dernière diminue de 6×10^5 , 2×10^5 et 1×10^4 Ω cm, lorsque l'échantillon est recuit à 200, 300 et 400 °C, respectivement. La diminution de la résistivité des films est expliquée par l'augmentation des trous qui provoque une augmentation de la densité de porteur de charge. Enfin ils ont conclu que le recuit est une étape indispensable

pour assurer une bonne propriété électrique des couches de Cu_2O déposées par voie électrochimique,

- **Temps de déposition**

Zhai et al. [63] ont fait l'électrodéposition à partir d'un bain sulfate contenant l'acide citrique, ils ont obtenu des couches minces de Cu_2O de bonne cristallinité et différentes formes morphologiques cubes, tétraèdres, cubes tronqués et octaèdres tronqués.

Ces dernières formes ont été électrodéposées à différents temps de déposition 1, 2, 3 et 4 h, respectivement. Il est évident que le temps utilisé pour l'électrodéposition a un grand effet sur la morphologie des couches obtenues.

- **Potentiel**

Zhou et al. [65] ont étudié aussi l'importance du domaine de potentiel utilisé est dans l'électrodéposition des couches minces de Cu_2O .

Ils ont trouvé que sa valeur doit être maintenue entre -0,2 et -0,6 V. Pour des valeurs de potentiel plus cathodiques, il y a la co-déposition de cuivre et de Cu_2O .

Des grains fins ont été observés lorsque le potentiel se déplace vers les valeurs les plus négatives allant de -0.35 jusqu'à - 0.9 V.

Ils ont constaté que le changement du potentiel appliqué correspond à une augmentation des densités du courant, qui accélère la vitesse de déposition et diminue la taille des grains.

En 2014, Jiang et al. [64] ont préparés des couches minces de Cu_2O par électrodéposition à différents potentiels appliqués (-0.1, -0.3, -0.5, -0.7 et -0.9 V) sur des feuilles de Ti dans un bain acétate. L'analyse par DRX a montré l'existence d'une structure cubique du Cu_2O , avec l'apparition de cuivre métallique à partir de -0.5 V. Les images MEB révèlent que le potentiel appliqué a une influence notable sur la morphologie de la surface de Cu_2O . En effet, ils ont observé la formation des octaèdres, des cubes et des agglomérats de Cu combinés avec le Cu_2O lorsque le potentiel appliqué devient plus cathodique.

L'énergie du gap optique des films électrodéposés à différentes valeurs du potentiel cathodique varie de 1.83 à 2.03 eV.

- **Substrat**

L'état de la surface des substrats est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telles que la morphologie, la rugosité et la taille moyenne des cristallites de couches minces. Le choix du substrat a un rôle essentiel pour contrôler la croissance de Cu_2O .

Mahalingam et al. [66] ont élaboré des couches minces de Cu_2O dans un bain alcalin contenant le sulfate de cuivre, l'acide lactique et le NaOH. Différents substrats ont été utilisés comme électrode de travail: ITO, Si et un fil d'Au. Les observations par la microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que les dépôts obtenus sur ITO présentent des grains sous forme des pyramides avec une taille de $\sim 2 \mu\text{m}$. Une diminution remarquable de la taille des grains a été observée (de l'ordre de 100 nm) en comparant à celle-ci obtenu sur ITO. Les films développés sur le substrat d'Au présentent une bonne cristallinité.

Ces résultats pourraient s'expliquer par la différence entre le désaccord de la maille du substrat et du dépôt.

CHAPITRE 02

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre nous allons présenter une description générale des différentes conditions et techniques expérimentales d'élaborations et de caractérisations des échantillons élaborés et de l'électro-oxydation du glycérol pour voir l'activité catalytique d'oxyde déposé qui est le Cu_2O .

2.1. Matériels et produits utilisés

2.1.1. Produits chimiques

Les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits suivants :

Tableau 2.01 : Produits chimiques utilisés, pureté et leur origine.

Produits	Pureté	Origine
Sulfate de cuivre CuSO_4	98%	Sigma aldrich
Acide lactique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	85%	Sigma aldrich
Acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99%	Sigma aldrich
Acide tartrique $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	99%	Sigma aldrich
Hydroxyde de sodium NaOH	98%	Sigma aldrich
Glycérol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	99-101%	Sigma aldrich

2.1.2. Matériels utilisés

- pH-mètre
- Générateur de courant.
- Bain à ultrason.

- Bain thermostaté.
- Agitateur mécanique avec barreau magnétique
- Balance électronique
- Polisseuse mécanique (Struers LaboPol-25)
- Cellule a double paroi 100 mL
- Diverses verreries
- Potentiostat (PARSTAT 3000)
- Cryostat (WiseCircu)

2.2.Préparation des substrats

Avant de réaliser les dépôts sur le cuivre, notre substrat a été soumis à un nettoyage spécifique pour éliminer les couches formées et les saletés superficielles (graisse, poussière...).

- **Polissage mécanique**

Les substrats ont été polis mécaniquement avec un courant d'eau en utilisant des disques de carbure de silicium de différentes granulométries (de 220pm à 2400pm) puis rincer à l'eau distillée afin d'obtenir des surfaces de départ identiques.

- **Dégraissage chimique**

Lavage dans l'acétone à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat, ensuite ils sont nettoyés dans un bain à ultrason avec de l'eau distillée.

- **Séchage**

On sèche notre substrat l'aide d'un séchoir, On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

- **La Cellule**

La cellule d'électrolyse utilisée est d'une capacité de 100 ml, c'est un cylindre de verre qui forme deux parois entre lesquelles circule de l'eau thermostatée qui maintient la température de la solution constante. Un couvercle de verre réduit l'évaporation d'électrolyte.

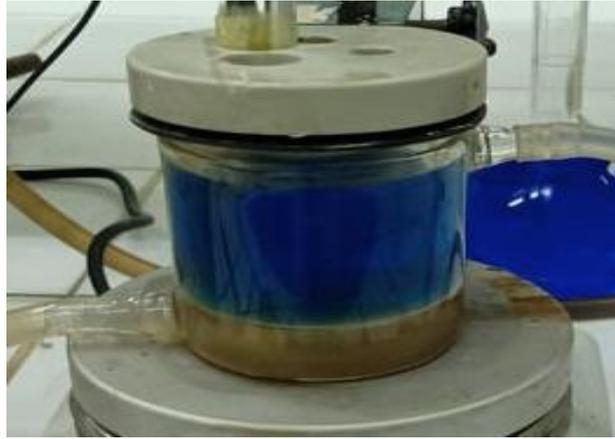


Figure 2.01. Cellule électrochimique thermostatée et disposition des électrodes Pour la préparation du dépôt électrolytique.

2.3. En utilisant l'électrolyse

2.3.1. Dispositif expérimental

2.3.1.1. Bain d'électrodéposition de Cu_2O en utilisant le générateur

Le premier montage expérimental que nous avons utilisé est constitué d'une cellule électrochimique reliée à un générateur de courant.

➤ Les deux électrodes

- La cathode : on a utilisé des électrodes en graphite pour effectués les dépôts de Cu_2O .
- L'anode : on a utilisé une électrode de platine comme anode.

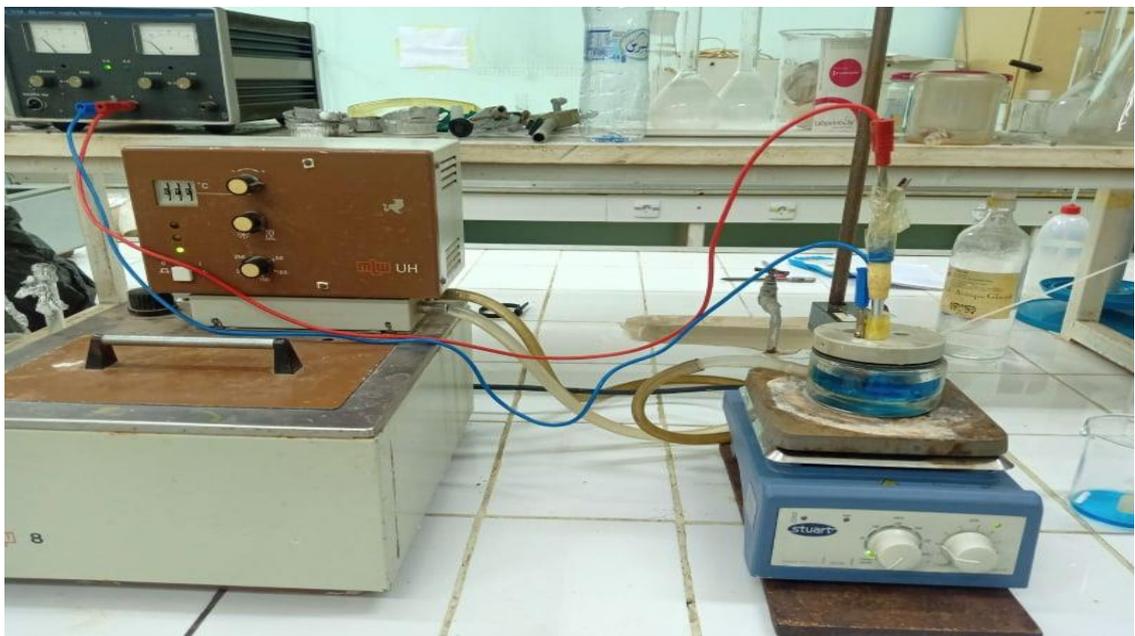


Figure 2.02: Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des nanostructures de Cu_2O en utilisant l'électrolyse.

➤ **Choix de substrats**

Pour déterminer le substrat sur lequel on va faire le dépôt durant l'électrolyse, on a réalisé les dépôts sur des différents substrats de graphite pour étudier la possibilité d'utiliser un substrat en graphite.



Figure 2.03: Les deux substrats du graphites utilisées.

2.3.1.2.Montage

On a réalisé le dépôt d'oxyde de cuivre Cu_2O sur des substrats de graphite, on a utilisé plusieurs baigns pour déterminer le baign qui va nous donner le meilleur dépôt de Cu_2O .

Les baigns contenant une solution aqueuse de sulfate de cuivre $CuSO_4$ comme précurseur et des différents acides comme complexant qui sont l'acide lactique $C_3H_6O_3$, l'acide citrique $C_6H_8O_7$ et l'acide tartrique $C_4H_6O_6$.

Les pH des solutions ont été ajustés par une solution de NaOH d'une concentration 7 M pour obtenir le pH voulu, on maintient la température avec un baign thermostaté, et on maintient l'agitation à 200 tr/min en fixant le temps pour 1800s (30 min).

➤ Premier baign :

Tableau 2.02 : Composition du premier baign électrolytique et conditions expérimentaux [55]

Composition du Baign	• $CuSO_4$ (M)	0.4
	• $C_3H_6O_3$ (M)	3
	• NaOH (M)	7
Conditions expérimentales	• Température (°C)	60
	• pH	9
	• électrode de travail	Cuivre
	• contre électrode	Graphite
	• Temps (s)	1200/1800/2400

➤ Deuxième bain :

Tableau 2.03 : Composition du Deuxième bain électrolytique et conditions expérimentaux [75].

Composition du Bain	• CuSO ₄ (M) • C ₆ H ₈ O ₇ (M) • NaOH	0.05 0.05 7
Conditions expérimentales	• Température (°C) • pH • électrode de travail • contre électrode • Temps (s)	60 11 Cuivre Graphite 1800

• Troisième bain :

Tableau 2.04 : Composition du troisième bain électrolytique et conditions expérimental [76].

Composition du Bain	• CuSO ₄ (M) • C ₄ H ₆ O ₆ (M) • NaOH (M)	0.03 0.03 7
Conditions expérimentales	• Température (°C) • pH • électrode de travail • contre électrode • Temps (s)	75 13 Cuivre Graphite 1800

Le pH a été déterminé d'après le diagramme de POURBAIX du cuivre ou on peut déterminer les zones de formation des différentes espèces de cuivre.

2.4. En utilisant le potentiostat

2.4.1. Montage

Le montage expérimental que nous avons utilisé (Figure 2.08) est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (PARSTAT 3000, Princeton applied research).

- Les trois électrodes sont :
 - L'électrode de référence : c'est l'électrode qui nous permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$) dont le potentiel standard par rapport à l'électrode normale à Hydrogène à 25°C est égal à $+0.244 \text{ V/ENH}$.
 - La contre électrode (Electrode auxiliaire) : est une tige de graphite.
 - L'électrode de travail : Les dépôts de Cu_2O sont effectués sur des substrats de cuivre pur (figure 2.07).



Figure 2.04: substrat du cuivre utilisé.



Figure 2.05: Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des nanostructures de Cu_2O .

2.4.2. Bain d'électrodéposition de Cu₂O en utilisant le potentiostat

On a réalisé le dépôt d'oxyde de cuivre Cu₂O sur un substrat du cuivre pur, on a utilisé plusieurs bains pour déterminer le bain qui va nous donner le meilleur dépôt de Cu₂O.

Les bains contiennent une solution aqueuse de sulfate de cuivre CuSO₄ comme précurseur et de l'acide lactique C₃H₆O₃ comme complexant.

Le pH de solution a été ajusté par une solution de NaOH d'une concentration de 7 M pour obtenir le pH voulu, on maintient la température avec un cryostat, on maintient l'agitation à 200 tr/min.

- Le bain utilisé :

Tableau 2.05 : Composition du bain électrolytique et conditions expérimental.

Composition du Bain	• CuSO ₄ (M)	0.4
	• C ₃ H ₆ O ₃ (M)	3
	• NaOH (M)	7
Conditions expérimentales	• Température (°C)	60
	• pH	9
	• électrode de travail	Cuivre
	• contre électrode	Graphite
	• Temps (s)	1200/1800/2400

Le pH a été déterminé d'après le diagramme de POURBAIX du cuivre ou on peut déterminer les zones de formation des différentes espèces de cuivre.

On pilote le système par un ordinateur lié à un potentiostat (parstat 3000) en appliquant des différentes méthodes électrochimiques pour déduire le potentiel de déposition en utilisant le logiciel versastudio, on maintient l'agitation à 200 tr/min et on fixe le temps pour 1200s, 1800s et 2400s.

2.5. Elaboration et caractérisation électrochimique des couches minces d'oxyde de cuivre

2.5.1. Potentiel en circuit ouvert

Pour étudier la stabilité de notre substrat dans le bain choisis et pour étudier son potentiel de passivation et comment il se réagit avec les différentes conditions du dépôt, on étudie sa

stabilité en utilisant le potentiel en circuit ouvert pendant 30 minutes sachant qu'on a laissé le substrat dans la solution pour 3h avant de lancer cette application.

2.5.2. Comportement du substrat par voltampérométrie cyclique

On a réalisé aussi des voltampérogrammes cycliques "de références" pour l'eau distillée en absence de tous les constituants, en présence de NaOH et l'acide lactique en absence des ions Cu^{2+} , pour déterminer le domaine de stabilité de notre substrat de cuivre avec les électrolytes support.

L'exploration en potentiel est réalisée dans le domaine compris entre +1 à -1 V/ECS avec une vitesse de balayage $V_b=20$ mV/s à $T= 60$ °C.

2.5.3. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre par voltampérométrie cyclique

Pour déterminer le potentiel de formation de l'oxyde de cuivre et déterminer les réactions mise en jeu dans ce domaine, nous avons effectué une caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique.

Le domaine utilisé est compris entre +1 à -1 V/ECS avec une vitesse de balayage $V_b=20$ mV/s à $T= 60$ °C.

2.5.4. Elaboration du dépôt d'oxyde de cuivre Cu_2O sur l'électrode de cuivre par la méthode chronoampérométrique

En exploitant les résultats de la voltampérométrie cyclique nous avons appliqué le potentiel de -0.4152 V/ECS qui correspond à la formation de Cu_2O .

On réalise l'électrodéposition de l'oxyde de cuivre Cu_2O pendant un temps de 20 et 30 et 40 minutes et à une température de 60°C.

2.6. Elaboration du dépôt d'oxyde de cuivre Cu_2O en CuO

Pour former un catalyseur en CuO pur on effectue un traitement thermique pour les échantillons des films de Cu_2O obtenus à $t = 30$ min et à $t = 40$ min pour obtenir une couche de CuO .

Le CuO est obtenus après un traitement thermique pour le Cu_2O , le CuO apparaît à partir de 350°C ou on le Cu_2O va se transformer en CuO [77].

Tableau 2.06 : Conditions des essais du traitement thermique pour l'échantillon de 40 min.

Échantillon 40 min	Température du traitement (°C)	Temps de traitement (Min)
1	600	120
2	400	120

Tableau 2.07 : Conditions des essais du traitement thermique pour l'échantillon de 30 min [77].

Échantillon 30 min	Température du traitement (°C)	Temps de traitement (Min)
1	600	120 min
2	600	60 min
3	550	120 min
4	550	60 min
5	400	120n

2.7. Électro-oxydation de glycérol

On a réalisé l'électro-oxydation de glycérol avec le catalyseur d'oxyde de cuivre Cu_2O déposé sur le substrat du cuivre pur, notre bain contient une solution aqueuse de glycérol et de NaOH , on maintient l'agitation à 200 tr/min et on fixe le temps pour 7200 (2h) et 10800s (3h).

Tableau 2.08 : Composition du bain d'électro-oxydation et conditions expérimental [4].

Composition du Bain	<ul style="list-style-type: none"> • $C_3H_8O_3$ (M) • NaOH (M) 	<p>0.1</p> <p>0.1</p>
Conditions expérimentales	<ul style="list-style-type: none"> • Température (°C) • électrode de travail • contre électrode • Temps (s) 	<p>25/60</p> <p>Cu₂O</p> <p>Graphite</p> <p>10800 (3h) /7200 (2h)</p>

2.7.1. Comportement du catalyseur dans l'électrolyte support

On a réalisé un voltampérogramme cyclique "de référence" en absence du constituant principal qui est le glycérol et en présence de 0.1M NaOH, pour déterminer le domaine de stabilité de notre catalyseur déposé avec l'électrolyte support.

L'exploration en potentiel est réalisée dans le domaine compris entre 0 à 1 V/ECS avec une vitesse de balayage $V_b=10$ mV/s à $T= 25^\circ\text{C}$.

2.7.2. Comportement du substrat de cuivre dans le bain d'électro-oxydation

Pour déterminer la différence entre le cuivre et son oxyde, nous avons effectué une caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique.

L'exploration en potentiel est réalisée dans le domaine compris entre 0 à 1 V/ECS avec une vitesse de balayage $V_b=10$ mV/s à $T= 25^\circ\text{C}$.

2.7.3. Elaboration de l'électro-oxydation de glycérol par voltampérométrie cyclique

Pour déterminer le potentiel de formation de l'oxydation du glycérol et déterminer les réactions mise en jeu dans ce domaine, nous avons effectué une caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique.

Le domaine utilisé est compris entre +0.5 à -0.5 V/ECS avec une vitesse de balayage $V_b=10$ mV/s à $T= 25^\circ\text{C}$.

2.7.4. Elaboration de l'électro-oxydation de glycérol par la méthode chronoampérométrique

En exploitant les résultats de la voltampérométrie cyclique nous avons appliqué le potentiel de 0.24 V/ECS qui correspond au pic d'oxydation.

On réalise l'électro-oxydation de glycérol pendant un temps de 2h et 3h à la température ambiante et à une température de 60°C.

Tableau 2.09 : conditions expérimentales du bain d'électro-oxydation [4].

Réaction.	Temps (h)	Température (°C)
1	2	25
2	3	25
3	2	60
4	3	60

2.8. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique

On a fait des images de caractérisation AFM en utilisant un microscope de marque BRUKER DIMENSIONNICON Scan Asyst ou on a fait des images en deux et en trois dimensions.



Figure 2.06 : Caractérisation AFM des échantillons.

2.9. Caractérisation morphologique par diffraction à rayons X

Les expériences de la diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre du type *Brucker Model D8 Discover* disponible au Centre de Recherche en Technologies Industrielles CRTI. Le diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X avec une anticathode en Cobalt (Co) et d'un filtre pour éliminer la raie K_{β} et de sélectionner la raie K_{α} de longueur d'onde $\lambda=1.78901\text{\AA}$.

CHAPITRE 03

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Croissance électrochimique des nanostructures de Cu_2O

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des échantillons électrodéposés sur notre substrat de cuivre, on va étudier trois types d'échantillons.

Après avoir caractérisé les échantillons on va étudier les résultats de la valorisation du glycérol.

3.1.1. Résultats de l'électrolyse

Les bains qu'on a utilisés avec l'électrolyse sont les bains de l'acide citrique et le bain de l'acide tartrique.

Ces deux bains sont composés avec des faibles concentrations des deux acides pour essayer d'économiser le maximum des produits utilisés.

- **Choix de complexant**

Les résultats obtenus de l'électrolyse sont détaillés dans le tableau suivant :

Tableau 3.01 : Résultats de l'électrolyse pour le choix de complexant

Complexant utiliser	Dépôt	Observations
Acide tartrique 0.03M	Couleur noir violette.	-Dépôt homogène. -Apparition d'une couleur noire dans la solution.
Acide citrique 0.05M	Couleur rouge brique.	- dépôt peu homogène. - Apparition d'une couche de couleur verte et violette quand le substrat reste en contact avec l'air.
Acide lactique 3M	Couleur rouge brique.	- dépôt homogène. - il garde sa forme et son homogénéité quand il reste en contact avec l'air.

3.1.2. Choix de substrat

➤ Les tiges de graphites

- Bain utilisant l'acide tartrique

Tableau 3.02 : Résultats de premier bain

Observations	<ul style="list-style-type: none">• Aucun dépôt sur la tige de graphite.• apparition d'une couleur noire dans la solution.
---------------------	---

- Bain utilisant l'acide citrique

Tableau 3.03 : Résultats du deuxième bain

Observations  Figure 3.01 : dépôt Cu₂O sur les tiges du graphite	<ul style="list-style-type: none">• Dépôt non homogène avec une couleur rouge brique
---	--

➤ Les crayons de graphite

- Bain utilisant l'acide tartrique

Tableau 3.04 : Résultats du premier bain

Observations	<ul style="list-style-type: none">• Dépôt noir sur l'anode (platine).• Apparition d'une couche noire sur la paroi de la cellule.• Aucun dépôt sur la cathode.• Dégradation du crayon.
---------------------	--

- Bain utilisant l'acide citrique :

Tableau 3.05 : Résultats du deuxième bain

Observations	
 <p data-bbox="231 824 766 913">Figure 3.02 : dépôt Cu_2O sur les tiges du crayon</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Dépôt homogène avec une couleur rouge brique • La non possibilité d'utiliser des hautes températures à cause de la dégradation du crayon. • Affectation du depot avec le temps

- La nature de graphite utilisé nous a pas permis de l'utiliser à cause de sa structure hautement poreuse donc on a choisi des substrats en cuivre pour les utiliser dans l'électro-oxydation après avoir faire les dépôts.

3.1.3. Caractérisations électrochimiques

3.1.3.1. Potentiel en circuit ouvert

Il est important de rappeler que les mesures précédemment décrites ont été acquises au potentiel à circuit ouvert (OCP). L'OCP est aussi appelé potentiel libre pour lequel, par définition, il y a égalité entre les courants continus résultants sur les branches anodique et cathodique [78].

Le cuivre plongé dans notre milieu électrolytique pour 30 minutes pour que le régime stationnaire soit établi (figure 3.03), Cette courbe nous donne le potentiel libre de notre substrat et ça passivation dans lequel il va former une couche protectrice pour ça stabilité avec le milieu et d'après la courbe on peut observer que le régime est stabilisé à $E = -0.3 \text{ V}$.

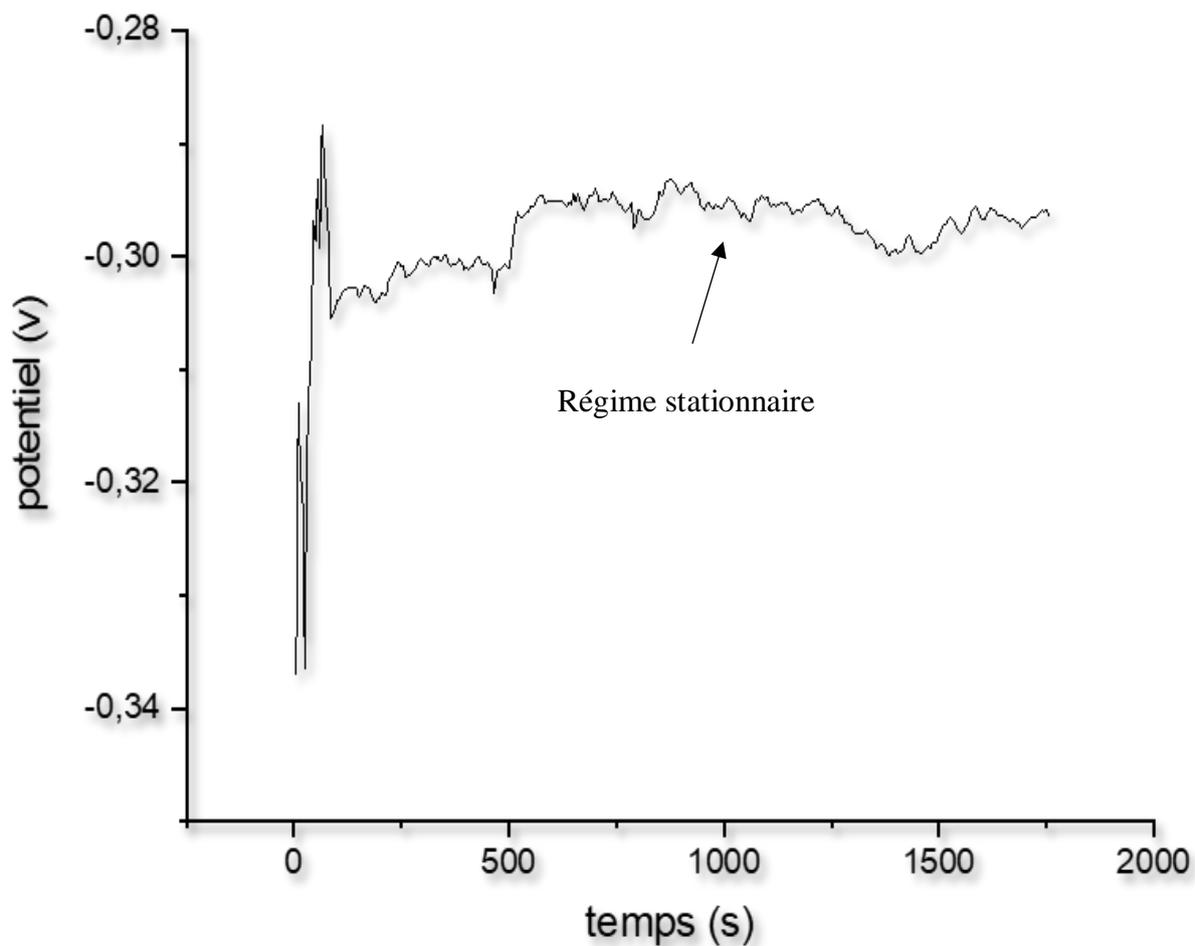


Figure 3.03 : Potentiel à circuit ouvert d'une électrode de cuivre plongée dans un électrolyte contenant 0.4M CuSO_4 + 3M $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ + NaOH à une vitesse de balayage $t=3600$ s, pH= 9 et $T=60$ °C

3.1.3.2. La voltampérométrie cyclique

➤ Comportement du substrat

Pour mieux comprendre la cinétique de l'électrodéposition de Cu_2O et déterminé le potentiel de dépôt, on a réalisé des voltampérogrammes cycliques "de références" pour l'eau distillée en absence de tous les constituants et en absence des ions Cu^{2+} , pour déterminer le domaine de stabilité de notre substrat de cuivre.

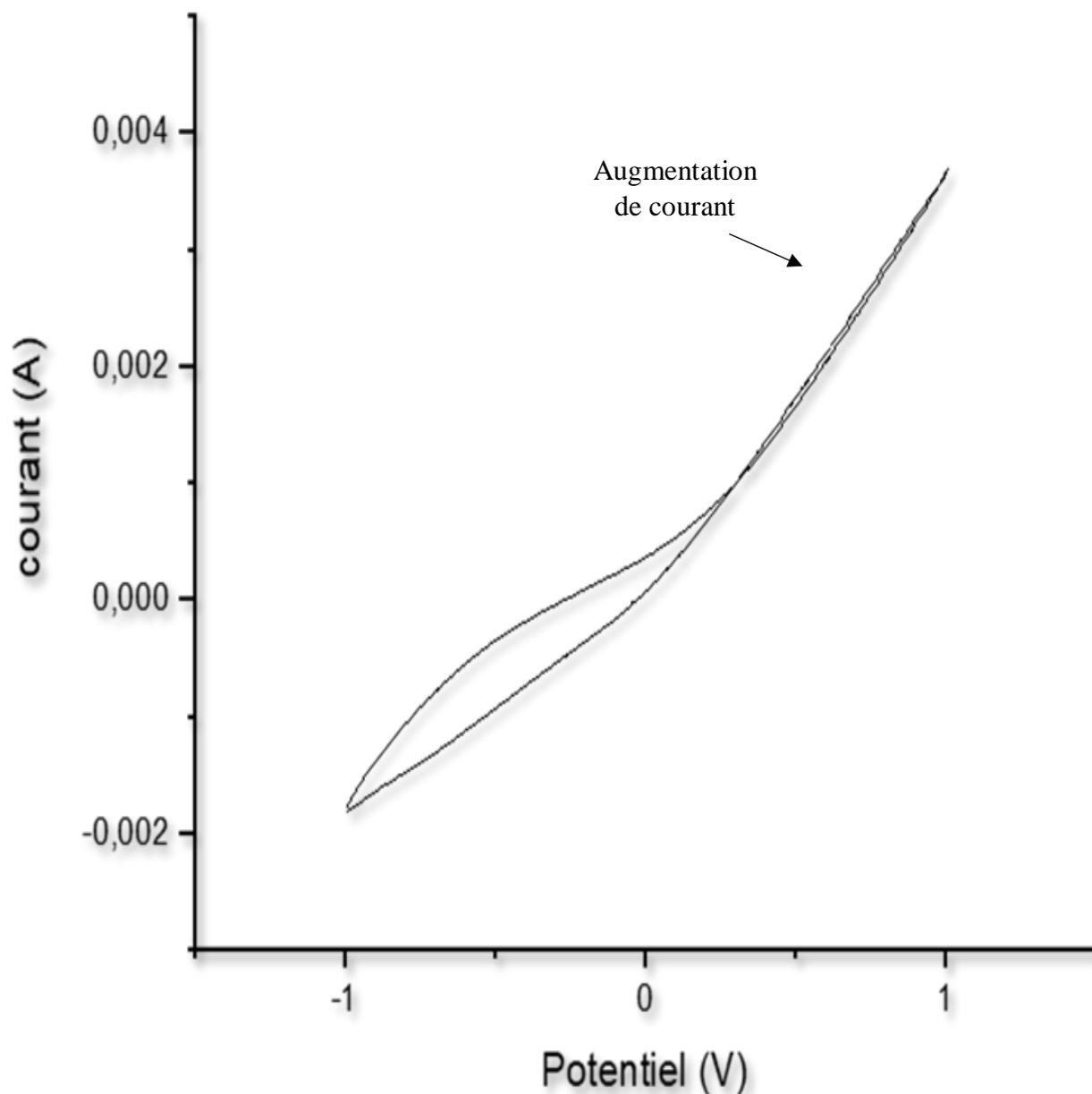


Figure 3.04: Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre plongée dans l'eau distillée à une vitesse de balayage $V_b=20$ mV/s, pH= 9 et $T=60$ °C

La figure 3.04 présente le voltampérogramme cyclique de substrat de cuivre plongé dans l'eau distillée ou on peut observer l'augmentation rapide de l'intensité pour les potentiels plus négatifs correspond à la réduction de l'eau [79].

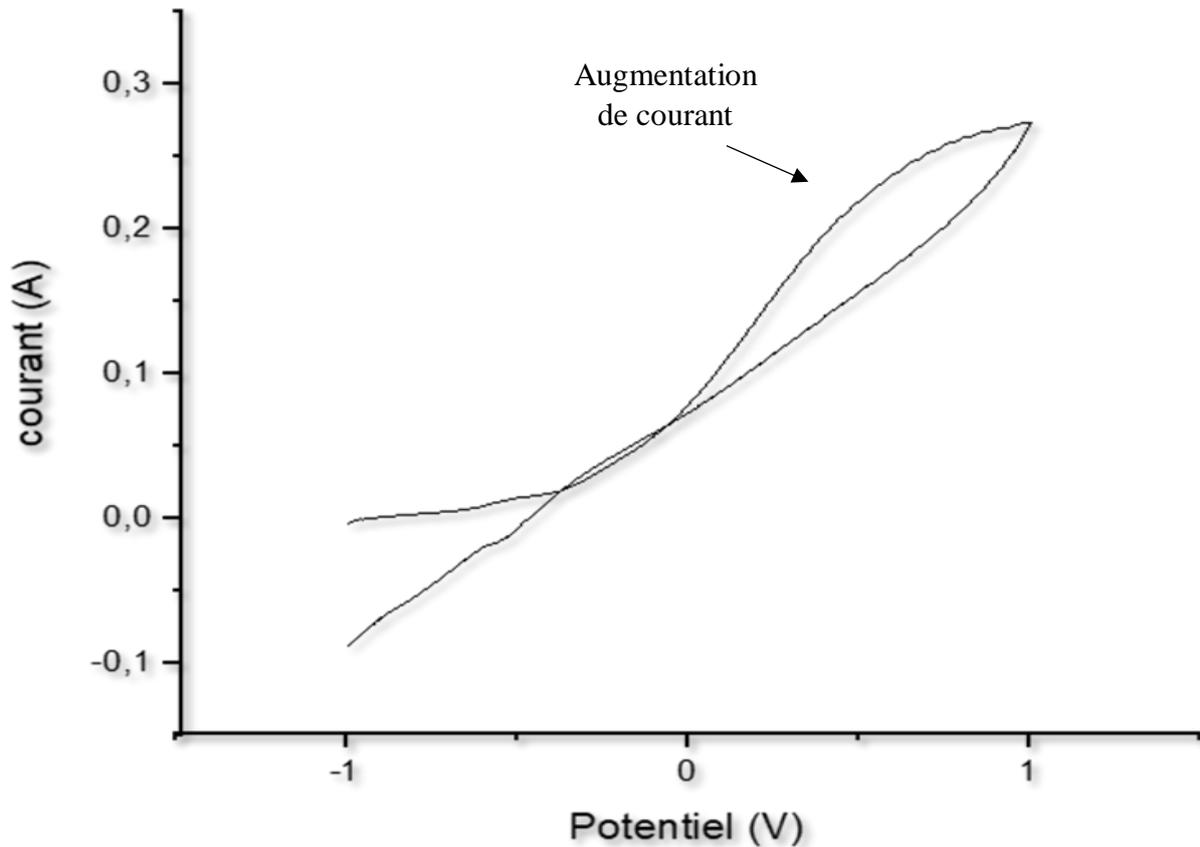


Figure 3.05 : Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre plongée dans un électrolyte contenant 3M $C_3H_6O_3 + NaOH$ à une vitesse de balayage $V_b=20$ mV/s, pH= 9 et T=60 °C

La figure 3.05 présente le voltampérogramme cyclique enregistré lorsque le substrat de cuivre est en contact avec l'électrolyte support, ne contenant que 3 M de l'acide lactique et NaOH à pH= 9 à T= 60 °C, dans le domaine compris entre -1 à +1 V/ECS avec une vitesse de balayage $V_b=20$ mV/s.

Notons, sur ce voltamogramme, le large domaine de stabilité de notre solution (de -0.7 V à +1 V/ECS), dans lequel le substrat est stable, en absence des ions Cu^{2+} , pour déterminer le domaine de stabilité du substrat.

On constate deux courants, un anodique et l'autre cathodique. Ce dernier est dû au dégagement de l'hydrogène débutant à -0.5 V qui est produit par la réduction de l'eau selon l'équation [80]



Un grand courant anodique autour de +0.5 V est lié au dégagement de l'oxygène



Ceci indique clairement la présence inévitable de ces réactions concurrentes lors de l'électrodéposition en solution aqueuse [79].

➤ **voltampérométrie cyclique**

Pour déterminer le potentiel de formation de l'oxyde de cuivre, nous avons effectué une caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique.

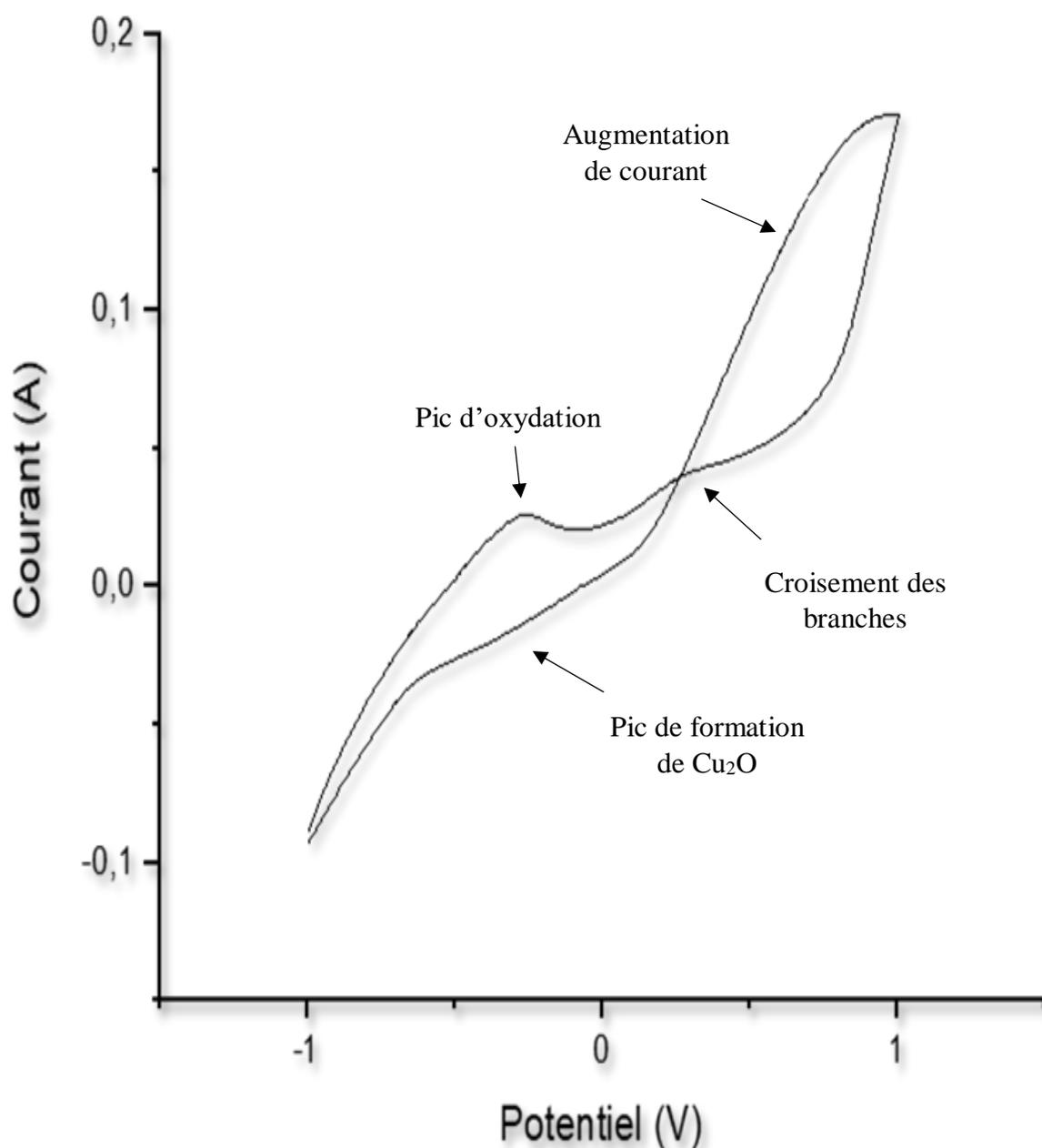


Figure 3.06 : Voltampérométrie cyclique d'une électrode de cuivre plongée dans un électrolyte contenant $0.4\text{M CuSO}_4 + 3\text{M C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{NaOH}$ à une vitesse de balayage $V_b=20 \text{ mV/s}$, $\text{pH}= 9$ et $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$

Après l'ajout des ions Cu^{2+} (0.4 M de CuSO_4) dans l'électrolyte support à un $\text{pH}=9$ et dans une gamme du potentiel allant de 1 jusqu'à -1 V, le voltamogramme correspondant est présenté sur la figure 3.06.

On remarque aussi, la présence d'un croisement des branches cathodique et anodique à un potentiel $E= 0.27$ V, et un pic d'oxydation à $E= -0.27$ V ce dernier explique qu'une réaction d'oxydation a été produite.

On remarque aussi, un pic plus intense et un épaulement sont observés entre -0.3 et -0.5 V, Le pic est lié à un potentiel $E= -0,4152$ V, ceci correspond à la formation d'une nouvelle phase sur notre électrode [80].

3.1.3.3. Elaboration du dépôt d'oxyde de cuivre Cu_2O sur l'électrode de cuivre par la méthode chronoampérométrie

En exploitant les résultats de la voltampérométrie cyclique nous avons appliqué le potentiel de -0.4152 V/ECS qui correspond à la formation de Cu_2O .

La réponse chronoampérométrie est représentée sur les figures 3.04,05,06 qui correspond à l'électrodéposition de l'oxyde de cuivre Cu_2O pendant un temps de 20, 30 et 40 min et à une température de 60°C .

Pour étudier en détail le mécanisme d'électrodéposition de Cu_2O sur le substrat de cuivre, une série de dépôts à $t=20$ min, $t=30$ min et $t=40$ min a été réalisée.

Ces courbes sont caractérisées par une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche à l'interface cuivre/électrolyte et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes de Cu_2O sur les sites actifs de la surface. Ensuite, le courant augmente jusqu'à atteindre un maximum I_{max} pendant un temps égal à t_{max} . Ceci est dû à la croissance de ces germes et leurs recouvrements [81,82].



Figure 3.07 : Photos de substrat de cuivre avant et après dépôt

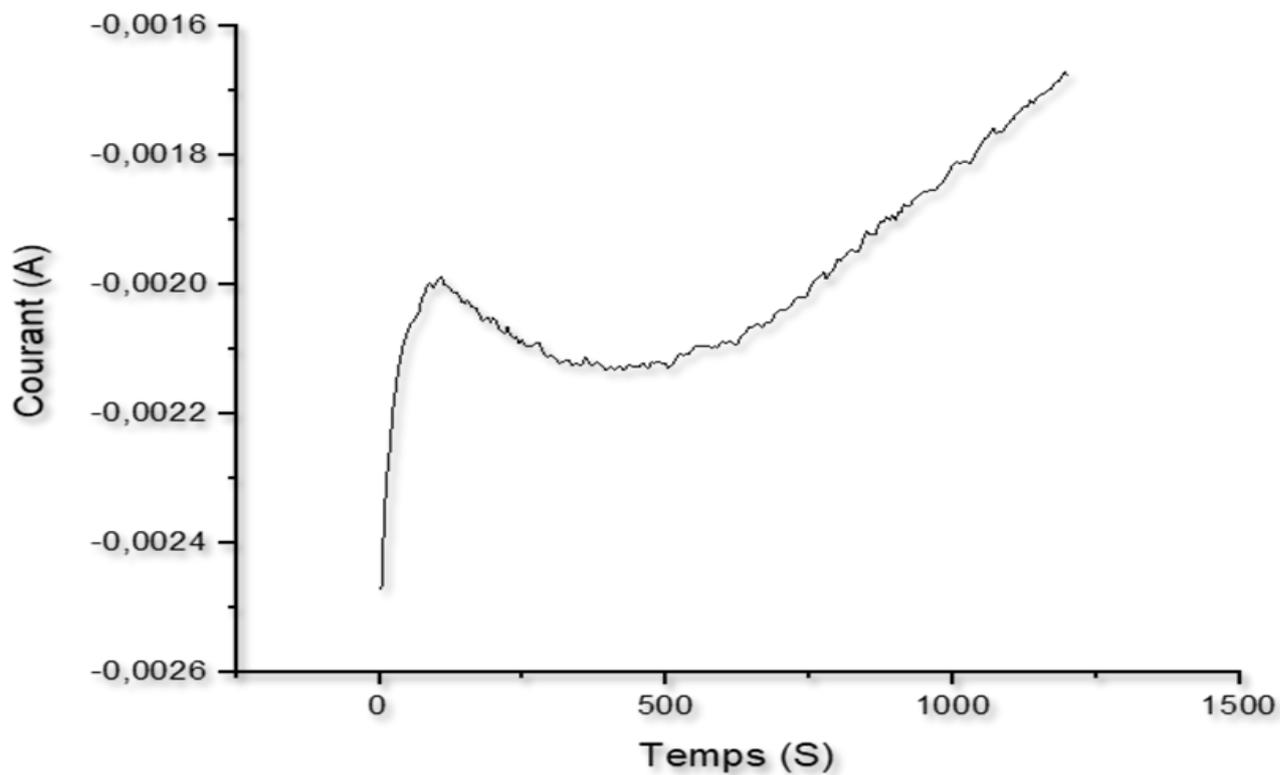


Figure 3.08 : Courbe chronoampérométrique d'électrodéposition $t = 20$ min d'une électrode de Cuivre plongée dans un électrolyte contenant $0.4\text{M CuSO}_4 + 3\text{M C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{NaOH}$, $\text{pH} = 9$ et $T = 60^\circ\text{C}$

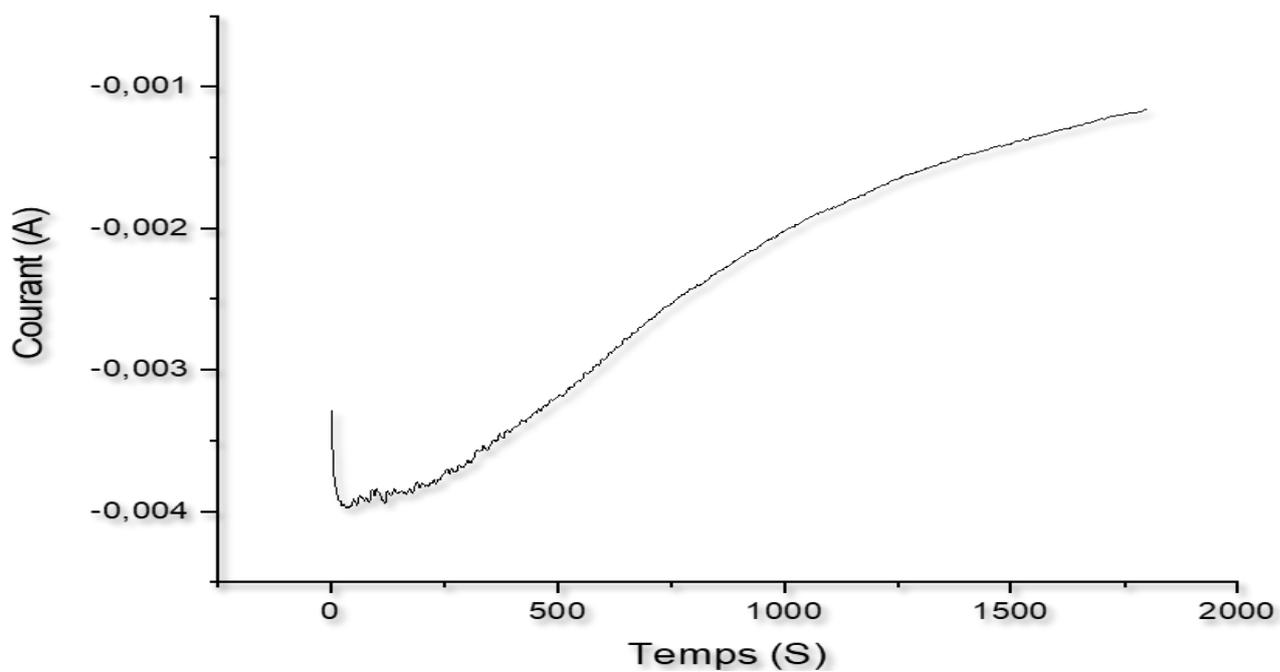


Figure 3.09 : Courbe chronoampérométrique d'électrodéposition $t = 30$ m min d'une électrode de Cuivre plongée dans un électrolyte contenant $0.4\text{M CuSO}_4 + 3\text{M C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{NaOH}$, $\text{pH} = 9$ et $T = 60^\circ\text{C}$

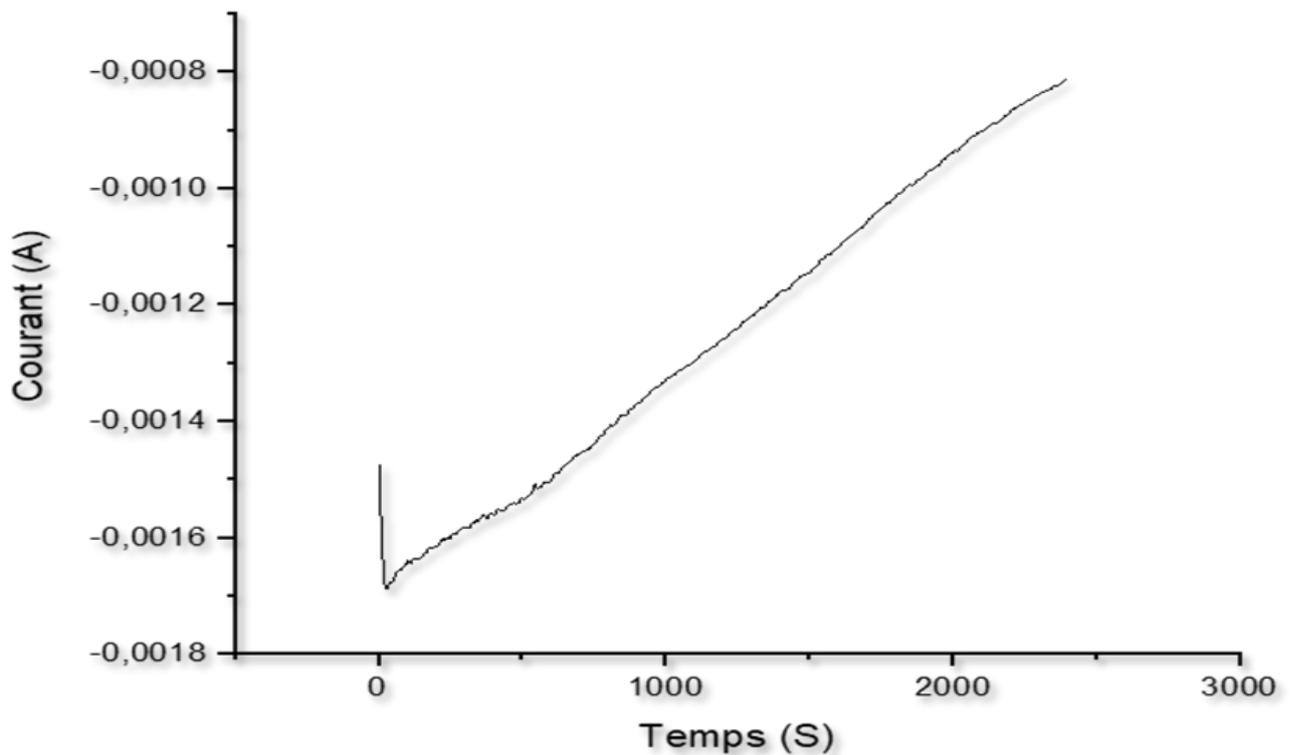


Figure 3.10 : Courbe chronoampérométrique d'électrodéposition $t = 40$ min min d'une électrode de Cuivre plongée dans un électrolyte contenant $0.4\text{M CuSO}_4 + 3\text{M C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{NaOH}$, $\text{pH}= 9$ et $T=60$ °C

Tableau 3.06 : Homogénéité des dépôts

Temps	Homogénéité
T=20min	Non homogène
T=30min	Homogène
T=40min	Homogène

- Les films de Cu_2O obtenus à $t = 30\text{min}$ et $t = 40\text{min}$ avec le potentiel de -0.4152 V/ECS sont uniformes et adhérents par contre les films obtenus à $t = 20\text{min}$ sont non homogènes ou on peut observer avec l'œil nue l'absence du dépôt dans quelques parties du substrat.



Figure 3.11 : Photo de substrat du cuivre après le dépôt de 20 min

3.2. Caractérisations des nanostructures de Cu_2O après dépôt

3.2.1. Caractérisation morphologique par microscopie optique

Les images du microscope optique ont été faites à un agrandissement de 100 um pour déterminer l'homogénéité du dépôt ou on peut observer clairement le dépôt plus au moins homogène de Cu_2O ou on voit clairement les crêtes qui ont été produites sur le cuivre pendant le polissage.

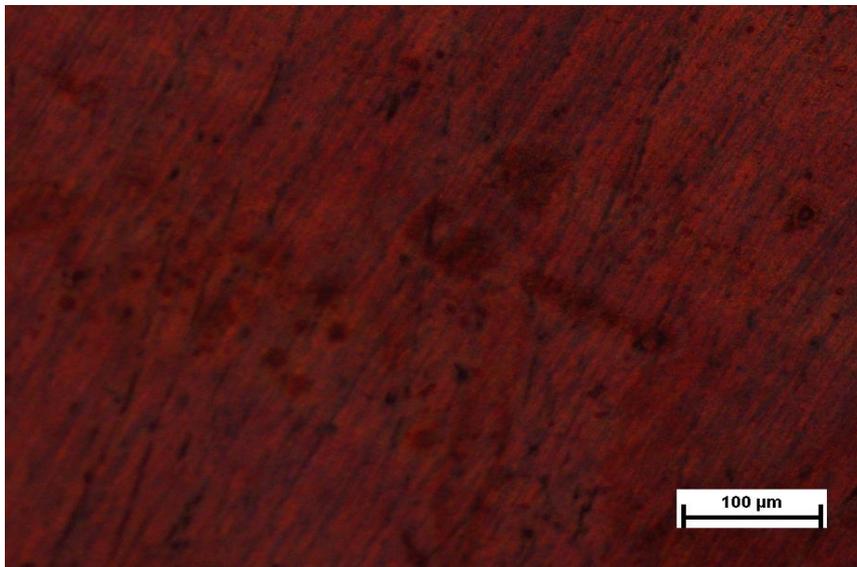


Figure 3.12 : Photo avec microscope optique du Cu_2O déposé

3.3.2. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique

- Photo AFM à deux dimensions

On comence avec des images de substrat avec Cu_2O déposé pour savoir la morphologie du dépôt.

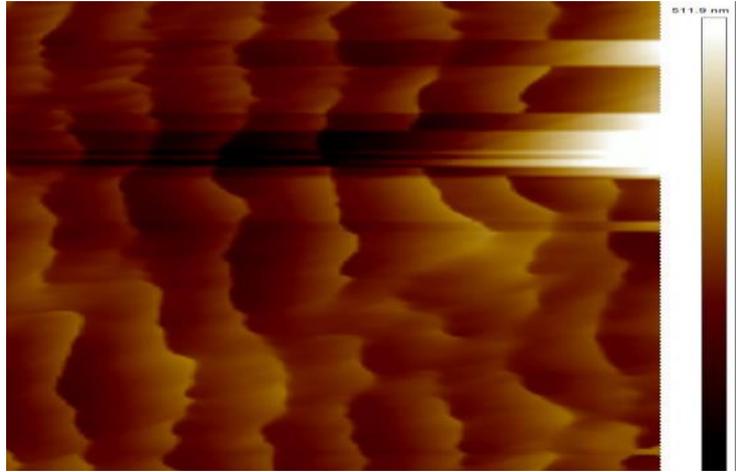


Figure 3.13 : Photo AFM à deux dimensions du Cu_2O déposé

Les couches d'oxyde du cuivre déposé sur notre substrat de cuivre ont été caractérisé d'un point de vue morphologique par le AFM a deux et a trois dimensions.

La photo AFM obtenues nous montre que la couche déposée est très mince et rugueuse ou elle n'arrive pas à cacher les vallées et les crêtes qui ont été produites sur le cuivre pendant le polissage, l'image AFM d'un film cultivé à pH 9 illustrée à la figure 3.13 [55].

En d'autres termes, la topographie existant immédiatement après le polissage sur le disque de cuivre nu est maintenue après l'électrodéposition d'un revêtement à base d'oxyde de cuivre bien que ce dernier crée un aspect granulaire sur la surface.

A ce stade, on peut raisonnablement conclure que la procédure électrochimique qui a été élaborée dans ce travail a en effet permis la production d'une couche mince parfaitement couvrant d'oxyde de cuivre, en bon accord avec la littérature [83].

- Photo AFM à trois dimensions

La figure 3.14 montre la photo AFM 3D d'une couche de Cu_2O de 511.9 nm d'épaisseur électrodéposée.

Une distribution totale et homogène des dépôts sur la surface des substrats a été remarqué et notre échantillon présente des grains de symétrie pyramide et cube tronqué, il est dense et possèdent des grains de grande taille [75].

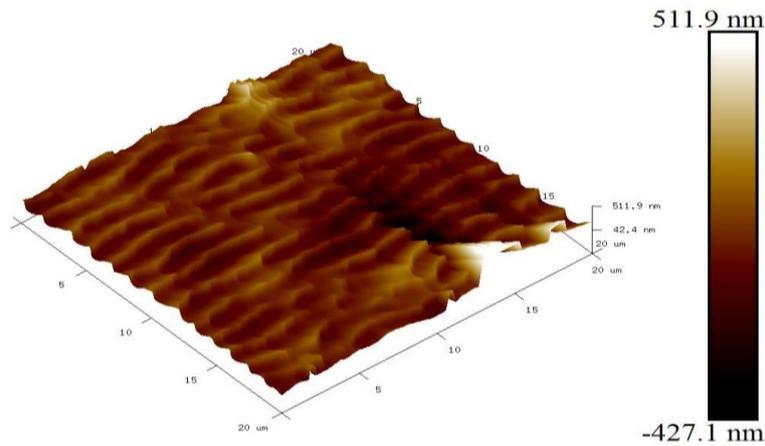


Figure 3.14 : Photo AFM à trois dimensions du Cu₂O déposé

3.3.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Une fois les catalyseurs sont élaborés, il est indispensable de les caractériser afin de connaître certaines propriétés. Par conséquent, l'étude de l'effet du traitement thermique et de réaction chimique sur les propriétés structurales des revêtements CuO/Cu a été faite à l'aide de la diffraction des rayons X, DRX. L'identification des phases a été déterminé après dépouillement des spectres DRX en utilisant le logiciel X'PertHighScore de Philips.

La Figure 3.15 représente la superposition des spectres de diffraction des rayons X des catalyseurs élaborés ainsi que le spectre du substrat du Cu (111) utilisé.

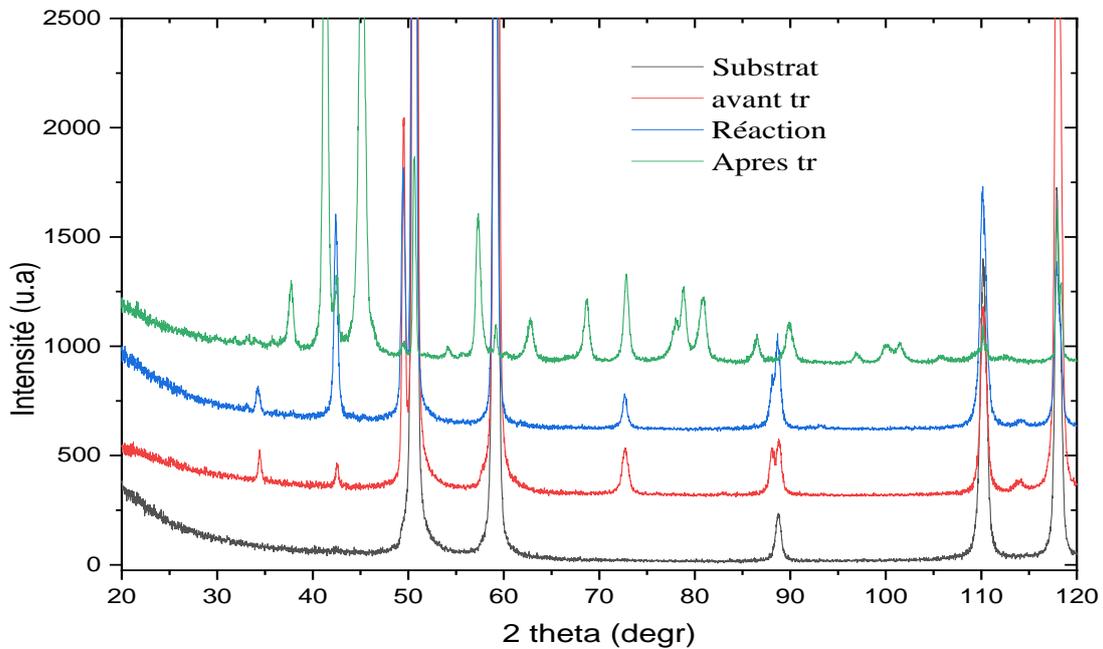


Figure 3.15 : Les spectres de diffraction des revêtements élaborés et du substrat

La figure 3.16 représente le spectre de la diffraction des rayons X du substrat utilisé (Figure 3.16). Le spectre du substrat montre cinq pics ayant des intensités différentes. Les pics correspondent aux plans Cu (111), Cu (200), Cu (220), Cu (311) et Cu (222). L'identification de la phase a été faite à l'aide de la fiche JCPDS n : 00-004-0836.

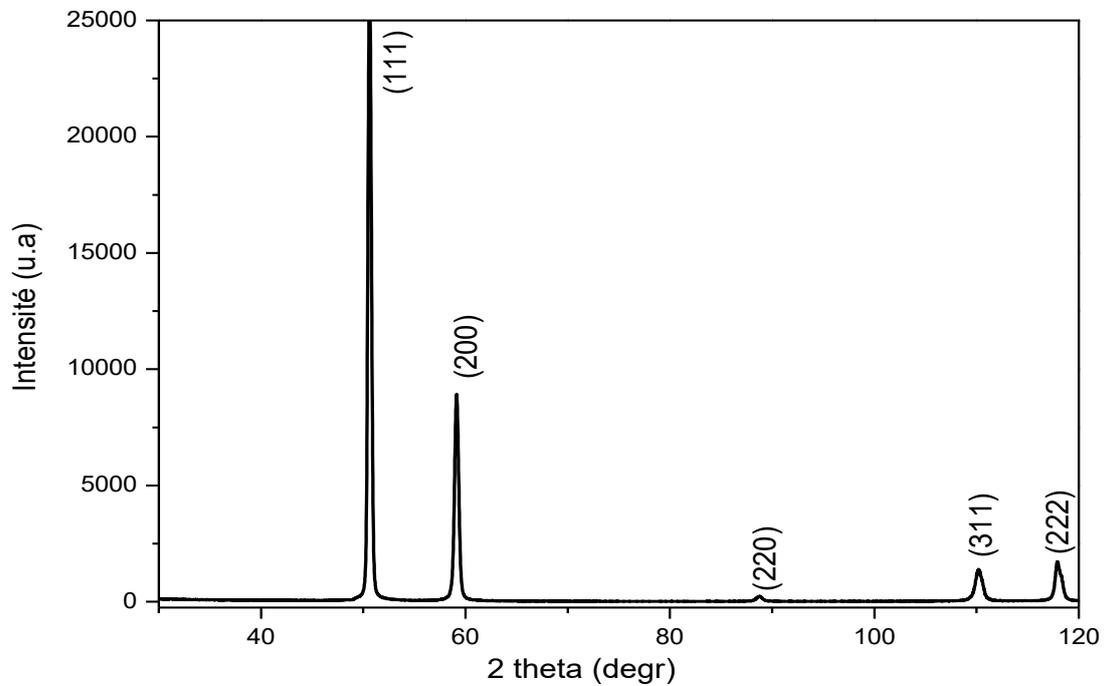


Figure 3.16 : Spectre de la diffraction des rayons X pour le substrat du Cuivre

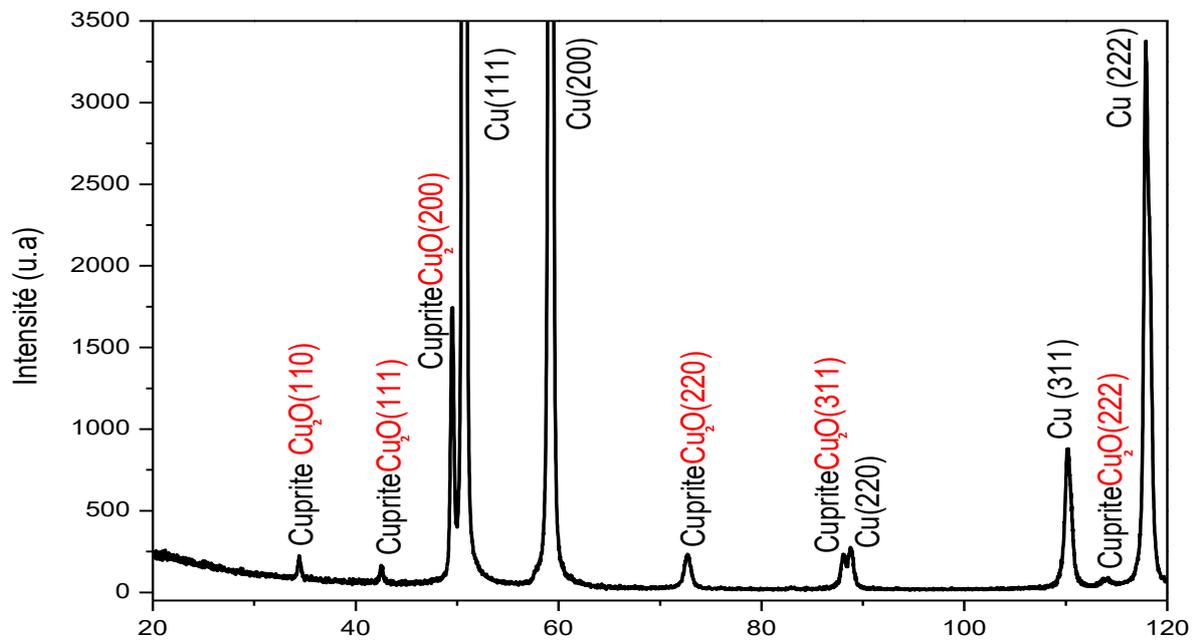


Figure 3.17 : Spectre de la diffraction des rayons X de dépôt de Cu_2O

La figure 3.17 représente un spectre de la diffraction des rayons X de Cu₂O/Cu (111) avant le traitement thermique. En plus du pic du substrat Cu (111), nous avons observé des pics des plans Cu₂O (110), Cu₂O (111), Cu₂O (200), Cu₂O (220), Cu₂O (311) et Cu₂O (222) correspondent à la phase Cuprite de la structure Cubique (JCPDS n : 00-005-0667).

3.3. Résultat du traitement thermique

Après plusieurs traitements thermiques on a obtenu les résultats suivants :

Tableau 3.07 : Résultats du traitement thermique pour l'échantillon de 30 min

Échantillon 30 min	Température du traitement (°C)	Temps de traitement (Min)	Résultats.
1	600	120 min	Couche non adhérente
2	600	60 min	Couche non adhérente
3	550	120 min	Couche non adhérente
4	550	60 min	Couche non adhérente
5	400	120 min	Couche peu adhérente

Tableau 3.08 : Résultats du traitement thermique pour l'échantillon de 40 min

Échantillon 40 min	Température du traitement (°C)	Temps de traitement (Min)	Résultats.
1	600	120	Couche non adhérente
2	400	120	Couche non adhérente

D'après plusieurs essais on n'a pas pu arriver à un catalyseur avec un dépôt de CuO adhérent, du coup on a choisi l'échantillon le plus adhérent pour faire la caractérisation d'AFM et du DRX.

3.4. Caractérisations des nanostructures de Cu_2O après traitement thermique

3.4.1. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique

- Photo AFM à deux dimensions

D'après la photo de AFM 2D (figure 3.18) d'échantillon traité thermiquement à 400°C pendant 2h on remarque clairement une augmentation dans la taille du dépôt ou il passe de 511.9 nm à 846.9 nm cette augmentation est due à la non adhérence du catalyseur après le traitement thermique ou il s'est détaché du substrat ou on peut voir le détachement de la couche déposée clairement ou on peut l'enlever facilement avec un tout simple contact.



Figure 3.18 : Photo AFM à deux dimensions du CuO (CuO)

- Photo AFM à trois dimensions

La figure 3.19 montre les images AFM 3D d'une couche de Cu_2O de 846.9 nm d'épaisseur.

D'après l'image AFM 3D un changement de morphologie est très clair ou on peut voir clairement que distribution totale et non homogène avec la notation de changement de morphologie d'une partie à une autre.

A cause du détachement de la couche déposée du substrat on n'a pas pu lancer la réaction d'oxydation du glycérol avec l'échantillon traité thermiquement pour voir l'activité du catalyseur de CuO dans l'électro-oxydation du glycérol.

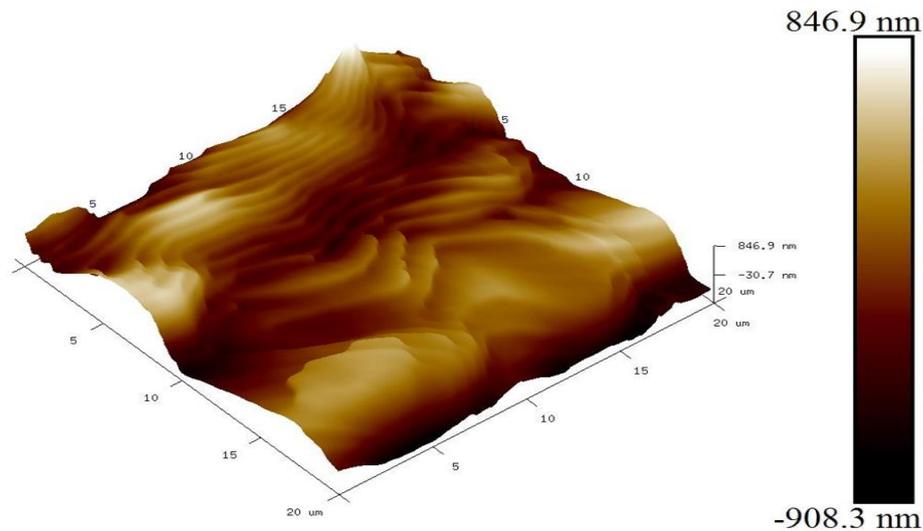


Figure 3.19: Photo AFM à trois dimensions du CuO

3.4.2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

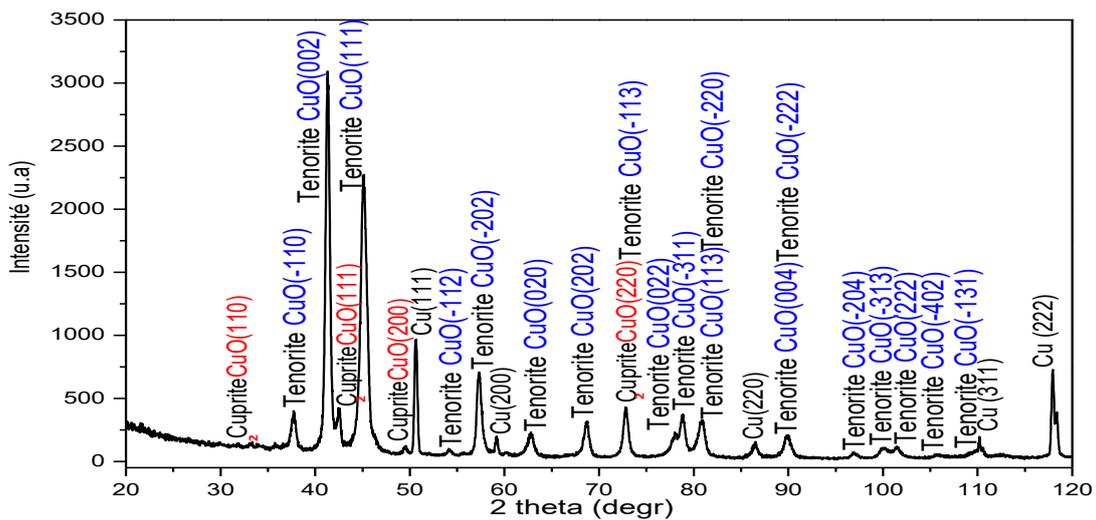


Figure 3.20: Spectre de la diffraction des rayons X de revêtement CuO

Après le traitement thermique à 400°C pendant 2 heures on remarque l'apparition d'une autre phase qui est la phase Tenorite CuO de la structure cubique (JCPDS n : 00-045-0937). En effet, en plus du pic du substrat Cu (111) et de la phase Cuprite de la structure Cubique, nous avons observé la présence des plans de la phase Tenorite CuO (voir figure 3.17). Nous avons aussi remarqué que l'intensité des pics de la phase Cuprite Cu₂O est très faible.

3.5. Electro-oxydation du glycérol :

3.5.1. Voltampérométrie cyclique :

- Comportement du substrat dans l'électrolyte support

La figure 3.20 présente le voltampérogramme cyclique du catalyseur de Cu_2O déposé plongé en contact avec l'électrolyte support, la solution ne contenant que 0.1M de NaOH.

L'exploration en potentiel est réalisée dans le domaine compris entre 0 à 1 V/ECS avec une vitesse de balayage $V_b=10$ mV/s à température ambiante.

Notons, sur ce voltamogramme, le vaste domaine de stabilité de notre solution (de 0 V à + 0.6 V/ECS), dans laquelle il y'a aucune réaction d'oxydation.

Une élévation de quantité de courant débute envers 0.6 V/ECS ceci indique clairement la présence inévitable de ces réactions concurrentes.

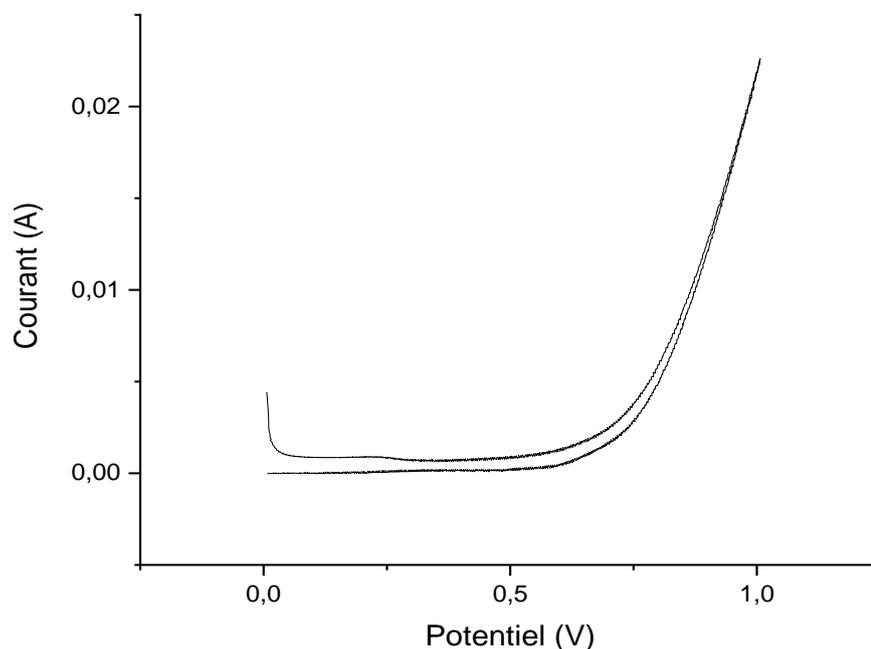


Figure 3.21 : Voltampérogramme cyclique du catalyseur de Cu_2O plongée dans un électrolyte contenant 0.1M NaOH à une vitesse de balayage $V_b=10$ mV/s, pH= 13 et $T=25$ °C

➤ **voltampérométrie cyclique pour l'électro-oxydation du glycérol:**

Après l'ajout des 0.1 M de glycérol avec l'électrolyte support à un pH=13 et dans une gamme du potentiel allant de -0.5 jusqu'à 0.5 V, le voltamogramme correspondant est présenté sur la figure 3.21.

On remarque le pic d'oxydation plus intense et un épaulement qui sont observés entre 0.2 et 0.3 V, Le pic est lié à l'oxydation du glycérol à $E= 0,24$ V [76].

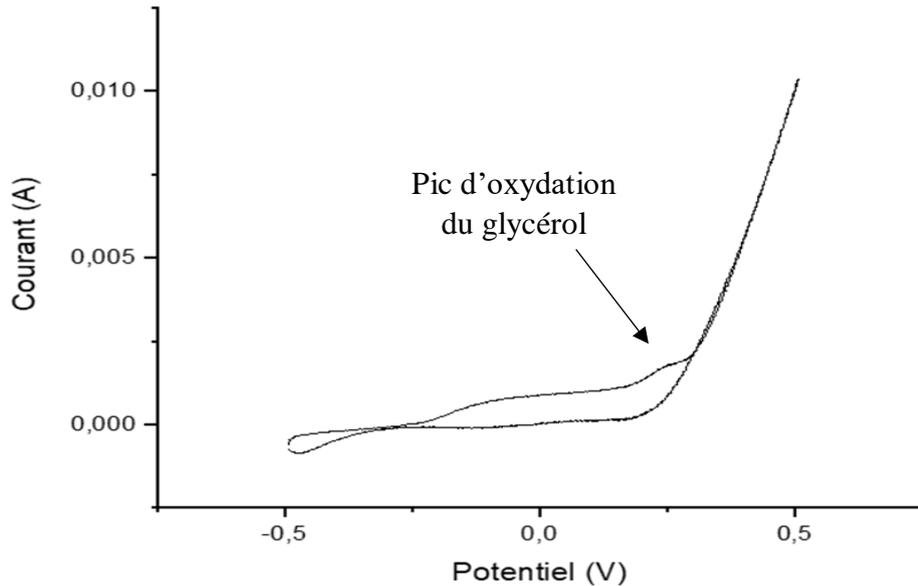


Figure 3.22 : Voltampérogramme cyclique du catalyseur de Cu_2O plongée dans un électrolyte contenant $0.1\text{M C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 0.1\text{M NaOH}$ à une vitesse de balayage $V_b=10 \text{ mV/s}$, $\text{pH}= 13$ et $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$

3.5.2. L'électro-oxydation du glycérol par la méthode chronoampérométrique

On a appliqué un potentiel de 0.24V pendant 2 et 3 heures et avec des différentes températures (25.60°C).

D'après les deux courbes chronoampérométrique d'électrodéposition on observe une diminution du courant avec le temps ou cette diminution se commence aux environs de 0.004V aux environs de 0.003V ou le régime commence à se stabiliser et devenir un régime stationnaire ce qui implique que la réaction d'oxydation du glycérol a été terminée [76].

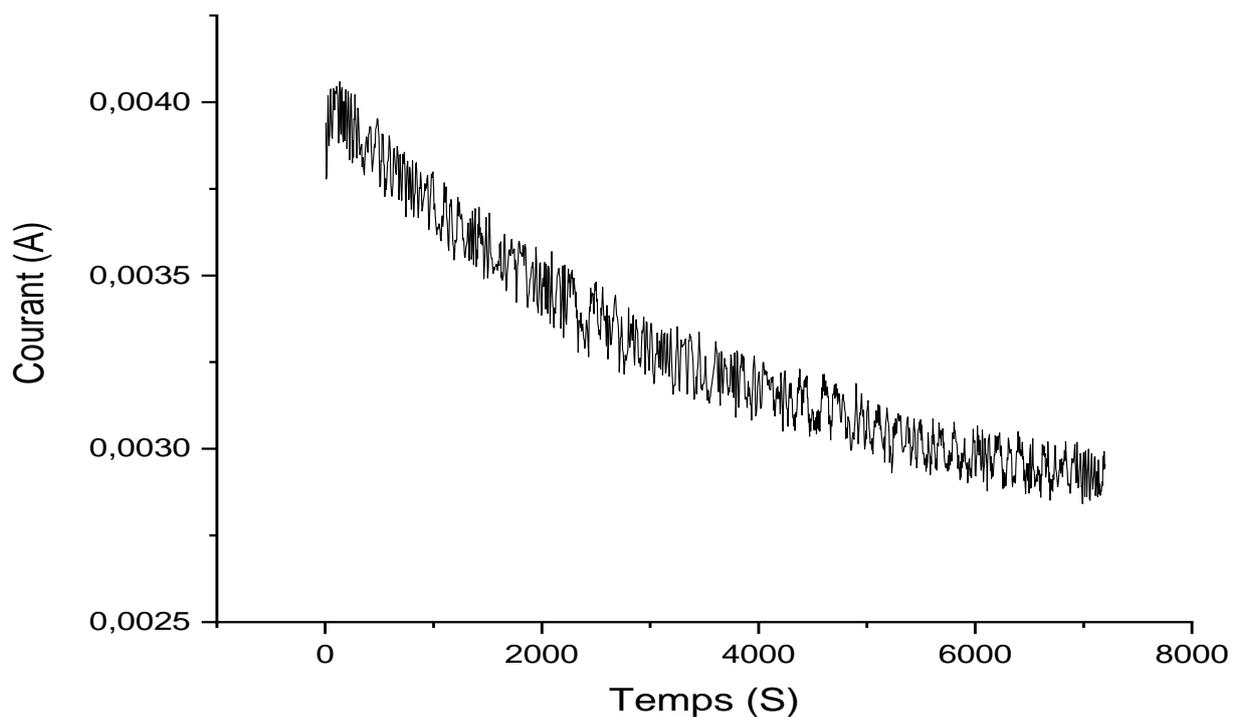


Figure 3.23: Courbe chronoampérométrique d'électro-oxydation $t = 2\text{h}$ d'une électrode de Cu_2O plongée dans un électrolyte contenant $0.1\text{M C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{NaOH}$, $\text{pH}=13$

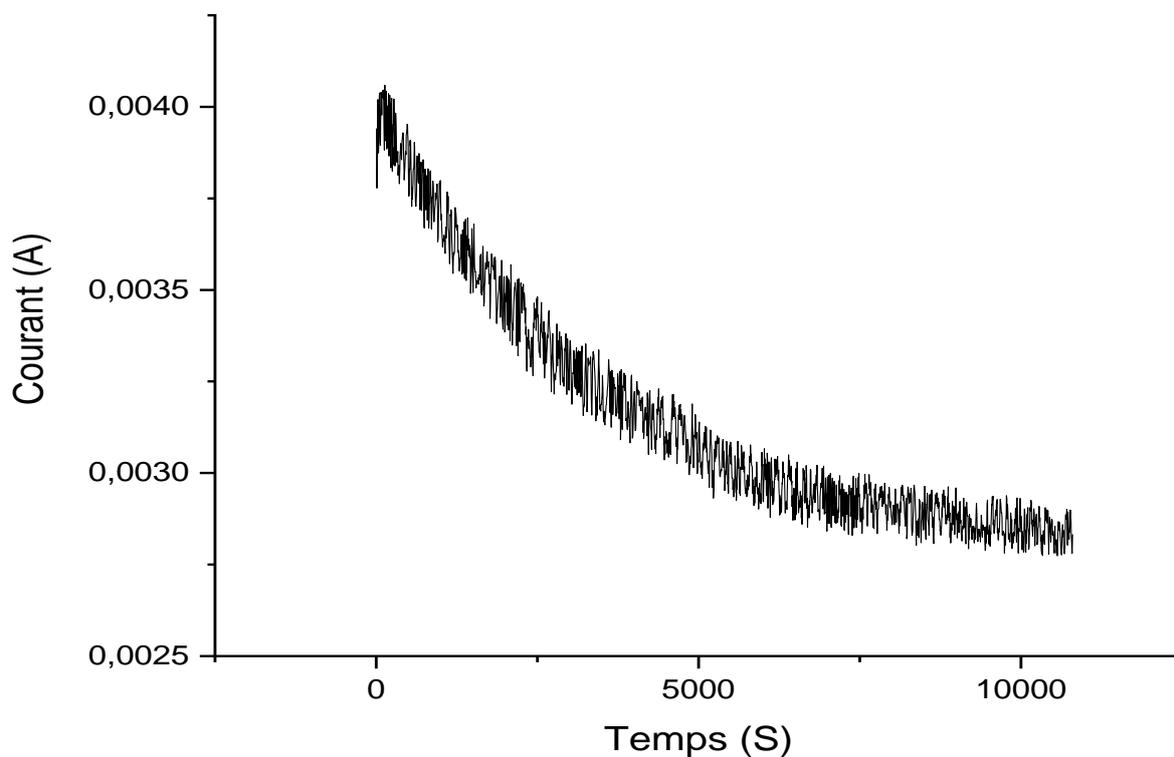


Figure 3.24 : Courbe chronoampérométrique d'électro-oxydation $t = 3\text{h}$ d'une électrode de Cu_2O plongée dans un électrolyte contenant $0.1\text{M C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 0.1\text{M NaOH}$, $\text{pH}=13$

3.6. Caractérisations des nanostructures de Cu_2O après la réaction

3.6.1. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique

- Photo AFM à deux dimensions

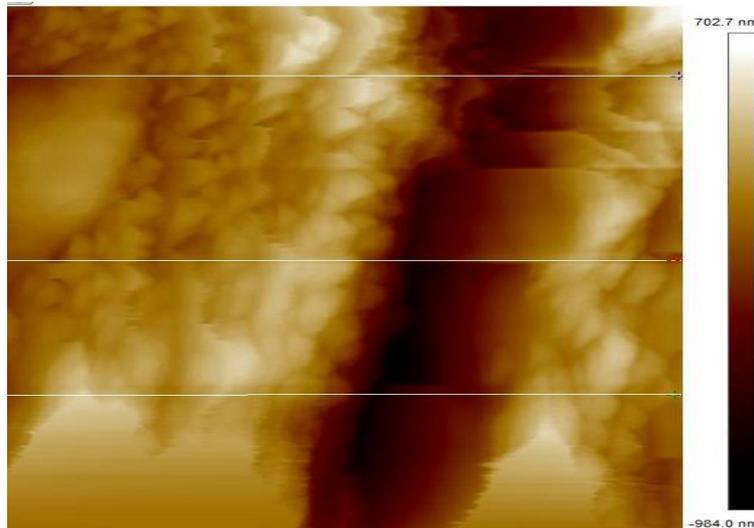


Figure 3.25 : Photo AFM à deux dimensions du Cu_2O déposé après réaction

D'après la photo de AFM on remarque clairement une augmentation dans la taille du dépôt ou il passe de 511.9 nm au 702.7 nm cette augmentation est due au remplissage des sites actifs du catalyseur par des nouvelles substances qu'ils ont déjà apparu dans la solution, et aussi à la formation d'une nouvelle phase cristalline [76].

Photo AFM à trois dimensions

La figure 3.25 montre les images AFM 3D d'une couche de Cu_2O de 702.7 nm d'épaisseur.

D'après l'image AFM un changement de distribution et de morphologie ou l'on peut le voir clairement ou on peut voir des grains de grande taille, la distribution totale et non homogène cette fois avec la notation de changement de morphologie qui est due au remplissage de quelques sites actifs par rapports aux autres avec l'apparition de nouvelles phases cristallines ceci confirme l'activité catalytique de notre échantillon [76].

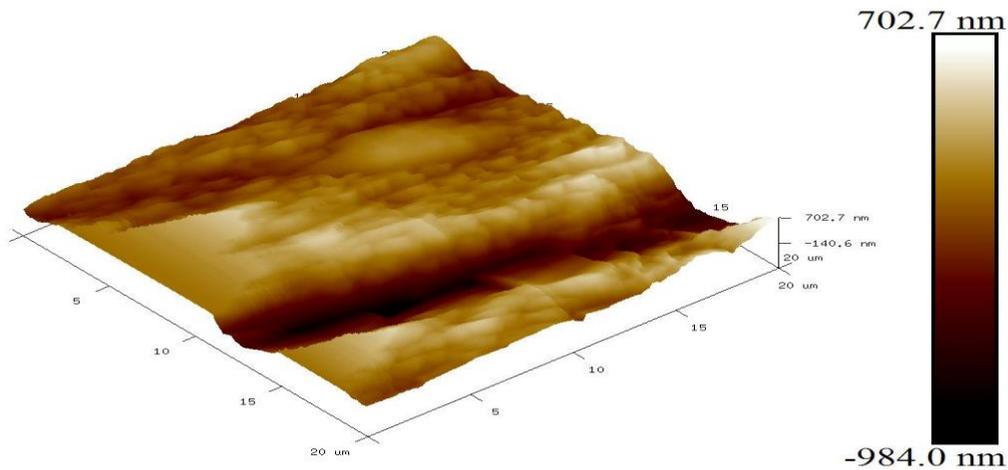


Figure 3.26 : Photo AFM à trois dimensions du Cu₂O déposé après réaction

3.6.2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X après réaction

Ce qui concerne notre dépôt de Cu₂O après la réaction, les mêmes remarques ont été observées, c'est-à-dire la même phase qui est la phase Cuprite de la structure Cubique et aussi les mêmes pics du substrat. Cependant, les intensités des pics de la phase Cuprite sont très grandes, spécialement l'intensité du pic situé à $2\theta = 42.55^\circ$. Cette remarque indique que ce traitement chimique a amélioré la qualité de catalyseur (l'augmentation du taux de cristallinité)

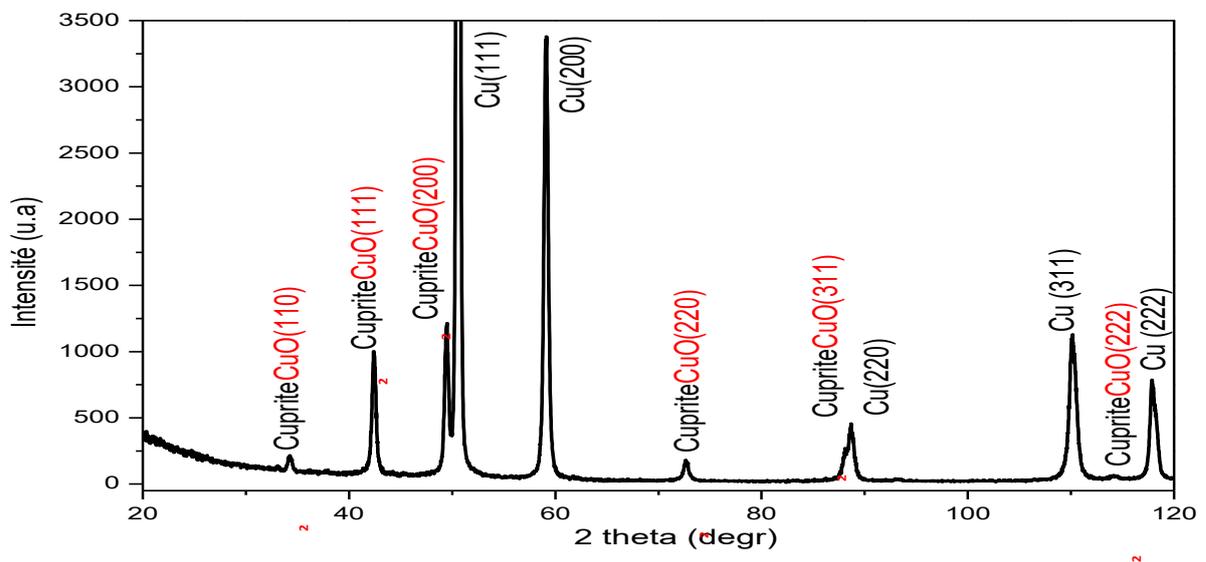


Figure 3.27 : Spectre de la diffraction des rayons X de Cu₂O après la réaction

3.7. Analyses ATR

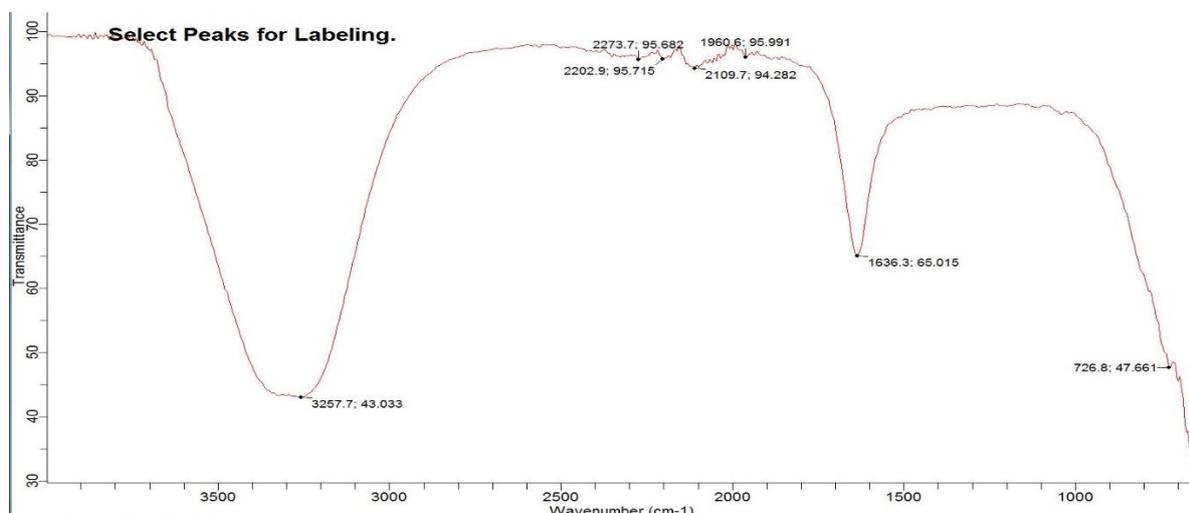


Figure 3.28: Spectre ATR du mélange réactionnel avant réaction

En comparant les spectres ATR avant et après réaction pour des différentes conditions expérimentales du milieu réactionnel on remarque 3 pics qui sont toujours présents qui sont les constituants de notre mélange initial réactionnel, ces pics sont aux environs de 3255, 2120 et 1636 cm⁻¹.

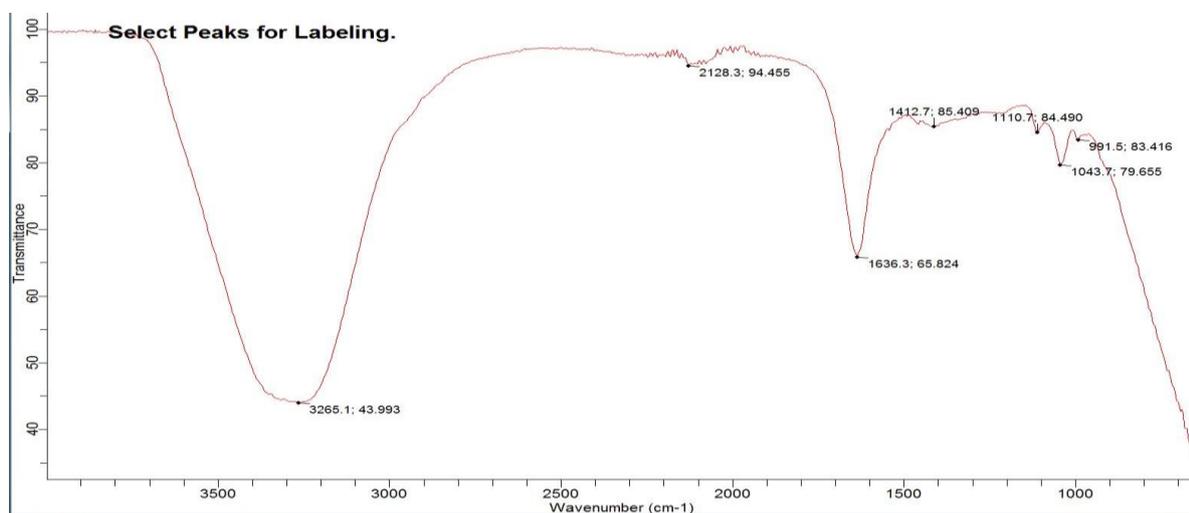


Figure 3.29: Spectre ATR du mélange réactionnel une réaction à 60°C pendant 2h

En comparant les spectres ATR avant et après réaction à 60°C on remarque 2 nouveaux pics aux environs de 1110 et 1043 cm⁻¹ ainsi que des autres pics moins intenses ce qui confirme que l'oxydation du glycérol a eu lieu, et on remarque toujours la présence des trois pics du mélange réactionnel initial.

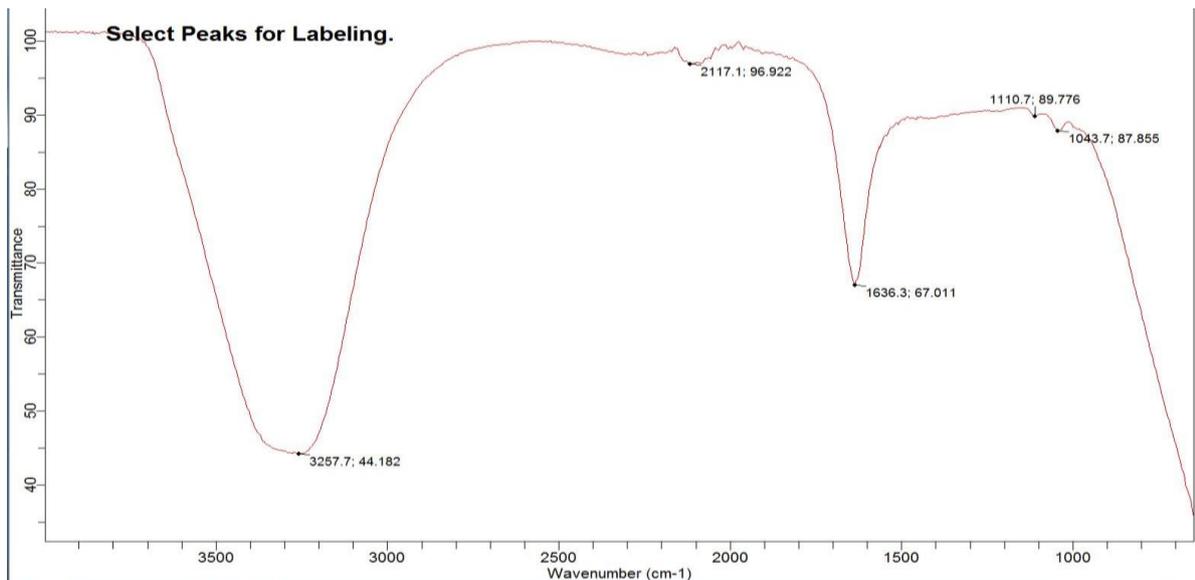


Figure 3.30: Spectre ATR du mélange réactionnel une réaction à 60°C pendant 3h

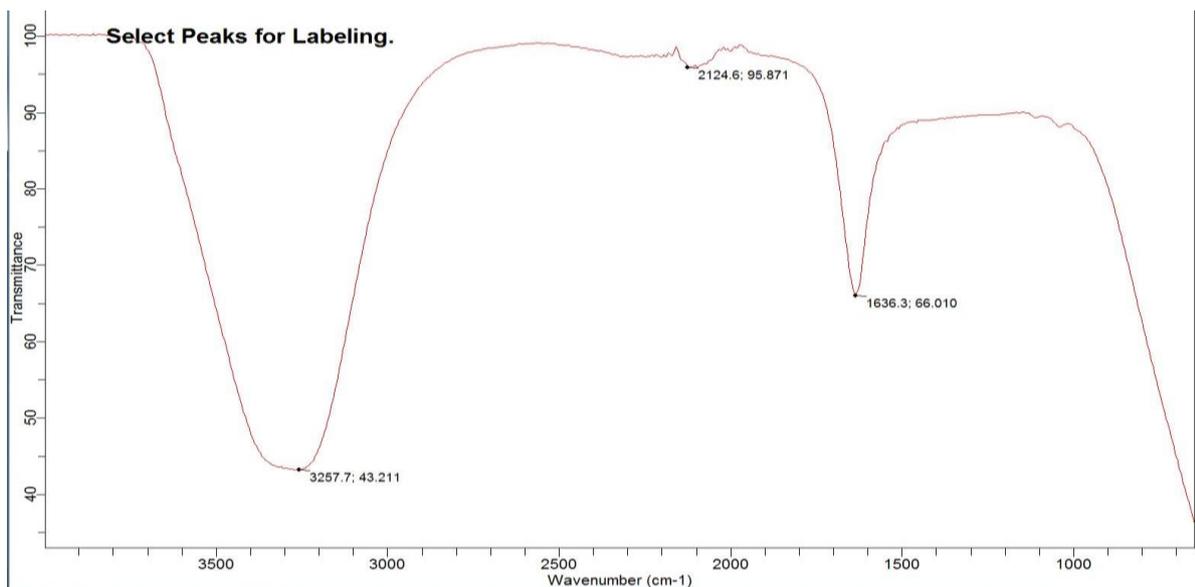


Figure 3.31: Spectre ATR du mélange réactionnel une réaction à 25°C pendant 2h

En comparant les spectres ATR avant et après réaction à 25°C pendant 2h (figure 3.31) on note seulement la présence des trois pics du mélange réactionnel et l'absence d'autres pics ce qui indique que l'oxydation du glycérol n'a pas eu lieu.

En comparant les spectres ATR avant et après réaction à 25°C pendant 3h (figure 3.32) on remarque deux nouveaux pics aux environs de 1110 et 1043 cm^{-1} qui confirme que l'oxydation du glycérol a eu lieu, on remarque aussi l'absence des pics moins intenses qui sont

apparaît durant la réaction à température élevée et la présence des trois pics du mélange réactionnel initial.

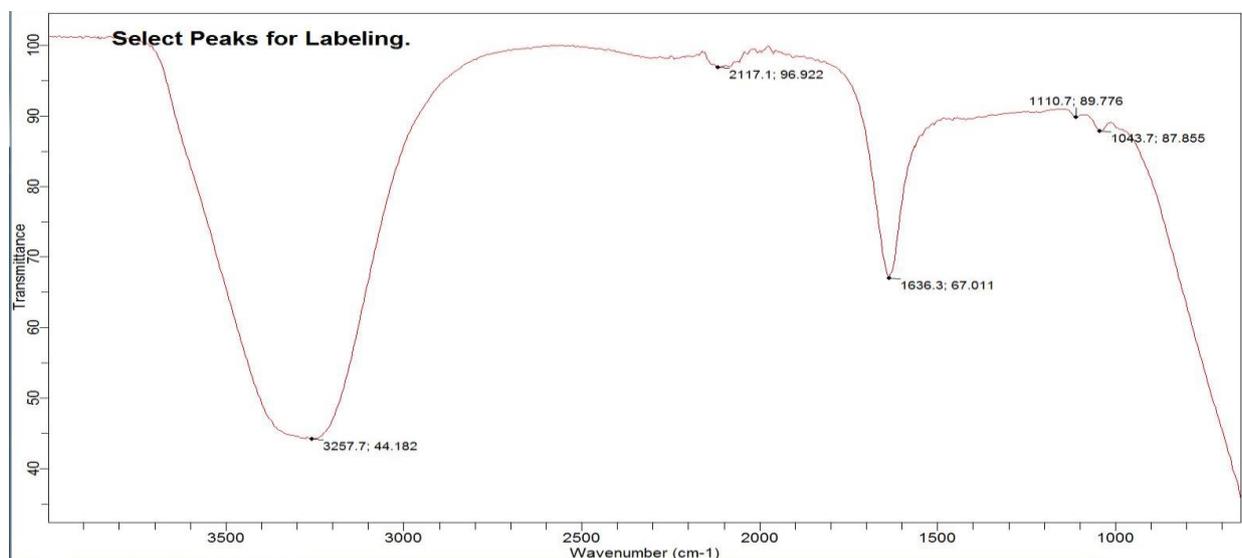


Figure 3.32: Spectre ATR du mélange réactionnel une réaction à 25°C pendant 3h

CONCLUSION

L'intérêt principal de notre travail est la préparation des électro-catalyseurs d'oxyde de cuivre Cu_2O par électrodéposition et CuO par traitement thermique sur des substrats de cuivre afin de les utiliser dans l'électro-oxydation du glycérol, ou nous nous sommes intéressés par :

- Etudier les différents bains et substrats de préparation de ce catalyseur pour obtenir les meilleurs dépôts.
- Faire la caractérisation morphologique des catalyseurs obtenus en utilisant la AFM et la DRX.
- Etudier la possibilité de transformer le Cu_2O en CuO par traitement thermique, afin d'éviter la dégradation de la couche déposée, et l'utiliser dans l'électro-oxydation du glycérol.
- Lancer la réaction d'électro-oxydation du glycérol en utilisant l'électro-catalyseur obtenu et analyser les produits de cette réaction par ATR.
- Etudier les changements morphologiques des électro-catalyseurs par AFM et DRX.

Les résultats obtenus après les différentes analyses et caractérisations nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le meilleur bain et les conditions de dépôt pour avoir un dépôt homogène de notre électro-catalyseur sont : 0.4M de CuSO_4 , 3M d'acide lactique à $\text{pH}=9$ et $T=60^\circ\text{C}$.
- La AFM et la DRX nous a permis de voir la structure hétérogène et cristalline de notre catalyseur.
- La difficulté d'obtenir une couche adhérente de CuO après plusieurs traitements thermiques pour différentes conditions de températures et temps.
- On a pu réaliser notre réaction d'électro-oxydation en utilisant notre catalyseur de Cu_2O et identifier par l'apparition des nouveaux pics en analyses ATR.
- On a observé un changement morphologique d'électro-catalyseur déposé en utilisant la AFM et la DRX.

Ces résultats obtenus nous laissent à réfléchir la possibilité de la poursuite de ce travail en utilisant des nombreux catalyseurs à base d'oxydes dans l'électro-oxydation du glycérol en observant les différents choix disponibles comme les oxydes de nickel et les oxydes mixtes suite au cout abordable de ces catalyseurs en les comparant aux autres catalyseurs comme le platine, le palladium et l'or.

Annexe

1. Méthodes électrochimiques utilisées

- **Potentiel en circuit ouvert**

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel libre.

Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence.

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation, et renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons.

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. Dans le cas des métaux revêtus, la surface du métal exposée à l'électrolyte est en fonction avec la perméabilité et à l'intégrité du film à l'eau et aux ions

- **Voltampérométrie cyclique**

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

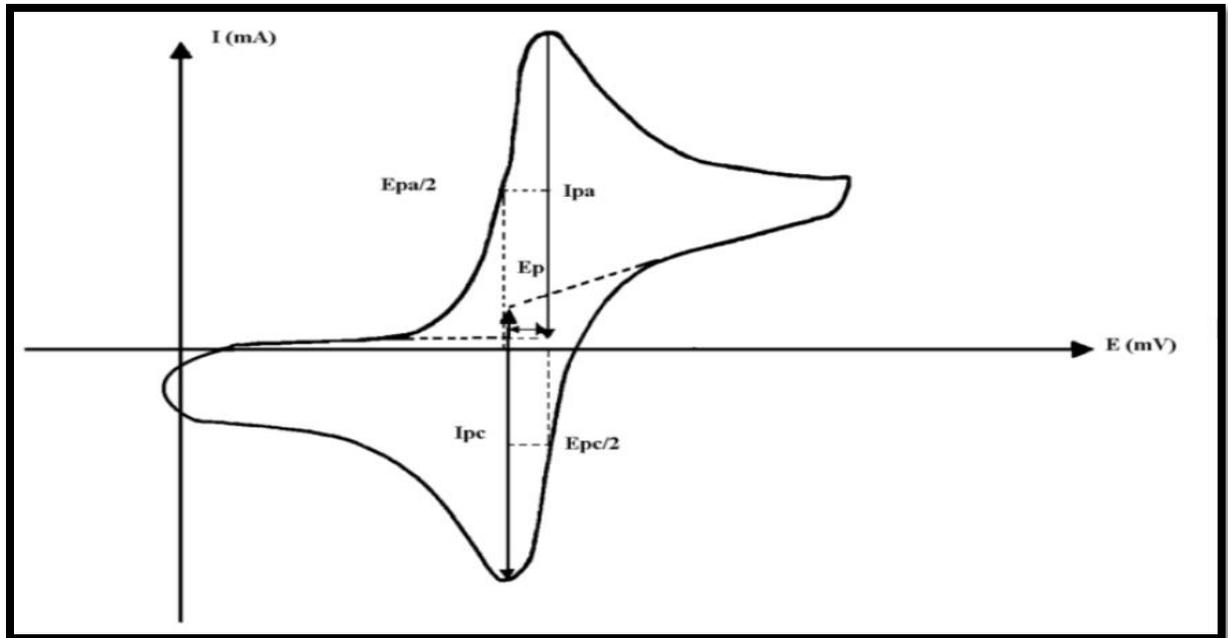


Figure 1: l'allure générale de la courbe voltampérométrie cyclique.

Cette courbe est identifiée par:

- I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique
- E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques
- E_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

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

Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif [67].

- **Chronoampérométrie**

Cette méthode consiste en la mesure de l'évolution du courant traversant le système en fonction du temps de dépôt lorsqu'une différence de potentiel (ddp) est appliquée aux bornes d'un système électrochimique. Cette méthode est aussi appelée méthode potentiostatique.

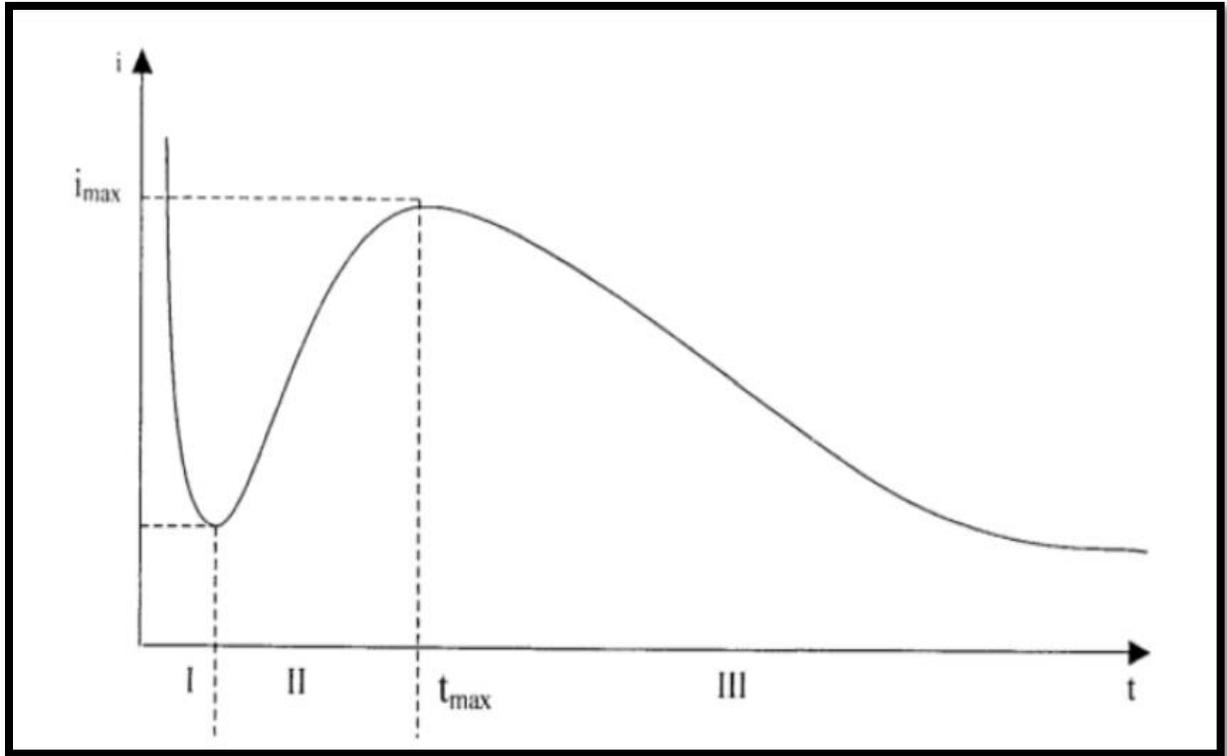


Figure 2: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination Tridimensionnelle (courbe chronoampérométrique)

Le schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

- 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 [68].

2. Caractérisation morphologique et structural

- **Microscopie optique**

La microscopie optique permet de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux, dont la résolution est trop faible.

- **Microscopie à force atomique (AFM)**

- **Principe**

Le principe de la microscopie à force atomique trouve ses racines dans le travail de Tabor et all. [69-70]. Les interactions instantanées entre les dipôles électrostatiques des atomes et des molécules sont à l'origine des forces de Van der Waals. En effet, les fluctuations de densité électronique se manifestent généralement par la création de dipôles instantanés aboutissant à l'existence de ces forces. La détection des forces inter-atomiques peut s'effectuer dans deux modes différents : un mode attractif correspondant à des distances relativement grandes (de quelques nanomètres à quelques dixièmes de nanomètres) et un mode répulsif dans le cas où les distances sont inférieures à la distance d'équilibre. Des mesures de forces d'interaction entre surfaces [71] ou entre une sphère et une surface [72] ont été réalisées bien avant l'invention du microscope à force atomique. Ce dernier a permis d'augmenter la précision sur ces mesures tout en ayant un caractère local conduisant à une étude microscopique à très haute résolution. Le principe d'un AFM consiste à balayer la surface de l'objet par un atome unique et détecter l'effet de l'interaction de cet atome avec la surface en terme de force. Ceci est, pour l'instant, impossible à réaliser expérimentalement du fait de la difficulté de manipuler un atome isolé.

- **Fonctionnement de l'AFM**

Comme pour tous les microscopes à sonde locale, l'élément essentiel de l'AFM est la pointe. Cette dernière doit être particulièrement fine et sa composition chimique doit lui conférer des propriétés de dureté évidentes. La pointe est montée sur un microlevier qui doit remplir des conditions encore plus drastiques. En effet, il doit avoir à la fois une grande fréquence de résonance et une faible raideur. Binnig et all. [73] ont été les premiers à avoir l'idée d'intégrer la pointe sur l'extrémité libre d'un microlevier. Comme pour toutes les autres microscopies en champ proche, l'AFM admet deux modes de détection:

- Détection à pression variable où la pointe, en contact avec l'objet, va suivre les aspérités de l'objet en faisant fléchir le microlevier. La position verticale de ce dernier va constituer le signal utile.
- Détection à pression constante où la position du levier est asservie, par voie électronique, sur une valeur de référence correspondant généralement à une faible pression de la pointe sur l'objet. La figure 1.19 décrit le fonctionnement d'un AFM commercial. L'échantillon est porté par un ensemble de translateurs piézo-électriques. Le microlevier est placé au

voisinage de l'objet de telle sorte que la pointe soit en contact avec la surface (mode de contact) ou à quelques Angströms de cette dernière (mode attractif). Le balayage, à la différence de la plupart des microscopes optiques en champ proche, consiste à déplacer l'objet et non la sonde. Ceci est dû au fait que la position du microlevier doit être fixe par rapport au détecteur.

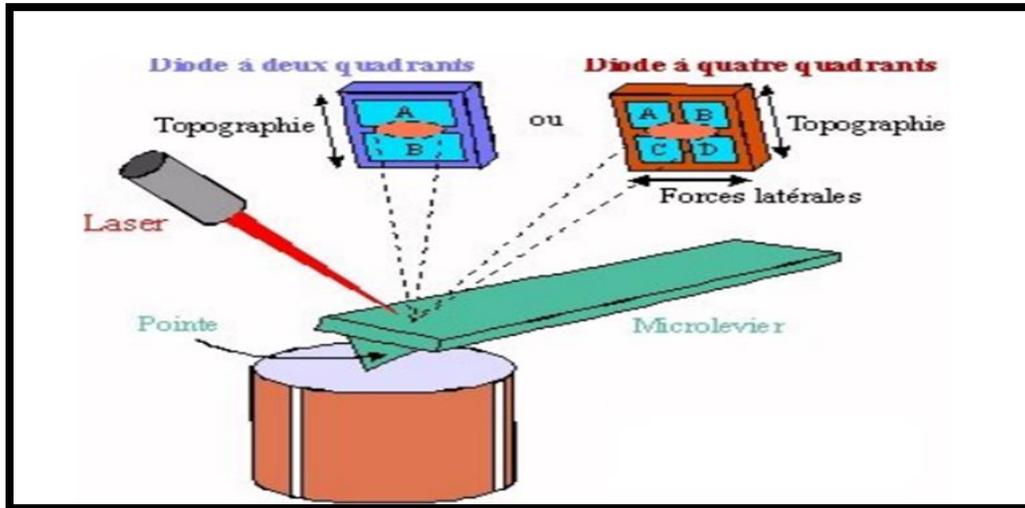


Figure 3: Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM)

Le balayage est piloté par un micro-ordinateur. Le détecteur, quant à lui, est une photodiode à quatre quadrants (pour la détection des déplacements latéraux et transversaux du microlevier) ou à deux quadrants (détection des déplacements transversaux seulement). Un troisième mode de fonctionnement de l'AFM est appelé mode résonnant [74]. Ce dernier mode consiste à faire vibrer dans un plan vertical, l'ensemble pointe et microlevier, avec une faible amplitude en régime répulsif et une grande amplitude en régime attractif.

- **Diffraction des rayons x (DRX)**

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer le mode d'arrangement des atomes dans différentes structures cristallines ainsi que la taille des cristallites. À l'état solide, les atomes peuvent s'organiser en plans réticulaires avec une certaine distance entre eux. Ces plans sont généralement caractérisés par trois nombres appelés indices de Miller notés

(hkl). Lorsque l'arrangement atomique est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde, il va réémettre des photons avec la même longueur d'onde. Si le faisceau incident fait avec le plan réticulaire un angle noté θ , la mesure des photons diffractés se fait à un angle 2θ (Fig. 1.20) La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée de façon concomitante par W.L. Bragg et G. Wulff qui ont comprimé leurs découvertes dans la relation suivante:

où d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire des plans (hkl), θ l'angle entre le faisceau de rayons X incident et la normale des plans (hkl), n le nombre entier appelé ordre de la réflexion et, λ la longueur d'onde des rayons X incidents

Le résultat d'une analyse DRX est illustré dans un diffractogramme qui est la représentation bidimensionnelle des intensités des pics de diffraction en fonction des angles 2θ . Chaque plan réticulaire pour lequel le phénomène de diffraction a lieu est représenté par un pic de diffraction sur le diffractogramme.

Chaque pic est défini par les indices de Miller du plan correspondant. Les diffractogrammes enregistrés peuvent être comparés avec les données du Joint Committee on Powder Diffraction Standards of the International Centre for Diffraction Data (JCPDSICDD). Dans cette base de données internationale, à chaque structure cristalline d'un composé chimique donné correspond une fiche avec tous les plans réticulaires (hkl) et leurs positions (2θ).

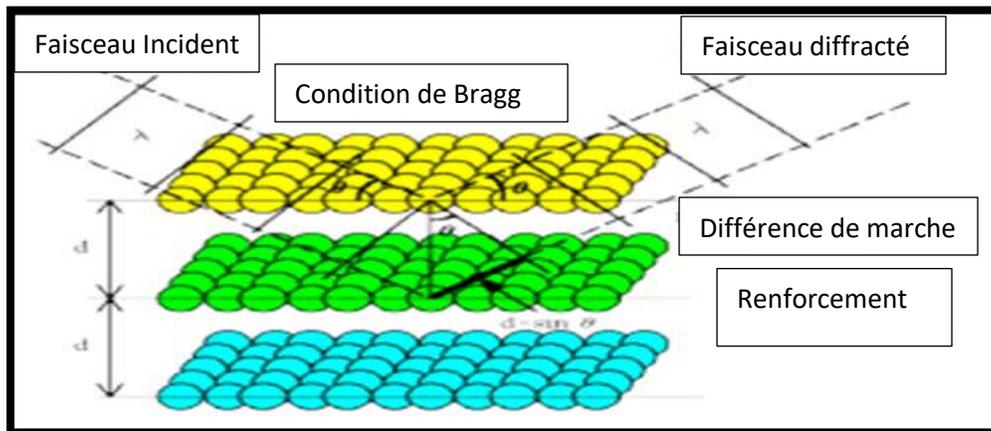


Figure 4: Illustration de la loi de Bragg

- **principe de la réflectance totale atténuée ATR**

La réflectance totale atténuée (Attenuated Total Reflectance) est une technique en spectroscopie infrarouge, ou plus précisément spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon.

Références bibliographiques

- [1] M. A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin and G. J. Suppes, *Applied Catalysis A: General*, 2005, 281, 225–231.
- [2] J.-M. Clacens, Y. Pouilloux and J. Barrault, *Applied Catalysis A: General*, 2002, 227, 181–190.
- [3] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski and F. Lindner, *Green Chem.*, 2008, 10, 13–30.
- [4] F. Jérôme, G. Kharchafi, I. Adam and J. Barrault, *Green Chemistry*, 2004, 6, 72–74.
- [5] M. Roice, K. P. Subhashchandran, A. V. Gean, J. Franklin and V. N. Rajasekharan Pillai, *Polymer*, 2003, 44, 911–922.
- [6] G. Kharchafi, F. Jérôme, I. Adam, Y. Pouilloux and J. Barrault, *New J. Chem.*, 2005, 29, 928–934.
- [7] M. J. Climent, A. Corma and A. Velty, *Applied Catalysis A: General*, 2004, 263, 155–161.
- [8] P. Gallezot, *Catalysis Today*, 1997, 37, 405–418.
- [9] Pagliaro, Mario; Rossi, Michele, in *The Future of Glycerol*, 2008, pp. 1–17.
- [10] C. S. Callam, S. J. Singer, T. L. Lowary and C. M. Hadad, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 11743–11754
- [11] A. U. Israel, I. B. Obot and J. E. Asuquo, *Recovery of Glycerol from Spent Soap LyeBy - Product of Soap Manufacture*, 2008, (accessed November 22, 2017).
- [12] Jacky VANDEPUTTE. Le glycerol, « building blocks » majeur de la bioraffinerie oleagineuse. janvier-fevrier 2012
- [13] D. Baldwin, « 2018 Glycerine structural shift », *Vantage Oleochemicals, ICIS Pan American Conference*, octobre 2018.
- [14] Q. T. Pham, T. Y. Lam, N. K. Richardson, P. Chandar, A. Lips, *Non-sticky cosmetic moisturizer for skin and hair ; US Patent (2006) 6,991,799*, (accessed December 27, 2017).
- [15] S. M. Lakshminarayan, V. Rathinam and L. KrishnaRau, *J. Sci. Food Agric.*, 2006, 86, 706–712.
- [16] H. Ibrahim, M. Bayssas, H. Pourrat, C. Deuschel, *Pharmaceutically stable oxaliplatinum preparation for parental administration ; US Patent (2006) 7,070,796*, (accessed December 27, 2017).
- [17] W. S. V. Kwan, D. A. Godbout, *Water-based, resin-free and solvent-free eradicable ball-pen inks, US Patent January 16, (2007) 7,163,575*, (accessed December 27, 2017).

- [18] R. E. W. S, T. E, P. Jj, B. T and S. Mk, Beiträge zur Tabakforschung International, 2014, 24, 117–138.
- [19] C. Vieville, J. W. Yoo, S. Pelet and Z. Mouloungui, Catalysis Letters, 1998, 56, 245–247.
- [20] Dubois; Jean-Luc (Millery, FR), Duquenne; Christophe (Zickau, DE), Holderich; Wolfgang (Frankenthal, DE), Process for dehydrating glycerol to acrolein, September 04, 2008.
- [21] F. C. Wang and A. G. Marangoni, Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 483, 394–403.
- [22] Y. Gu, A. Azzouzi, Y. Pouilloux, F. Jérôme and J. Barrault, Green Chem., 2008, 10, 164–167.
- [23] M. Sutter, E. D. Silva, N. Duguet, Y. Raoul, E. Métay and M. Lemaire, Chem. Rev., 2015, 115, 8609–8651
- [24] A. T. Fojo, P. M. Reuben, P. L. Whitney and W. M. Awad, Archives of Biochemistry and Biophysics, 1985, 240, 43–50.
- [25] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, G. A. Attard and G. J. Hutchings, Topics in Catalysis, 2004, 27, 131–136.
- [26] 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.
- [27]] 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.
- [28] 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.
- [29] Cognet, p; Lucchese, y ; Fabre, p ; Reynes, o ; " Mise au point d'un procédé électrochimique de valorisation du glycérol " ; Rapport final-projet plus glyvalelec.
- [30]. [Anna Zalineeva, Stève Baranton, Christophe Coutanceau, Flow do Bi-modified palladium nano particles work towards glycerol electrooxidation An in situ FTIR study.Electrochimica Acta 176 (2015) 705-717J.
- [31] Rahim, s, a ,n ,m; Lee, c, s; Abnisa, f; Aroua, m ,k ;Wan Daud, a,w; Cognet, p; Pérès, y; "A review of recent developments on kinetics parameters for glycerol electrochemical conversion — A by-product of biodiesel"; Science of the Total Environmen;vol.705, (Februar-y2020), p. 135-137.
- [32] A. B. F. Moreira, A. M. Bruno, M. M. V. M. Souza and R. L. Manfro, Fuel Processing Technology, 2016, 144, 170–180.

- [33] H. Yin, C. Zhang, H. Yin, D. Gao, L. Shen and A. Wang, *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288, 332–343.
- [34] H. Yin, H. Yin, A. Wang and L. Shen, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 57, 226–235.
- [35] J. Huang and J. Chen, *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33, 790–796
- [36] J. Feng, H. Fu, J. Wang, R. Li, H. Chen and X. Li, *Catalysis Communications*, 2008, 9, 1458–1464. 44 R. C. Koffi, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Léger and C. Lamy, *Electrochimica Acta*, 2005, 50, 4117–4127.
- [37]: M. Bao, D. Wang, S. Liu, L. Kuang, J. Sun, F. Wang, Y. Wen «Electrodeposition and electrocatalytic activity of Cu₂O film on stainless steel substrate» *Applied Surface Science* 258 (2012) 8008–8014
- [38]: M. Paunovic, M. Schlesinger, « *Fundamentals of Electrochemical Deposition* ». Wiley editions, USA, 199
- [39] : J. Amblard, « *Electrocristallisation : Aspects fondamentaux* » *Techniques de l'ingénieur*, D906, 1976.
- [40] : T. Watanabe, « *Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure*», Elsevier (2004) 697.
- [41]: André DARCHEN « *Électrochimie appliquée : Caractérisations des systèmes électrochimiques* » *Techniques de l'ingénieur*, K800, 2010
- [42]: Joseph Second Borelli « *Essais sur le cuivre* » Editeur Soffietti 1813, France, 2011
- [43]: André Cros, Gilbert Arribet « *initiation à la chimie moderne* » édition Belin, France, 1971
- [44]: P. Blazy, E. Jdid « *Hydrométallurgie du cuivre* » *technique de l'ingénieur*, M2242, 2002
- [45]: A. Thobor, J.F. Pierson, « *Properties and air annealing of paramelaconite thin films*» *Materials Letters.*, 5722-23 (2003) 3676-3680
- [46]: P A Korzhavyi, B Johansson « *Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation* » *Technical Report SKB TR-11-08*, Institute royale de technologie de suède, 201

- [47]: Audrey Chapelle « Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂ » Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, France, 2012
- [50] J. Amblard, Electrocrystallisation -Aspects fondamentaux-, Techniques de l'Ingénieur D906 (1976).
- [51] N. Kanani, Electroplating – Basic Principles, Processes and Practice, Elsevier (2004) p 353.
- [52] D. Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille Réd-Ox, De Boeck, (2007) p50.
- [53] H. Siringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, Science 280 (1998) 1741-1744.
- [54] V. Shrotriya, J. Ouyang, R.J. Tseng, G. Li, Y. Yang, Chemical Physics Letters 411 (2005) 138-143.
- [55] T.D. Golden, Chemistry of Materials, 8 (1996) 2499.
- [56] V. Avrutin, N. Izyumskaya, H. Morkoç, Superlattices Microstruct., 49 (2011) 337.
- [57] L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Tao, Thin Solid Films, 515 (2007) 3090.
- [58] A.E. Rakhshani, A.A. Al-Jassar, J. Varghese, Thin Solid Films, 148 (1987) 191.
- [59] L. Wang, M. Tao, Electrochem. Solid-State Lett, 10 (2007) H248.
- [60] H. Natter, R. Hempelmann, Electrochim. Acta, 49 (2003) 51.
- [61] S.M. Shahrestani, Thèse de Doctorat, Université de Montréal Québec, Canada. (2013).
- [62] Y. Tang, Z. Chen, Z. Jia, L. Zhang, J. Li, Mater. Lett., 59 (2005) 434.
- [63] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, Appl. Surf. Sci., 258 (2012) 3232.
- [64] X. Jiang, M. Zhang, S. Shi, G. He, X. Song, Z. Sun, Nanoscale. Res. Lett., 9 (2014)219.
- [65] Y. Zhou, Y.A Switzer, Scripta Mater., 38 (1998) 1731.
- [66] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, S. Rajendran, M. Jayachandran, M. J. Chockalingam, J. Cryst. Growth, 216 (2000) 304.
- [67] R. ASSELI, mémoire de magister, Université Ferhat ABBAS- Setif1 (2014).
- [68] H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. *Electrochem.* 59(1955)494
- [69] D. Tabor, R.H. S. Winterton, Proc. Roy. Soc. A 312 (1969) 451.
- [70] J. N. Israelachvili, D. Tabor, Progress in Surface and Membrane Science 7 (1973) 1.
- [71] J. N. Israelachvili, D. Tabor, Proc. Roy. Soc. A 331 (1972)19.
- [72] A. Tonck, J. M. Georges, J. L. Loubet, Colloid and Interface. Sci. 126 (1988) 1.

- [73] G. Binnig, C. Quate, G. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.
- [74] Q. Zong, D. Innis, K. Kjoller, V. B. Elings, Surf. Sci. Lett. 290 (1993) L688.
- [75] S. Laidoudi, thèse de Doctorat, Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu_2O), 2016
- [76] 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/ Cu_2O foams for efficient glycerol electro-oxidation.10.1002/celec.201902166.
- [77]. P.Grange, H. Charcosset et Y. Trambouze. Journal of thermal analysis. Etude de l'incorporation de l'oxyde de cuivre dans le reseau de l'oxyde de nickel par traitement thermique. Volume 1, pages311–317 (1969)
- [78] Amandine Calmet, Analyse du comportement électrochimique de matériaux d'électrodes biocompatibles, utilisables comme électrodes dans un dispositif de diagnostic médical non invasif,2015.
- [79] J. O'M. Bockris, S.U.M. Khan, "Surface Electrochemistry", Plenum Press, New York (1993) 833.
- [80] T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, J. Mater. Sci. Lett., 17 (1998) 603.
- [81] J.T. Matsushima, L.C.D. Santos, A. B. Couto, M. R. Baldan, N. G. Ferreira, J. Electrochem. Soc., 159 (2012) D246.
- [82] S. Bijani, L. Martínez, M. Gabás, E. A. Dalchiele, J. R. Ramos-Barrado, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 19482.
- [83] A.L. Daltin, F. Bohr, J.P. Chopart, Electrochim. Acta, 54 (2009) 5813.