

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 Chimique**

Intitulé du Mémoire

**Application de la Technique de la Spectroscopie d'Impédance**

**Electrochimique à l'Etude de l'Interface  $\text{Cu}_2\text{O}$ /Electrolyte**

Présenté par :

Machele Albino

Encadré par :

KHELIFA Abdellah, Prof.

## RÉSUMÉ

L'oxyde cuivreux est un matériau semiconducteur prometteur pour le traitement photocatalytique des polluants organiques notamment émergents. Utilisé sous forme de couche mince sur substrat métallique, son efficacité dépendra de la qualité de la structure et la morphologie de cette dernière, et ainsi de la maîtrise de la technique de dépôt.

Dans la présente étude nous nous intéressons à l'évaluation de la tenue et la stabilité chimique de ses couches dans les conditions des effluents à traiter auxquels elles sont prédestinées. Pour se faire nous avons mis en œuvre les techniques électrochimiques en particulier la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique, puissant outils de caractérisation, pour évaluer la stabilité de ces couches dans des milieux peu acides ou proches de la neutralité. Les résultats obtenus par les différentes techniques indiquent qu'elles sont assez stables avec des courants de dissolution qui ne dépassent guère les  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et des cinétiques très lentes, dans le milieu d'étude  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 aéré, à des pH 8, 6 et 4 respectivement.

**Mot clés :** Dépôt en couches minces,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , semiconducteur, stabilité chimique, technique potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique.

## ABSTRACT

Cuprous oxide is a promising semiconductor material for the photocatalytic treatment of emerging organic pollutants. Used in the form of a thin layer on a metal substrate, its effectiveness will depend on the quality of the structure, and the morphology of the latter, and thus on the mastery of their deposition technique.

In the present study we are interested in the evaluation of the behavior, and the chemical stability of its layers, under the conditions of the effluents to be treated, for which they are predestined. To do so, we have implemented electrochemical techniques, in particular electrochemical impedance spectroscopy technique, powerful characterization tool, to assess the stability of these layers in low acidity or close to neutrality environments. The results obtained by the various techniques indicate that they are fairly stable with dissolution currents which do not exceed  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , and very slow kinetics, in the 0.1  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , aerated environment (presence of oxygen), at pH 8, 6 and 4 respectively.

**Keywords:** Thin film deposition, cuprous oxide,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , semiconductor, chemical stability, potentiodynamic technique, electrochemical impedance spectroscopy.

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Electrochimie-matériaux, au département de génie des procédés, université de Blida 1. Par la présente, je tiens à remercier très sincèrement tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à ma formation d'ingénieur et à la bonne réalisation de cette étude, en dépit des conditions difficiles imposées par la situation du Covid 19.

Ma gratitude va en particulier à Mr KHELIFA A., mon directeur de Project qui malgré ses multiples occupations, a porté un grand intérêt à la réalisation de cette étude, aussi à Mr AOUDJ S., Mlle BELGUENDOZ S., et à Mme KOUACHE A., pour l'aide apportée au cours de ce projet.

## **DÉDICACES**

À ma famille

## TABLE DES MATIERES

Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I</b> .....	4
<b>Généralités sur les processus Electrochimiques</b> .....	4
I.1 Systèmes électrochimiques.....	5
I.2 Notion d'électrode et de potentiel d'électrode .....	5
I.3 Notion de couple et demi-couple redox.....	6
I.4 Anodes et cathodes .....	7
I.5 Processus électrochimiques .....	7
<i>I.5.1 Processus faradiques</i> .....	7
<i>I.5.2 Processus non faradiques</i> .....	8
I.6 Phénomènes de transport de matière à l'électrode .....	9
I.7 Méthodes d'étude des phénomènes faradiques .....	10
<i>I.7.1 Relation vitesse de réaction - courant</i> .....	10
<i>I.7.2 Etude des courbes intensité-potentiel</i> .....	10
I.8 Apparence des courbes intensités–potentiel.....	12
<i>I.8.1 Système rapide et système lent</i> .....	12
<i>I.8.2 Régime de transfert pur (Equation de Butler-Volmer)</i> .....	13
<i>I.8.3 Régime de diffusion pur</i> .....	14
I.9 Conclusion.....	15
<b>Chapitre II</b> .....	16
<b>Spectroscopie d'Impédance Electrochimique</b> .....	16
II.1 Définition et principe .....	18
II.2. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte.....	20
II.3. Représentation graphique de l'impédance .....	24
II.4 Étude du CPE (constant phase element) .....	25

II.4.1	<i>Introduction et définition du CPE</i> .....	25
II.4.2	<i>Phénomènes physiques entraînant l'apparition d'un CPE</i> .....	25
II.5	Modèles de circuits équivalents. ....	25
II.5.1	<i>Impédance équivalente d'éléments en série</i> .....	26
II.5.2	<i>Impédance équivalente d'éléments en parallèle</i> .....	26
II.5.3.	<i>Circuit RC en série</i> .....	27
II.5.4.	<i>Circuit RC parallèle</i> .....	28
II.5.5.	<i>Circuit Rs en série avec RC parallèle</i> .....	28
II.5.6.	<i>Circuit de Randles</i> .....	29
II.5.7.	<i>Impédance de Warburg</i> .....	30
II.5.8.	<i>Etape d'adsorption</i> .....	31
II.6.	Limitations de la spectroscopie d'impédance .....	31
II.7.	Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique .....	32
II.8	Configuration ou Montage expérimental de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	33
II.8.1.	<i>La cellule électrochimique</i> .....	33
II.8.2	<i>Mode potentiostatique ou galvanostatique</i> .....	34
II.8.3	<i>Paramètres ou paramètres FRA</i> .....	35
<b>Chapitre III</b>	.....	37
<b><i>Étude de l'interface semiconducteur(Cu<sub>2</sub>O)/Electrolyte</i></b>	.....	37
III.1.	Introduction.....	38
III.2.	Oxyde de cuivre Cu <sub>2</sub> O .....	38
III.3.	Propriétés structurales .....	38
III.4.	Propriétés électriques .....	39
III.5.	Propriétés optiques.....	39
III.6.	Photoactivité du Cu <sub>2</sub> O .....	40
III.7.	Méthodes de synthèse .....	40

III.7.1. Oxydation.....	41
III.7.2. Electroépôt.....	42
III.7.3. Voie sol-gel .....	43
III.8 Applications de Cu <sub>2</sub> O .....	43
<b>Chapitre IV</b> .....	46
<b>Matériels et Méthodes</b> .....	46
IV.1 Matériel et réactifs utilisés.....	46
IV.2 Electroéposition d'oxyde cuivreux.....	46
IV.2.1 Préparation du substrat pour le dépôt.....	46
IV.2.2 Préparation de la solution. ....	47
IV.2.3 Conditions opératoires.....	47
IV.2.4 Montage d'électroépuration.....	47
IV.3 Tracé des courbes de courant-potentiel et Mesure de l'impédance électrochimique .....	48
<b>Chapitre V</b> .....	52
<b>Résultats et discussion</b> .....	52
IV.1. Considérations théoriques : hypothèses.....	51
IV.2 Aspect pratique .....	53
IV.2.1 Suivi du potentiel de l'OCP .....	53
IV.2.2 Courbe intensité-potentiel.....	54
IV.2.3 Mesures d'impédances .....	55
Conclusion générale.....	59
Références bibliographiques.....	61

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I

<i>Figure I. 1 : Tension interfaciale</i> .....	5
<i>Figure I. 2 : Tension entre deux électrodes</i> .....	6
<i>Figure I. 3 Polarité de l'anode et cathode dans une pile, et dans l'électrolyse</i> .....	7
<i>Figure I. 4 Mode de transport de la matière à l'électrode</i> .....	9
<i>Figure I. 5 Principe électrique d'un montage à trois électrodes</i> .....	11
<i>Figure I. 6 Allure des courbes courant- tension.</i> <i>À gauche pour un couple rapide, à droite pour un couple lent</i> .....	13
<i>Figure I. 7 Allure de la courbe courant potentiel lorsque le contrôle se fait par le transfert électronique pur. Dans ce cas de figure, les concentrations à l'électrode sont toujours proches de celle au sein de la solution.</i> .....	14
<i>Figure I. 8 Allure des courbes courant- tension. À gauche pour un couple rapide, à droite pour un couple lent. Le phénomène limitant est indiqué sur chaque portion de la courbe.</i> .....	15

### CHAPITRE II

<i>Figure II. 1 Schéma d'une fonction de transfert</i> .....	18
<i>Figure II. 2 Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.</i> .....	20
<i>Figure II. 3 Représentation schématique de la double couche électrochimique</i> .....	22
<i>Figure II. 4 Représentation graphique de l'impédance, (a) : représentation de Nyquist des électrochimistes, (b): représentation de Bode</i> .....	24
<i>Figure II. 5 Impédances en série</i> .....	26
<i>Figure II. 6 Impédances en parallèle</i> .....	27
<i>Figure II. 7 Circuit RC en série</i> .....	27
<i>Figure II. 8 Diagramme de Nyquist de l'impédance</i> .....	28
<i>Figure II. 9 Circuit RC parallèle</i> .....	28
<i>Figure II. 10 Circuit <math>R_s</math> en série avec RC parallèle</i> .....	29
<i>Figure II. 11 Impédance d'un circuit <math>R_s</math> en série avec RC parallèle</i> .....	29



<i>Figure II. 13 Représentation d'une impédance de Warburg de diagramme de Nyquist.</i>	30
<i>Figure II. 14 Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent (d'après Li, 1996) .....</i>	31
<i>Figure II. 15 Exemple de différents circuits avec la même impédance à toutes les fréquences .....</i>	32
<i>Figure II. 16 Vue d'ensemble schématique .....</i>	33
<i>Figure II. 17 Vue d'ensemble schématique .....</i>	34
<i>Figure II. 18 Vue d'ensemble schématique .....</i>	34
 <b>CHAPITRE III</b>	
<i>Figure III. 1 Structure cristallographique de Cu<sub>2</sub>O, a) Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, b) Maille élémentaire de Cu<sub>2</sub>O .....</i>	38
<i>Figure III. 2 Mécanisme de croissance de Cu<sub>2</sub>O à partir de cuivre métal.....</i>	41
<i>Figure III. 3 Représentation schématique de la synthèse de nanocoraux de Cu<sub>2</sub>O .....</i>	41
<i>Figure III. 4 Diagramme de Pourbaix du cuivre .....</i>	42
 <b>CHAPITRE IV</b>	
<i>Figure IV. 1 Montage pour l'électrodéposition d'oxyde cuivreux,.....</i>	48
<i>Figure IV. 2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), voltampérométrie, Montage expérimental, Potentiostat/galvanostat type AutoLab 302N .....</i>	49
 <b>CHAPITRE V</b>	
<i>Figure V. 1 Schéma de bandes, de conduction et de valence avec les potentiels de bords de bandes du Cu<sub>2</sub>O calculés selon la méthode de Millikan .....</i>	52
<i>Figure V. 2 Dépôt de Cu<sub>2</sub>O à -04V/ECS, dans CuSO<sub>4</sub>, 0.4M; lactate, 3M; pH9, température 60°C, durée, 45 min.....</i>	53
<i>Figure V. 3 Evolution de l'OCP en fonction du temps pour différents pH.....</i>	54
<i>Figure V. 4 Évolution des courbes de polarisation de l'interface 316L/Cu<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M .....</i>	54
<i>Figure V. 5 Droites de Tafel de l'interface 316L/Cu<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à 25°C pour différents pH. ....</i>	55
<i>Figure V. 6 Diagramme de Nyquist obtenu au potentiel OCP pour l'interface 316L/Cu<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à 25°C pour différents pH. ....</i>	57

Figure V. 7 Diagrammes de Bode obtenu au potentiel OCP pour l'interface 316L/Cu <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M à 25°C pour différents pH. ....	58
Figure V. 8 Circuit électrique équivalent de Randles .....	58

## **LISTE DE TABLEAUX**

### **CHAPITRE II**

*Tableau II. 1 Expression de l'impédance associée aux composants électriques ..... 26*

### **CHAPITRE III**

*Tableau III. 1 Caractéristiques structurales du monoxyde de cuivre..... 39*

### **CHAPITRE V**

*Tableau V. 1 Paramètres cinétiques de Tafel et courant de corrosion à différents pH... 55*

## LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

*AC* : Courant alternatif

$\alpha$  : Coefficient de symétrie de transfert de charge

*CE* : Contre-électrode

*CPE* : Élément en phase constant

*C* : Capacité

$C_{ox}$  et  $C_{red}$  : Concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites (M)

*C* : Concentration molaire (M)

$[red]_{sol}$  : Concentration du réducteur a solution (M)

$[red]_{el}$  : Concentration du réducteur a l'électrode (M)

*Cdl* : Capacité de double couche ( $\mu F/cm^2$ )

*D* : Diamètre (cm)

*DC* : Courant direct

$D_{red}$  : Coefficient de diffusion de la forme réduite

*e* : Epaisseur (cm)

$\epsilon_0$  : Permittivité diélectrique du vide

$\epsilon$  : Permittivité relative du diélectrique

$E_g$  : Bande interdite (eV)

$E(\omega)$  : Perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$

$E^0$  : Potentiel standard apparent (thermodynamique)

$E_{nerst}$  : Potentiel d'équilibre (mV)

$\epsilon$  : Constante diélectrique

*f* : Fréquence (Hz)

*FRA* : Analyseur de réponse en fréquence

*F* : Constante de Faraday (96485 C/mol),

$I(\omega)$  : La réponse en courant

$I_f$  : Courant faradique

$I_{lim}$ : intensité limite

$I_{cor}$  : Densité de courant de corrosion ( $\mu A.cm^{-2}$ )

$j$ : Densité du courant ( $mA.cm^{-2}$ )

$K$  : Constante d'équilibre

$L$ : Inductance

$n$  : Nombre d'électron,

$R_d$ : Résistance de diffusion

$R_p$  : Résistance de polarisation

$R$  : Résistance ( $\Omega$ )

$RE$  : Électrode de référence

$R_{tc}$  : Résistance de transfert de charge ( $\Omega cm^2$ )

$R$  : Constante des gaz parfaits (8,31 J / K mol),

$R_s$ : Résistance de la solution ( $\Omega cm^2$ )

$S$  : Surface de l'électrode ( $cm^2$ )

$SIE$ : Spectroscopie d'impédance électrochimique

$T$  : température ( $^{\circ}C$ )

$V_{corr}$  : vitesse de corrosion (mm/an)

$WE$  : Électrode du travail

$\omega$ : Pulsation (Rad/s)

$Z_{im}$  : Partie imaginaire de l'impédance ( $\Omega cm^2$ )

$Z_j$  : partie réel de l'impédance ( $\Omega cm^2$ )

$Z_w$ : Impédance de Warburg ( $\Omega cm^2$ )

$Z_{Re(\omega)}$  : Impédance de l'électrolyte ( $\Omega cm^2$ )

$|Z|$  : Module de l'impédance ( $\Omega cm^2$ )

$Z_C(\omega)$  : L'impédance d'un condensateur de capacité  $C$  ( $\Omega cm^2$ )

$Z_{Rtc}(\omega)$  : Impédance du Transfert de charge ( $\Omega\text{cm}^2$ )

ddp : différence du potentiel ( $mV$ )

$d\xi$  : Avancement de la réaction

$\eta$  : Surtension ( mV)

$\Phi$  : Déphasage.

$\delta_n$  : l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst.

$\Delta\phi_{m/s}$  : ddp de l'interface électrode / solution( $mV$ )

$\Delta\phi_m$  : Potentiel absolu d'électrode ( $mV$ )

$\Delta\phi_s$  : Potentiel absolu de la solution ( $mV$ )

## *Introduction général*

## Introduction générale

Les phénomènes interfaciaux solide/liquide prennent de plus en plus de l'importance ; ils sont à la base de nombreux processus de caractérisation et d'applications environnementales et/ou énergétiques (stockage de l'énergie, piles à combustible, production de l'hydrogène, traitement des eaux, électrocatalyse, photocatalyse, corrosion, dépôt de couches minces, etc.). De nos jours la caractérisation de l'interface électrode/électrolyte est essentielle, elle permet de prédire le comportement d'une électrode en contact d'un milieu donné.

De nombreuses techniques électrochimiques classiques sont appliquées à l'étude de l'interface électrolyte /électrode, néanmoins, par leur caractère stationnaire (indépendantes du temps ou de la fréquence) en particulier, leur domaine d'exploration ou d'étude reste assez limité (technique potentiostatique, potentiodynamique, etc.). La recherche de techniques plus performantes, plus sensibles et plus fiables a conduit à la mise au point de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) qui a connu une grande popularité, ces dernières années, pour contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques et électroniques fondamentaux de transfert d'électrons aux surfaces.

La SIE est devenue un outil analytique courante dans la recherche et le développement de matériaux, car elle implique une mesure électrique relativement simple qui peut être facilement automatisée et dont les résultats peuvent souvent être corrélés avec de nombreuses variables de matériaux et de phénomènes complexes: transport de masse, taux de réactions électrochimiques et/ou chimiques, corrosion, propriétés diélectriques, défauts de microstructure et influences de la composition sur la conductance des solides.

Par ailleurs, l'emploi des semiconducteurs dans les opérations de traitement des eaux pour contrer, en particulier, la pollution organique par le phénomène de photocatalyse est une technique d'actualité et en plein essor notamment dans le cas des polluants émergents récalcitrants. Néanmoins, toutes les études se focalisent sur l'action de dégradation du polluant et très peu de travaux s'intéressaient à l'évolution temporelle du matériau dans la solution ou l'effluent et surtout à l'évolution de l'interface semiconducteur/solution, surtout pendant le cyclage en fonctionnement discontinu.



Les résultats obtenus, au sein de notre laboratoire, quant à la dégradation de colorants par photocatalyse à la surface de l'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) étaient très prometteurs. Le matériau  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un semiconducteur de type p, de bande interdite 2,1eV, activant dans la lumière visible, électrodéposé sous forme de couche mince de quelques  $\mu\text{m}$ s sur un substrat en acier inoxydable, à partir d'un bain électrolytique.

La présente étude de caractérisation électrochimique fait ainsi suite aux efforts consentis pour valoriser l'emploi de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en photocatalyse sous forme de couches minces supportées sur substrat métallique. Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'examen de l'interface  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M à différents pH, par les méthodes électrochimiques : OCP, polarisation potentiodynamique et impédances électrochimiques (SIE), afin de mettre en évidence le type d'interaction surface/solution et la vitesse de dégradation du matériau dans un tel milieu.

Ce manuscrit comporte deux parties, une première partie théorique composée de trois chapitres et une seconde expérimentale composée de deux chapitres:

Le premier chapitre est consacré à des généralités sur les phénomènes électrochimiques, faradiques et non faradiques, description de l'interface électrode/électrolyte et interprétation de la courbe courant-potentiel.

Le deuxième chapitre décrit les fondements de la technique de spectroscopie d'impédances électrochimiques, et l'analogie entre les phénomènes se déroulant à l'interface et les modèles de circuits électriques.

Le troisième chapitre est dédié au semi-conducteur, oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) : propriétés, méthodes de synthèse et applications.

La partie pratique contient :

Le quatrième chapitre, consacré aux matériels et méthodes : montages et réactifs utilisés, la technique de préparation d'électrode et d'électrodéposition d'oxyde cuivreux. Nous mettons l'accent sur l'importance des conditions expérimentales et l'influence de certains paramètres.

Le cinquième chapitre présente les résultats et discussion de la caractérisation électrochimique de l'interface acier inox/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M à différents pH (OCP, courbes de polarisation potentiodynamique et digrammes de spectroscopie d'impédances électrochimiques)

Une conclusion générale et quelques perspectives sont présentées à la fin de ce mémoire.

## *Partie théorique*

## *Chapitre I*

### *Généralités sur les processus Électrochimiques*

## I.1 Systèmes électrochimiques

Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixtes. Le système électrochimique simple, appelé électrode, est souvent formé d'un conducteur électronique, au contact d'un conducteur ionique.

Le conducteur électronique est souvent appelé électrode. Le transport du courant y est assuré par les électrons.

Le conducteur ionique est appelé électrolyte. Le transport des électrons est assuré par les ions. L'électrode considérée dans la suite du texte est constituée d'un métal au contact d'une solution aqueuse. [1]

## I.2 Notion d'électrode et de potentiel d'électrode

- *Tension absolue d'électrode (ddp interfaciale)*

Il existe entre un métal (M) plongé dans une solution et cette solution une ddp interfaciale égale à la différence des potentiels internes des deux phases (Figure I.1), appelée tension absolue de l'électrode:

$$\Delta\phi_{m/s} = \phi_m - \phi_s \quad (1.1)$$

Cette ddp est localisée à l'interface électrode / solution sur une faible distance qui dépend de la nature des phases en présence: quelques nanomètres par exemple pour un métal au contact d'une solution aqueuse concentrée [2], et n'est pas mesurable [1].

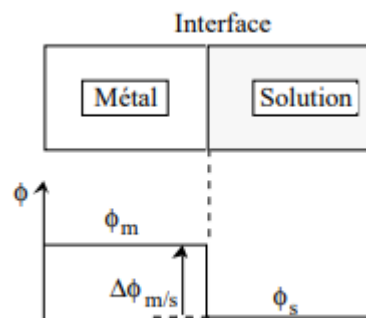


Figure I. 1 : Tension interfaciale

- Tension relative d'électrode (Potentiel d'electrode)

Pour mesurer la tension d'une électrode, il faut introduire dans la solution une sonde de potentiel métallique, mais cette sonde au contact de la solution joue le rôle d'une seconde électrode. On ne peut que mesurer la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques (Figure I.2). Cette ddp est égale à la différence des tensions absolues des deux électrodes lorsque la solution est une phase équipotentielle [2] :

$$\Delta\phi_{m1/m2} = \Delta\phi_{m1} - \Delta\phi_{m2} = (\phi_{m1} - \phi_s) - (\phi_{m2} - \phi_s) = \Delta\phi_{m1/s} - \Delta\phi_{m2/s} \quad (1.2)$$

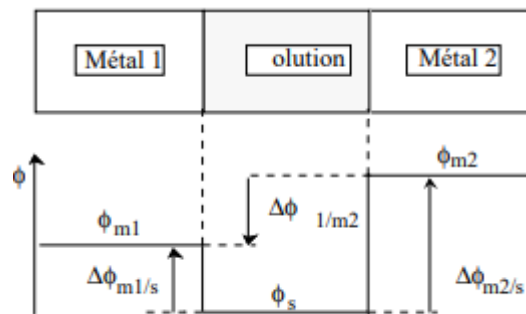


Figure I. 2 : Tension entre deux électrodes

### I.3 Notion de couple et demi-couple redox

L'échange d'électrons implique généralement une variation de la charge et donc indirectement du degré d'oxydation. L'**oxydation** correspond généralement à :

- la perte d'un ou plusieurs électrons;
- l'augmentation du degré d'oxydation au sein de la molécule;
- le gain d'oxygène ou la perte d'hydrogène pour une molécule organique.

Les deux premiers critères sont tout le temps vérifiés même si cela peut être difficile à prouver mais le dernier critère est moins systématique.

La **réduction** est définie par opposition à l'oxydation.

Cela permet ainsi de définir un demi-couple d'oxydo-réduction comme les deux entités obtenues par ajout/perte d'électron. L'oxydant étant l'espèce au plus haut degré d'oxydation et le réducteur celle au plus petit degré d'oxydation. Un couple rédox correspond aux deux espèces, le couple est noté avec l'oxydant à gauche et le réducteur à droite (couples  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ). [3]

La **demi-équation rédox** correspond à une équation de réaction permettant de passer de l'oxydant au réducteur par échange d'électron tout en respectant :

- le principe de conservation de la charge;

— la conservation des éléments. [3]

#### I.4 Anodes et cathodes

À partir du moment où un courant circule à travers le montage, cela indique qu'il y a production d'électrons à une électrode et consommation à l'autre.

— l'**anode** est le siège de l'oxydation;

— la **cathode** est le siège de la réduction.

Il n'y a aucun lien entre la polarité de l'électrode et le fait d'être cathode ou anode. Si le système électrochimique est utilisé en tant que générateur (pile/accumulateur) alors la borne + est la cathode (siège de la réduction) alors que c'est l'anode si le système fonctionne en électrolyse.

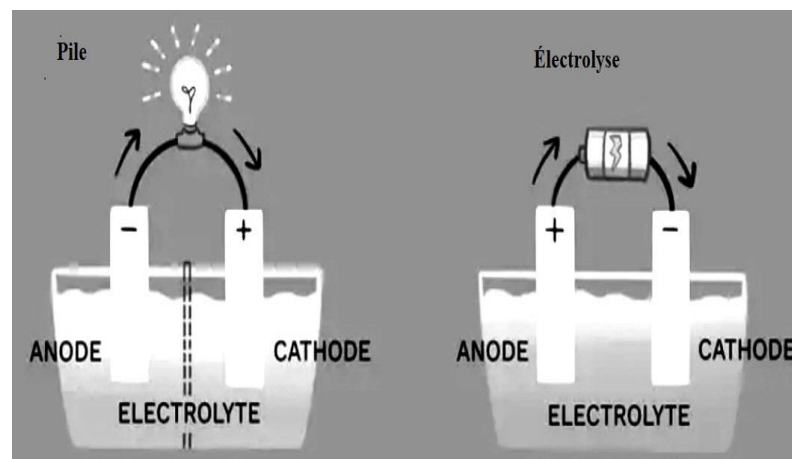


Figure I. 3 Polarité de l'anode et cathode dans une pile, et dans l'électrolyse

#### I.5 Processus électrochimiques

##### I.5.1 Processus faradiques

Un processus faradique est un processus qui fait intervenir un transfert l'électron entre l'électrode et l'espèce réactive: il y a réaction redox. Le transfert de charges est réversible aux électrodes engendrant un changement de l'état d'oxydation ou de la nature chimique. Le courant faradique peut être influencé par la vitesse de transfert de masse de l'espèce électroactive du sein de la solution vers l'électrode, la vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/électrolyte, la vitesse des réactions chimiques qui précèdent ou qui suivent le transfert d'électrons. La vitesse du flux de courant faradique sera déterminée par le processus le plus lent. Il faut également tenir compte de l'intercalation des espèces

de la solution au sein de l'électrode, qui influe sur la vitesse à laquelle la réaction faradique est possible. D'autre part, il est important de considérer les vitesses relatives de ces différents processus par rapport à la vitesse à laquelle le système est perturbé expérimentalement (vitesse de balayage  $d'E = f(t)$ ).

Ainsi, le courant est fonction non seulement du potentiel, mais également du temps. [4]

### *1.5.2 Processus non faradiques*

Les processus faradiques sont toujours associés à des processus non faradiques: soit parce que le système est dans des conditions de potentiel qui ne permettent pas le transfert (instantané) d'électron, soit parce que la cinétique de la réaction est très lente. Ces derniers peuvent causer une grande partie de la surtension (irréversibilité). En absence de processus faradique, on dira que l'électrode est idéalement polarisable.

Le système se comporte alors comme un circuit qui associe un condensateur et une résistance. Si le système étudié ne présentait aucun processus non faradique, il n'y aurait aucune surtension due au phénomène d'interface et on pourrait appeler alors l'électrode idéalement non polarisée. La cinétique serait alors uniquement gouvernée par la réaction redox. [3]

### **Existence d'une double couche électrochimique**

Pour l'électrode métallique, il ne peut y avoir un excès de charge qu'en surface. Cependant, il doit tout de même y avoir neutralité. Ainsi, la différence de potentiel ne sert pas forcément à induire une réaction d'oxydo-réduction mais elle peut aussi entraîner une réorganisation de la charge à l'interface. Il s'agit des processus **non-faradiques**. De plus, ces processus ne nécessitent pas nécessairement le passage d'un courant pour avoir lieu. Le terme de **double couche électrochimique** décrit l'accumulation de charge en surface de l'électrode (couche de l'électrode), compensée par une accumulation d'ions de charge opposée dans la solution (couche en solution). Chaque couche étant chargée différemment, la réunion des deux assure la neutralité du système.

La nature du double couche en solution impacte directement l'évolution du potentiel de l'électrode. Une description précise est alors nécessaire pour avoir accès au potentiel électrochimique et toutes les propriétés qui en découlent à proximité de l'électrode, lieu où le transfert d'électron a lieu.

Dans tous les cas, ces processus non faradiques peuvent être modélisés en électrocinétique par la charge d'un condensateur. Le processus non faradique implique seulement un réarrangement de charge, et non une réaction électrochimique.[3]

## I.6 Phénomènes de transport de matière à l'électrode

### Modes de transport de matière

En plus des modes de transports habituels pour des molécules (diffusion et convection), la présence de la charge implique une troisième force motrice pour le déplacement : la migration.

La diffusion en cas d'inhomogénéité du système. C'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydoréduction des espèces à la surface de l'électrode. Quel que soit le système, la diffusion obéit aux lois de Fick qui lie le flux au Gradient de la concentration.

La migration : Avec l'application d'un champ électrique. Les ions étant des particules chargées, ils sont sensibles aux variations de champ potentiel.

La convection : c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques.

Exemple : l'agitation, la variation de densité, de bullage, etc.

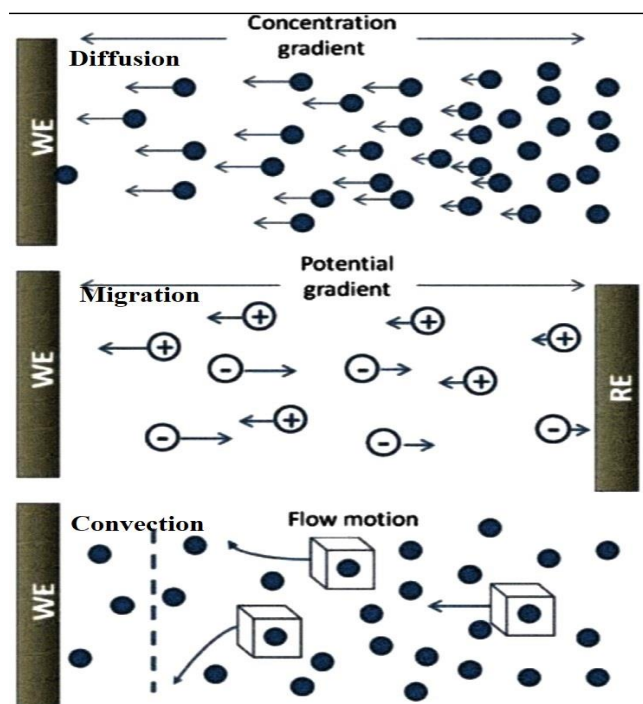


Figure I. 4 Mode de transport de la matière à l'électrode



## I.7 Méthodes d'étude des phénomènes faradiques

### I.7.1 Relation vitesse de réaction - courant

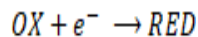
Un des énormes intérêts de l'électrochimie vient de la nature de la particule échangée (réactif de la réaction électrochimique) : l'électron. Il est ainsi possible d'avoir accès de manière très fine à la vitesse d'échange de cette particule au niveau de l'électrode. En l'absence de processus **non faradique**, la mesure du courant permet d'avoir directement accès à la cinétique du transfert d'électron :

$$I = \frac{dq}{dt} \quad (1.3)$$

En pratique, comme le courant est proportionnel à la surface de l'électrode, il est souvent plus pertinent d'utiliser la densité de courant surfacique pour pouvoir comparer des systèmes avec des électrodes de surface différentes :

$$j = \frac{I}{S} \quad (1.4)$$

Soit la réaction électrochimique suivante :



Un avancement infinitésimal de l'équation de la réaction correspond au transport de la quantité d'électricité  $dQ = -n \cdot F \cdot d\xi$  (cette quantité est transférée de l'électrode étudiée vers l'autre électrode du circuit). L'intensité circulant dans le circuit est donnée par la relation :

$$I = -n \cdot F \cdot \frac{d\xi}{dt} = -nFv. \quad (1.5)$$

La vitesse globale  $v$  du processus est égale à la dérivée temporelle de l'avancement. D'où la conclusion suivante :

- L'intensité circulant dans l'électrode, et donc dans le circuit, est proportionnelle à la vitesse du processus électrochimique
- Cette vitesse dépend de la concentration, température, potentiel de l'électrode.

Ce qui permet possible le tracé du  $I = f(E)$ .

### I.7.2 Etude des courbes intensité-potentiel

Les courbes de polarisation  $I = f(E)$  sont donc parfaitement adaptées à l'étude cinétique des phénomènes d'oxydo-réduction en fonction de la tension  $E$  appliquée à l'électrode.

### Montage expérimental à trois électrodes

La réalisation pratique n'est pas aussi triviale qu'il n'y paraît : encore une fois, il ne peut y avoir d'accumulation de charge et oxydation à l'anode sans qu'elles s'accompagnent forcément d'une réduction à la cathode. Il n'est alors pas possible d'utiliser un montage à deux électrodes : une électrode de référence et une électrode de travail. Dans ce cas, l'électrode de référence serait également le siège d'une réaction d'oxydo-réduction et le potentiel ne serait plus égal à celui à l'équilibre. C'est un montage à trois électrodes qui permet de contourner cette difficulté expérimentale.

Une troisième électrode, appelée contre-électrode est utilisée comme simple support pour faire passer le courant sans que son potentiel ne soit directement contrôlé (figure I.5). [3]

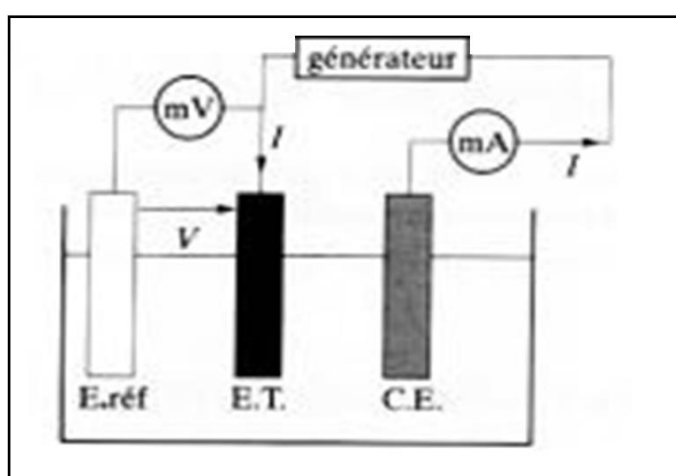


Figure I. 5 Principe électrique d'un montage à trois électrodes.

La mesure du potentiel se fait entre l'électrode de travail et l'électrode de référence tandis que la mesure de courant se fait avec l'électrode de travail et la contre-électrode. En général, l'électrode de travail est une électrode tournante pour pouvoir contrôler le phénomène de diffusion à proximité des électrodes. Comme la grandeur d'intérêt est la vitesse de la réaction électrochimique, le tracé des courbes se fait généralement en présence d'un électrolyte support pour diminuer la résistivité de l'électrolyte et s'affranchir du problème de migration par les ions électro-actifs. [3]

#### L'électrode de travail " WE, working electrode"

C'est l'électrode dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente la surface d'étude dont on veut connaître les caractéristiques ou y effectuer des dépôts.[5]

#### Electrode de référence « RE, reference electrode »

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule électrochimique. Cette électrode possède un potentiel constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. L'électrode de référence est utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail. Une électrode de référence devrait posséder des propriétés électrochimiques constantes aussi longtemps qu'aucun courant ne la traverse. [5]

L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode standard à hydrogène (ESH), C'est cette électrode qui sert de référence « absolue », son potentiel est fixé à 0,0 V quelle que soit la température. Ce type d'électrode de référence n'est pas aisé à utiliser, on lui préfère souvent les électrodes de référence dites secondaires, telles que : l'électrode au calomel saturé (ECS, +0,244 V/ESH à 25°C), l'électrode au sulfate mercurieux (ESM, + 0,651 V/ESH) ou encore l'électrode Ag/AgCl (+0,222 V/ESH). Toutes les électrodes sont à jonction de type fibre, c'est-à-dire que le contact entre la solution et l'électrode se fait par un capillaire très fin. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS)

**Contre électrode** « CE, counter electrode »

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique à travers l'électrode de travail et la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine ou le graphite.

La cellule est faite en un matériau inerte en général il s'agit du plexiglas, Téflon ou verre avec lequel a été fabriquée la cellule que nous avons utilisée. [5]

## I.8 Apparence des courbes intensités–potentiel

### *I.8.1 Système rapide et système lent*

Un **système est dit rapide** lorsqu'un courant d'oxydation ou de réduction important apparaît dès qu'une surtension est appliquée. Un système **est dit lent** lorsque le courant reste très faible pour des grandes surtensions. Si le système est très lent, un seuil de surtension est nécessaire pour déclencher un courant d'oxydation ou de réducteur.

Dans un **système lent**, contrairement aux systèmes rapides, il n'existe pas de domaine de potentiel où les réactions de réduction et d'oxydation se produisent simultanément.

Lorsque le courant est positif, seule la réaction d'oxydation se produit, celle de réduction ayant une vitesse négligeable. (Voir Figure I.6)

Lorsque le courant est nul (ou très faible), le potentiel d'un système lent n'est pas fixe. En conséquence, un système lent ne peut servir à réaliser une électrode de référence.

Par conséquent, s'il faut appliquer une surtension  $\eta = E - E_{\text{nerst}}$  très faible pour avoir une intensité significativement non nulle, le couple est alors un couple rapide; alors s'il faut appliquer une surtension non négligeable (importante) pour avoir une intensité significativement faible non nulle, le couple est alors un couple lent. [3]

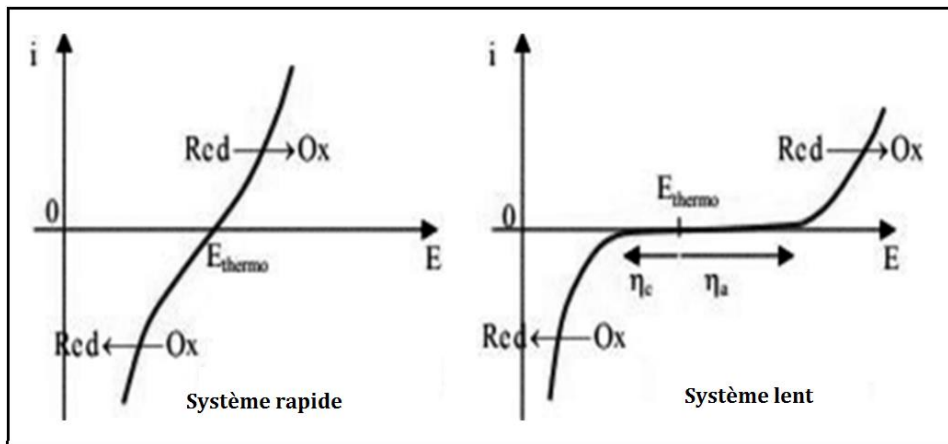


Figure I. 6 Allure des courbes courant- tension.  
À gauche pour un couple rapide, à droite pour un couple lent

### I.8.2 Régime de transfert pur (Equation de Butler-Volmer)

Il peut y avoir des systèmes où la diffusion n'est, par contre, jamais un facteur limitant :

- si l'espèce électroactive correspond à l'électrode elle-même, c'est le cas de Cu du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  sur électrode de cuivre;
- si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond au solvant, c'est le cas de l'eau étudiée en oxydation ou en réduction. Dans ce cas, le courant croît de manière exponentielle sans jamais atteindre le palier de diffusion. [3]

Butler et Volmer ont proposé un modèle pour décrire l'évolution de la constante de vitesse avec l'application du potentiel. Cette expression relie le potentiel dans le sens de l'oxydation et celui dans le sens de la réduction à la vitesse de réaction. Cette équation fait le lien entre le transfert de charge se déroulant à l'électrode et son potentiel. Elle est applicable en régime de transfert pur c'est-à-dire lorsque le transfert de charge constitue l'étape limitante de la réaction (pas de limitation par transport de

matière diffusif ou convectif) et lorsque celle-ci se déroule en une seule étape. L'intensité de courant s'écrit alors :

$$i = i_0 \left[ \left( e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} \right) - \left( e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta} \right) \right] \quad (1.6)$$

Le paramètre  $\alpha$  est adimensionnel et est appelé coefficient de symétrie de transfert de charge. Ce coefficient traduit à quel point l'oxydation est favorisée par rapport à la réduction avec une augmentation du potentiel. Si  $\alpha = 0,5$ , il y a alors une symétrie entre oxydation et réduction.

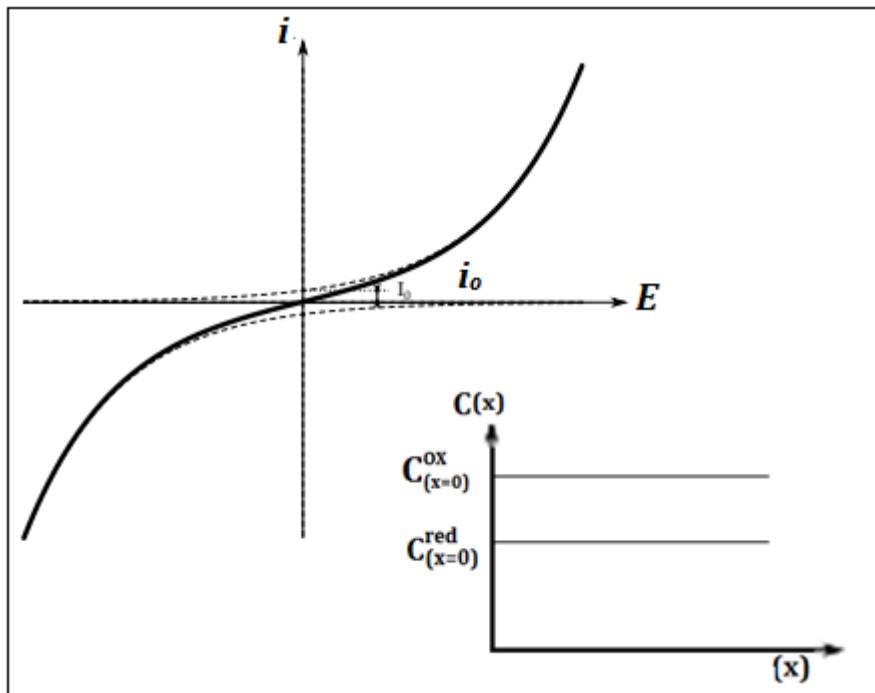


Figure 1.7 Allure de la courbe courant potentiel lorsque le contrôle se fait par le transfert électronique pur. Dans ce cas de figure, les concentrations à l'électrode sont toujours proches de celle au sein de la solution.

### 1.8.3 Régime de diffusion pur

Le régime pur de diffusion correspond au cas où la vitesse de la réaction est contrôlé par celle de diffusion. On a vu que le transport des réactifs vers l'électrode est assuré par diffusion et migration. Très souvent, le flux de migration de l'espèce électroactive est négligeable devant le flux de diffusion. On dit alors que l'on travaille en régime de diffusion pure.

Si l'on considère la réaction  $red \rightarrow ox + ne^-$ , on a donc l'intensité du courant :

$$I = -nFSD_{red} grad[red] \quad (1.7)$$

Soit par modélisation du gradient de concentration :

$$I = -nFSD_{red} \frac{[red]_{sol} - [red]_{el}}{\delta} \tag{1.8}$$

On voit que lorsque l'intensité augmente, la concentration à l'électrode baisse nécessairement. L'intensité va tendre vers la valeur limite  $I_{lim}$  correspondant à l'annulation de la concentration à l'électrode :

$$I_{lim} = -nFSD_{red} \frac{[red]_{sol}}{\delta} \tag{1.9}$$

$n$  le nombre d'électrons,  $F$  constant de Faraday,  $D_{red}$  coefficient de diffusion de l'espèce oxydable,  $[red]$  sa concentration,  $\delta$  épaisseur de diffusion.

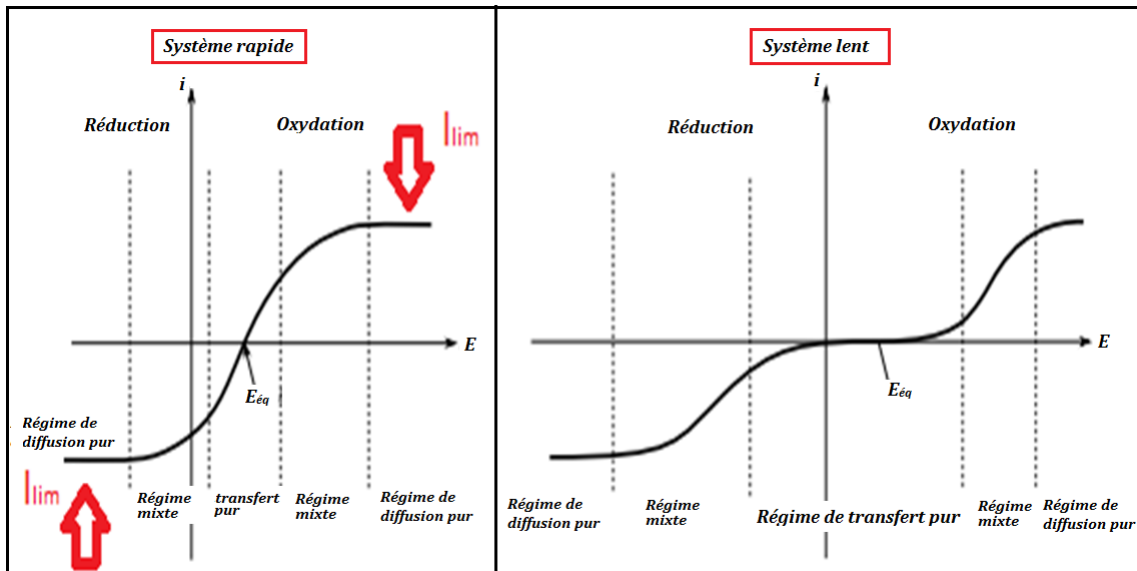


Figure I. 8 Allure des courbes courant- tension. À gauche pour un couple rapide, à droite pour un couple lent. Le phénomène limitant est indiqué sur chaque portion de la courbe.

### I.9 Conclusion

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie, etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment

dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon etc. [8]. On note aussi que dans l'étude de la courbe intensité-potentiel on n'arrive pas à avoir des informations concernant les processus non faradiques comme : l'état de la surface, l'adsorption, la désorption, le cumul de charge, etc. ; et pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie.

## *Chapitre II*

# *Spectroscopie d'Impédance Electrochimique*



## II.1 Définition et principe

La résistance électrique est la capacité d'un élément du circuit à résister à l'écoulement du courant électrique. La loi d'ohm définit la résistance en termes de rapport entre la tension  $E$  et le courant  $I$ . Ce rapport est bien connu, cependant, c'est une utilisation limitée seulement à un élément de circuit dans le cas d'une résistance idéale. Une résistance idéale a plusieurs propriétés de simplification :

- Elle suit la loi d'ohm à tous les niveaux de courant et de tension
- La valeur de résistance est indépendante de la fréquence
- Les signaux de courant alternatif (AC) et de tension sont en phase.

En réalité, les éléments de circuit montrent un comportement beaucoup plus complexe et nous forcent à abandonner le concept simple de la résistance. A la différence de la résistance, l'impédance n'est pas limitée par les propriétés de simplification citées ci-dessus. L'impédance est habituellement mesurée en appliquant un potentiel en AC au matériau et en mesurant le courant qui la traverse. La réponse à ce potentiel est un signal de courant AC qui peut être analysé comme la somme de fonctions sinusoïdales (série de Fourier). [6]

### Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'impédance est normalement mesurée en utilisant un petit signal d'excitation afin que la réponse des cellules soit pseudo-linéaire. Dans un système linéaire (ou pseudo-linéaire), la réponse de courant à un potentiel sinusoïdal sera une sinusoïde à la même fréquence mais déphasée. La technique utilisée pour une telle mesure est la Spectroscopie d'impédance Electrochimique (SIE). [7]

La spectroscopie d'impédance Electrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (figure II.1) [8].



Figure II. 1 Schéma d'une fonction de transfert

Le signal appliqué est donc de la forme  $x(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$  avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage

$\phi$ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{x(t)}{y(t)} = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} \quad (2.1)$$

Avec la relation d'Euler

$$e^{j\phi} = \cos(\phi) + j\sin(\phi) \quad (2.2)$$

Il est possible d'exprimer l'impédance comme une fonction complexe. Le potentiel est décrit comme :

$$E(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad (2.3)$$

Et la réponse en courant comme,

$$I(t) = I_0 e^{j(\omega t + \phi)} \quad (2.4)$$

L'impédance est alors représentée comme un nombre complexe :

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= Z_0 e^{j\phi} \\ \text{ou } Z(\omega) &= |Z(\omega)| e^{j\phi} \\ \text{ou } Z(\omega) &= Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \end{aligned} \quad (2.5)$$

$|Z|$  étant le module de l'impédance,  $\phi$  le déphasage,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_j$  la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$\begin{aligned} |Z|^2 &= Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \phi = \tan^{-1} \left( \frac{Z_j}{Z_r} \right) \\ \text{ou } Z_r &= |Z| \cos \phi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin \phi \end{aligned} \quad (2.6)$$

Où, en mode potentiostatique,  $\Delta E(\omega)$  ou  $E(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$ , et  $\Delta I(\omega)$  ou  $I(\omega)$  la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$  (Figure II.2). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.[8]

L'impédance est une grandeur définie en chaque point d'une courbe de polarisation  $I(E)$  par le rapport de la tension sur le courant, ou encore par l'inverse de la pente de la

courbe  $I(E)$  en un point de fonctionnement donné. Elle s'applique initialement pour un système linéaire, ou dans des conditions telles que le système puisse être considéré comme linéaire autour du point de fonctionnement : l'impédance ( $Z$ ) doit être constante autour de ce point  $I(E)$ , (Figure II.2) [9].

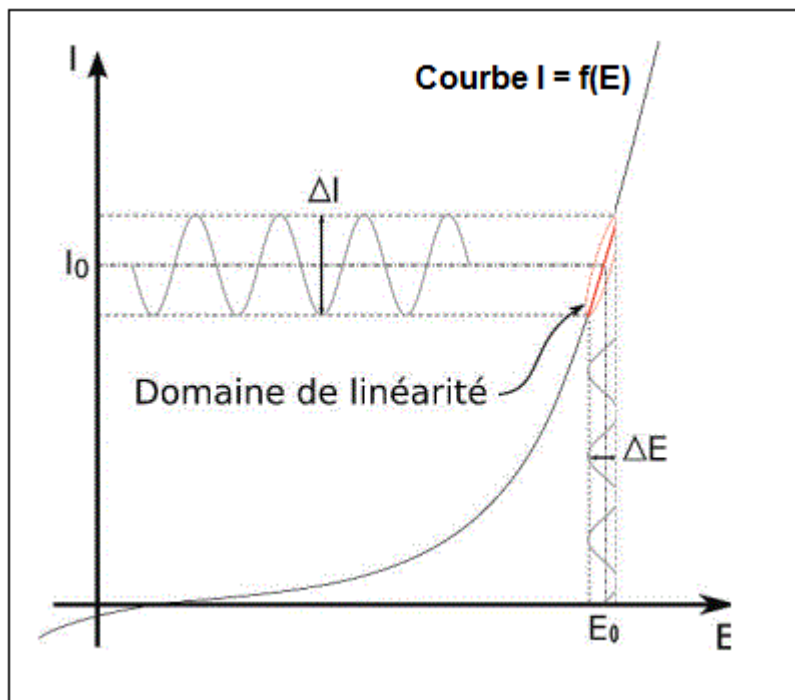


Figure II. 2 Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

## II.2. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un état d'équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il est donné par la résolution de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (2.7)$$

où  $\Phi$  représente le potentiel

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique.[6]

En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers discutés par Huang *et al* [10]. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte  $R_e$ . L'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{R_e}(\omega) = R_e \quad (2.8)$$

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche électrochimique (figure II.3). L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère un courant  $I_{dc}$  qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation [8] :

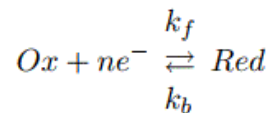
$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad (2.9)$$

Avec

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{e}$$

Où C est la capacité de double couche,  $\varepsilon$  la permittivité relative du diélectrique (ou la constante diélectrique du milieu),  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de la surface de l'électrode et e l'épaisseur du diélectrique.

Il peut aussi se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. En considérant l'équation suivante :



Deux cas sont à prendre en considération :

- soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge.
- soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel.

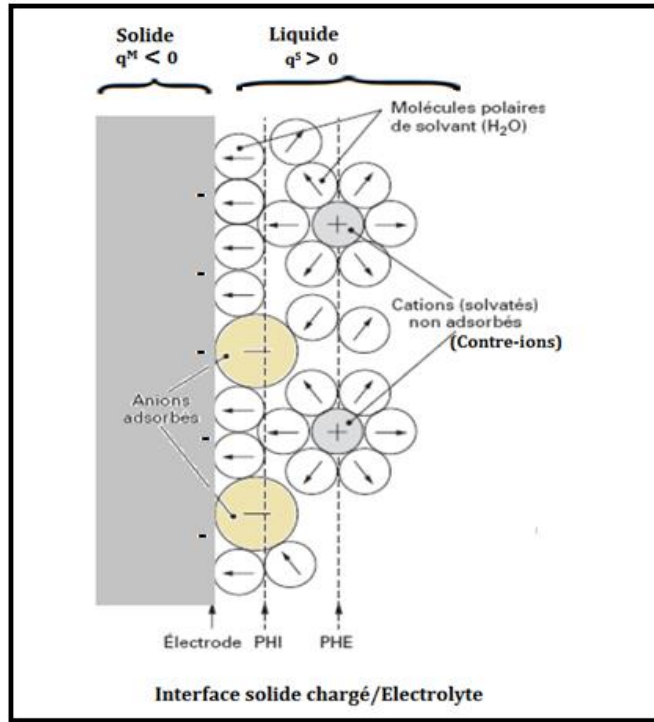


Figure II. 3 Représentation schématique de la double couche électrochimique

Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique  $I_f$  au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance mesurée est donc [8] :

$$Z_{Rtc}(\omega) = R_{tc}$$

Avec

$$R_{tc} = \frac{RT}{nF i_0} \quad (2.10)$$

Quand le système est à l'équilibre, ou dans le cas plus général :

$$\frac{1}{R_{tc}} = \frac{n^2 F^2 A}{RT} \left[ \left( -\alpha k_f \overline{C_{ox}} e^{\left( \frac{-\alpha n F V}{RT} \right)} \right) - \left( (1 - \alpha) k_b \overline{C_{red}} e^{\left( \frac{(1 - \alpha) n F V}{RT} \right)} \right) \right] \quad (2.11)$$

Dans les équations précédentes,  $R$  représente la constante molaire des gaz,  $T$  la température,  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction,  $F$  la constante de Faraday,  $i_0$  la densité de courant d'échange,  $\alpha$  le coefficient de transfert,  $k_f$  et  $k_b$  les constantes de réaction,  $A$  est l'aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions,  $C_{ox}$  et  $C_{red}$  les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites et  $V=(E - E_0)$ ,  $E$  étant le potentiel auquel est effectuée la mesure d'impédance et  $E_0$  le potentiel standard du système étudié.

Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes[8].

Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante:

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (2.12)$$

avec

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[ \frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right]$$

Ici,  $C_{red}$  et  $C_{ox}$  sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et  $D_{red}$  et  $D_{ox}$  sont leurs coefficients de diffusion respectifs.

La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante :

$$Z_w(\omega) = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega} \frac{\delta_n^2}{D}\right)}{\sqrt{j\omega} \frac{\delta_n^2}{D}} \quad (2.13)$$

Dans cette équation,  $R_d$  est une résistance de diffusion, et  $\delta_n$  l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst.

D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante. Quand  $\omega \rightarrow 0$ , l'impédance

prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou  $R_p$ . Ce paramètre peut aussi être obtenu à partir de la courbe courant-tension  $I = f(E)$  du système. En effet, le calcul de la pente  $dE/dI$  autour de potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  donne  $R_p$ . Quand la résistance de polarisation est obtenue, le diagramme d'impédance est complet en basse fréquence.[8]

### II.3. Représentation graphique de l'impédance

L'impédance, définie pour une série de valeurs de la fréquence (ou de la pulsation) des ondes de courant et de la tension, peut être représentée dans un diagramme de Nyquist ou de Bode. Dans le plan de Nyquist, l'abscisse d'un système de coordonnées cartésiennes correspond à la partie réelle de l'impédance  $Z(\omega)$  et l'ordonnée à sa partie imaginaire. Cette représentation est utilisée par les électriciens. Les électrochimistes préfèrent porter en ordonnée  $-\text{Im}(Z)$ . [6]

Dans le plan de Bode, l'abscisse correspond à la pulsation et l'ordonnée à son module. Les électriciens et les automaticiens utilisent  $20\log(|Z(\omega)|)$ , en décibels, en fonction de  $\log(\omega)$  ou de  $\log(f)$ . Les électrochimistes portent  $\log|Z(\omega)|$  en fonction de  $\log(\omega)$  ou de  $\log(f)$ . [6]

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} e^{-j\varphi} \quad \text{équation de Bode} \quad (2.14)$$

$$Z = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \quad \text{équation de Nyquist} \quad (2.15)$$

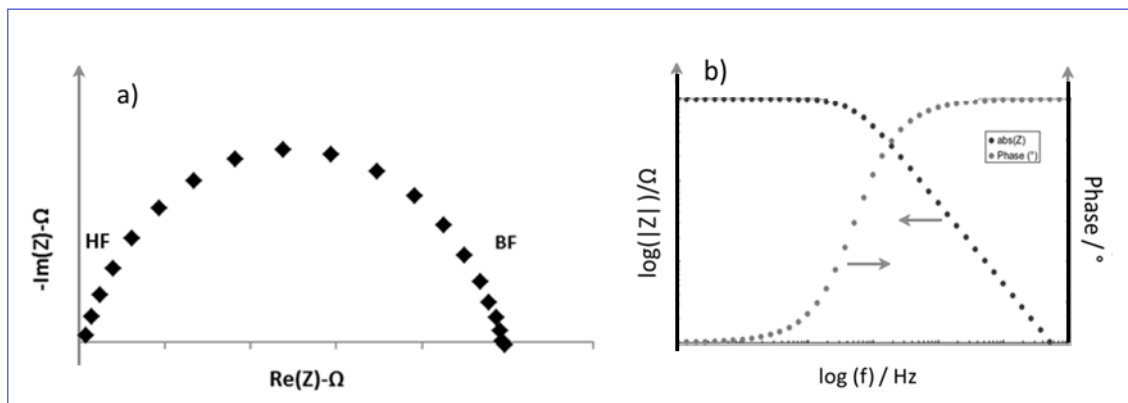


Figure II. 4 Représentation graphique de l'impédance, (a) : représentation de Nyquist des électrochimistes, (b): représentation de Bode

La décomposition de ces diagrammes permet d'accéder à des contributions élémentaires par analogie électrique avec des combinaisons d'éléments simples : résistance (R), capacité (C) en association parallèle ou en série et des combinaisons plus complexes pour traduire l'ensemble de la réponse du système. [9]

## II.4 Étude du CPE (constant phase element)

### II.4.1 Introduction et définition du CPE

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les résistances (R), les capacités (C), les inductances (L) ou les impédances de diffusion (élément de Warburg ou W). Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en termes de CPE. [8]. L'expression de son impédance est donnée sous la forme suivante :

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (2.16)$$

Si la signification physique de Q et de n n'est pas toujours claire, l'analyse de cette impédance dans le plan de Nyquist montre que lorsque n passe de 0 à 1, l'impédance passe d'une résistance à une capacité. Dans le cas particulier où n est égal à 0,5, on a une impédance particulière appelée impédance de Warburg. [7]

### II.4.2 Phénomènes physiques entraînant l'apparition d'un CPE

La littérature propose un certain nombre de cas dans lesquels l'apparition du comportement CPE peut être reliée à un phénomène physique particulier. Ils sont brièvement décrits ci-dessous.

- Hétérogénéité et rugosité de surface
- Electrode poreuse
- Modification de la composition de revêtements
- Phénomènes d'adsorption lente
- Influence de la distribution de courant et du champ de potentiel

## II.5 Modèles de circuits équivalents.

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface



électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) branché en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R, capacité C, inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques, nécessaires à la compréhension du système étudié et à son évolution avec le temps. Très peu de comportements physico-chimiques peuvent être modélisés en utilisant un élément de circuit équivalent simple. Les modèles se composent habituellement d'un certain nombre d'éléments dans un réseau de combinaisons séries et/ou parallèles. Le Tableau 2.1 montre la relation entre le courant et le potentiel de ces composants électriques ainsi que l'expression d'impédance associée.

Tableau II. 1 Expression de l'impédance associée aux composants électriques

	Résistance, R	Inductance, L	Capacité, C
Relation $V(t) = f[I(t)]$	$V(t) = R \cdot I(t)$	$V(t) = L \cdot \frac{dI(t)}{dt}$	$I(t) = C \frac{dV(t)}{dt}$
Impédance associée	$Z = R$	$Z = j\omega L$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$

**II.5.1 Impédance équivalente d'éléments en série**

L'impédance équivalente d'impédances placées en série est la somme des différentes impédances.

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n \tag{2.17}$$

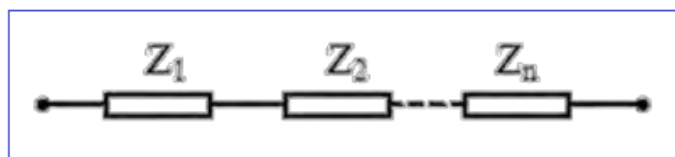


Figure II. 5 Impédances en série

**II.5.2 Impédance équivalente d'éléments en parallèle**

L'impédance équivalente d'impédances placées en parallèle est la somme des différentes admittances :

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_n} \quad (2.18)$$

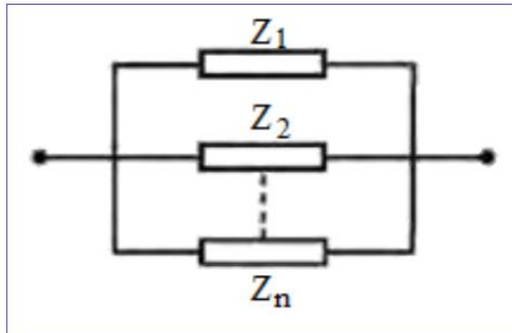


Figure II. 6 Impédances en parallèle

### II.5.3. Circuit RC en série

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance et d'un condensateur en série est :

$$Z = R + \frac{1}{jC\omega} \quad (2.19)$$

Son admittance s'écrit :

$$Y(\omega) = \frac{1}{z(j\omega)} \quad (2.20)$$

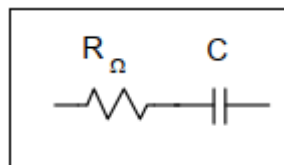


Figure II. 7 Circuit RC en série

La représentation de l'impédance totale dans le plan de Nyquist donne une droite verticale qui, à hautes fréquences, tend vers le point correspondant à la partie réelle de  $Z$  (figure II.8). Par contre, la représentation de l'admittance dans le même diagramme est un demi-cercle tendant vers l'origine quand la fréquence tend vers zéro, et tendant vers le point  $Y = 1/R$  aux hautes fréquences. Au sommet du demi-cercle, la pulsation correspond à  $\omega = 1/RC$ .

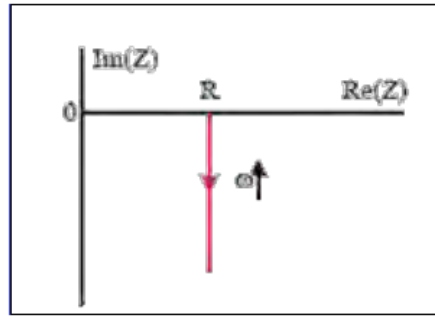


Figure II. 8 Diagramme de Nyquist de l'impédance

#### II.5.4. Circuit RC parallèle

L'impédance équivalente d'un circuit composé d'une résistance  $R$  et d'un condensateur  $C$  placés en parallèle est :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + RjC\omega} \quad (2.21)$$

Sa représentation dans le plan de Nyquist est un demi-cercle de rayon  $R/2$ . Aux hautes fréquences, l'impédance du système tend vers zéro. Aux basses fréquences, sa valeur tend à  $Z = R$ . Au sommet du cercle, la pulsation correspond à l'inverse de la constante de temps du circuit égale à  $\omega = 1/RC$ . Par contre, le tracé de Nyquist de l'admittance est une droite verticale, l'intersection avec l'axe des réels correspond au point  $Y = 1/R$  pour une fréquence tendant vers zéro (figure II.9).

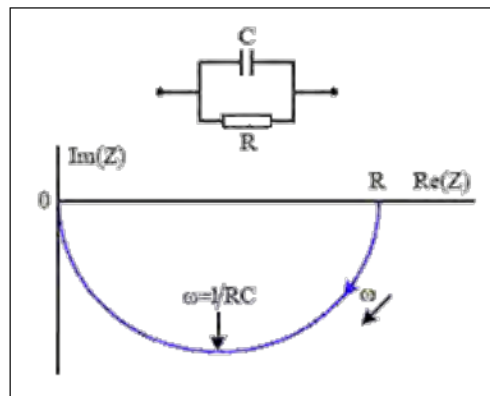


Figure II. 9 Circuit RC parallèle

#### II.5.5. Circuit $R_s$ en série avec RC parallèle

L'impédance équivalente d'un circuit composé d'une résistance  $R_s$  en série avec des éléments RC parallèle est :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R}{1+R^2 C^2 \omega^2} - j \frac{R^2 C \omega}{1+R^2 C^2 \omega^2} \quad (2.21)$$

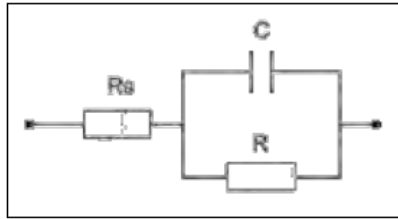


Figure II. 10 Circuit  $R_s$  en série avec RC parallèle

Le tracé de cette impédance dans le plan de Nyquist correspond à un demi-cercle de centre  $(R_s + R/2, 0)$  et de rayon  $R/2$  (figure II.10). A basse fréquence, l'impédance tend vers  $R_s + R$ , à haute fréquence, elle tend vers  $R_s$ .

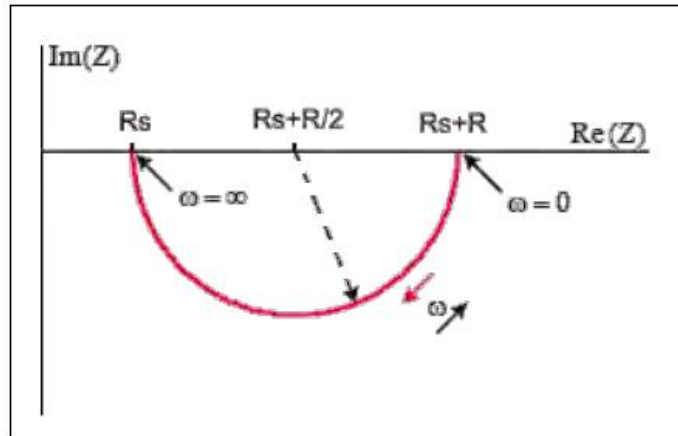


Figure II. 11 Impédance d'un circuit  $R_s$  en série avec RC parallèle

### II.5.6. Circuit de Randles

Le circuit de Randles est le circuit électrique équivalent fréquemment utilisé lorsqu'on étudie l'impédance d'un système en solution. Il est constitué de la résistance d'électrolyte  $R_e$ , la capacité de double couche  $C_{dl}$ , la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ , ainsi que l'impédance de diffusion dite « de Warburg »  $Z_w$ .

$R_e$  qui représente la résistance d'électrolyte,  $R_{ct}$  la résistance de transfert de charge,  $C_{dl}$  la capacité de double couche à l'interface électrode/électrolyte et  $Z_w$  l'impédance de diffusion semi-infinie appelée impédance de Warburg caractérisée par une pente à  $45^\circ$  pour les basses fréquences [11]

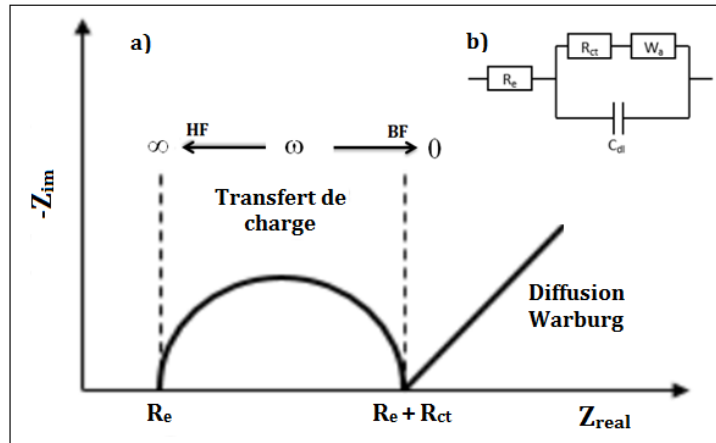


Figure II.12 (a) : Diagramme de Nyquist d'une interface idéale électrode/électrolyte ;  
(b) Circuit de Randles

### II.5.7. Impédance de Warburg

La vitesse d'une réaction électrochimique dépend de l'étape de transfert de charge ou de la diffusion, etc. Chaque fois que les effets de diffusion dominent complètement le mécanisme de réaction électrochimique, l'impédance est appelée l'Impédance de Warburg. Pour une réaction électrochimique contrôlée par diffusion, le courant est déphasé de 45 degrés par rapport au potentiel imposé.

Dans ce cas, ( $45^\circ$ ), les composantes, réelle et imaginaire, du vecteur d'impédance sont égales à toutes les fréquences. En termes de circuits équivalents simples, le comportement de l'impédance de Warburg (un déphasage de  $45^\circ$ ) est à mi-chemin entre celui d'une résistance (un déphasage de  $0^\circ$ ) et d'un condensateur (un déphasage de  $90^\circ$ ). [12]

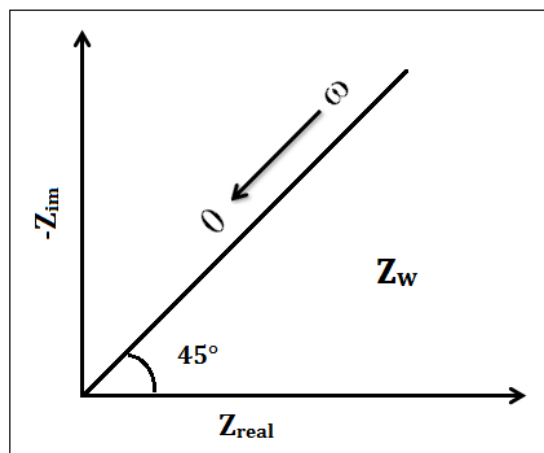


Figure II. 12 Représentation d'une impédance de Warburg de diagramme de Nyquist

### II.5.8. Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.26) [14]. Elle est modélisée par une résistance  $R$  et une inductance  $L$  en parallèle avec le circuit de Randles [15]

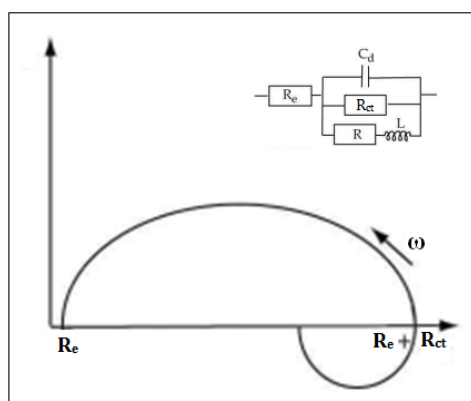


Figure II. 13 Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent (d'après Li, 1996)

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion. [16]

## II.6. Limitations de la spectroscopie d'impédance

On pourrait dire que si l'on comprend bien une interface, les résultats des mesures de  $Z = f(\omega)$  peuvent être facilement compris. Bien sûr, l'intérêt est dans l'autre sens, à utiliser des tracés  $Z = f(\omega)$  quand on ne comprend pas l'interface. Ensuite, la tâche est de trouver une structure et un mécanisme interfacial (et son circuit équivalent résultant) qui fournit  $Z$  qui est cohérent dans sa dépendance en  $\omega$  avec les résultats expérimentaux de la mesure d'impédance. Cela nécessite de trouver des paramètres raisonnables pour ajuster la valeur des  $C$  et  $R$  en fonction de  $\omega$  pour les éléments individuels dans les divers circuits équivalents. Si la forme du tracé  $Z = f(\omega)$  calculé ne peut être adaptée qu'à l'expérience en utilisant des  $C$  et des  $R$  physiquement déraisonnables, la structure proposée et le circuit équivalent correspondant ne sont pas acceptables, et un autre doit être essayé. Plusieurs choses peuvent mal se passer dans cette correspondance. Les correspondances des tracés  $Z = f(\omega)$  calculées et expérimentales sont rarement

exactes. Le jugement personnel entre en jeu. Un chercheur peut considérer les tracés utilisant un certain circuit comme satisfaisantes, mais un chercheur plus critique peut ne pas accepter qu'il y ait un ajustement, et indiquer l'utilisation de paramètres (peut-être des valeurs de l'état de surface C et R) qui sont trop éloignées de celles connues par des méthodes indépendantes, de s'adapter au système concerné. L'une des techniques qui peuvent être utilisées ici est la simulation par ordinateur. Un ordinateur peut être programmé pour trouver les valeurs des paramètres dans les éléments du circuit équivalent concurrent qui maximisent l'ajustement sur une large gamme de fréquences. C'est à préciser que l'extension des tracés aux très basses fréquences est souhaitable pour couvrir une plage qui peut être très informative. Mais qu'en est-il de la stabilité de la surface de l'électrode après, disons, 1 heure dans la solution?

Il y a un autre problème potentiel sérieux avec l'analyse de circuits équivalents, non partagé par la comparaison directe avec  $Z(\omega)$  d'un modèle théorique: quel circuit équivalent spécifique parmi une infinité de possibilités devrait être utilisé si nécessaire? Un circuit équivalent impliquant trois éléments de circuit ou plus, peut souvent être réorganisé de diverses manières et toujours donner exactement le même  $Z(\omega)$ . Pour les différentes interconnexions, les valeurs des éléments devront être différentes pour donner la même Z pour tout  $\omega$ , mais une ambiguïté essentielle est présente. Un exemple est présenté à la figure II.15. [17,18]

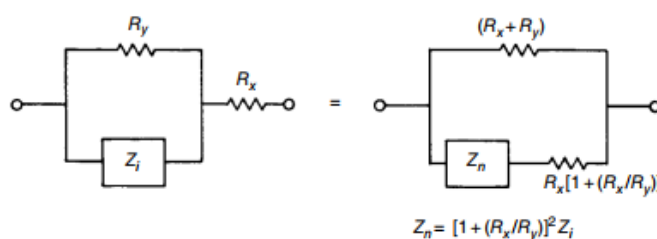


Figure II. 14 Exemple de différents circuits avec la même impédance à toutes les fréquences

## II.7. Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance est une technique non destructive et peut donc fournir des informations dépendant du temps sur les propriétés d'un système mais aussi sur les processus en cours tels que [12]:

- Corrosion des métaux,
- Décharge et charge des batteries,
- Réactions électrochimiques dans les piles à combustible, les condensateurs ou tout autre procédé électrochimique.

- Adsorption et désorption sur la surface de l'électrode
- Synthèse électrochimique des matériaux.

## II.8 Configuration ou Montage expérimental de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Une configuration expérimentale d'impédance électrochimique typique se compose d'une cellule électrochimique (le système à l'étude), d'un potentiostat ou galvanostat et d'un analyseur de réponse en fréquence (FRA). La FRA applique l'onde sinusoïdale et analyse la réponse du système pour déterminer l'impédance du système.

### II.8.1. La cellule électrochimique

La cellule électrochimique dans une expérience d'impédance peut se composer de deux, trois ou quatre électrodes. La forme la plus basique de la cellule est à deux électrodes. Habituellement, l'électrode à l'étude est appelée électrode de travail et l'électrode nécessaire pour fermer le circuit électrique est appelée la contre-électrode. Les électrodes sont généralement immergées dans un électrolyte liquide. Pour les systèmes à l'état solide, il peut y avoir un électrolyte solide ou pas d'électrolyte.

Une configuration à deux électrodes pour la cellule est utilisée lorsque le contrôle précis du potentiel à travers l'interface électrochimique n'est pas critique (Figure II. 16).

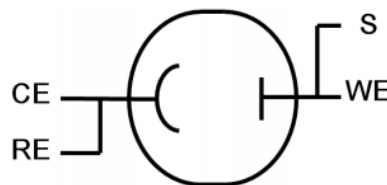


Figure II. 15 Vue d'ensemble schématique de la configuration à deux électrodes

Cet arrangement est utilisé pour étudier les propriétés de l'électrolyte, telles que la conductivité, ou pour caractériser les systèmes à l'état solide. L'impédance est mesurée entre le RE et le S.

Une configuration à *trois électrodes* pour une cellule électrochimique est la plus courante pour les applications électrochimiques typiques. Une troisième électrode (l'électrode de référence) est utilisée pour déterminer le potentiel à travers l'interface électrochimique avec précision. (Figure II.17)



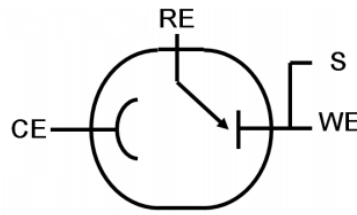


Figure II. 16 Vue d'ensemble schématique de la configuration à trois électrodes.

Comme le potentiel absolu d'une seule électrode ne peut pas être mesuré, toutes les mesures de potentiel, dans les systèmes électrochimiques, sont effectuées par rapport à une électrode de référence. Une électrode de référence doit donc être réversible et son potentiel doit rester constant au cours de la mesure. L'impédance est mesurée entre le RE et le S.

Une configuration à quatre électrodes est utilisée pour analyser les processus se produisant au sein de l'électrolyte, entre deux électrodes de mesure séparées par une membrane. Dans cette configuration, l'électrode de travail et la contre-électrode permettent la circulation du courant (voir figure II.18)

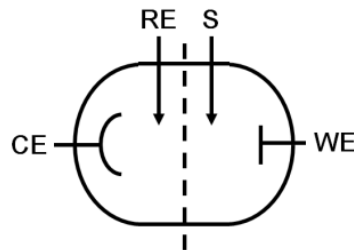


Figure II. 17 Vue d'ensemble schématique de la configuration à quatre électrodes

Ce type de cellule est généralement utilisé pour étudier le transport des ions à travers une membrane ou pour effectuer des mesures de conductivité électronique ou ionique. Une configuration à quatre électrodes est également nécessaire pour les mesures sur des solides à faible impédance où l'influence du contact et de la résistance du fil doit être minimale. L'impédance est mesurée entre le RE et le S.

### II.8.2 Mode potentiostatique ou galvanostatique

Les mesures d'EIS peuvent être effectuées en mode potentiostatique ou galvanostatique. En mode potentiostatique, les expériences sont effectuées à un potentiel DC fixe. Une perturbation de potentiel sinusoïdal est superposée au potentiel DC et appliquée à la cellule. Le courant résultant est mesuré pour déterminer l'impédance du système.

En mode galvanostatique, les expériences sont effectuées à un Courant DC. Une perturbation de courant sinusoïdal se superpose au courant continu et est appliquée à la cellule. Le potentiel résultant est mesuré pour déterminer l'impédance du système. Les expériences d'impédance sont généralement effectuées sous contrôle potentiostatique. Dans certains cas, par ex. électrodéposition à courant constant et recherche sur batteries, des expériences d'impédance peuvent être effectuées sous contrôle galvanostatique.

### ***II.8.3 Paramètres ou paramètres FRA.***

#### ***Amplitude de la perturbation*** (onde sinusoïdale)

Il est important que la réponse d'impédance d'un système soit linéaire. La condition de linéarité implique que la réponse d'impédance est indépendante de l'amplitude de la perturbation. Ceci peut être réalisé en utilisant des perturbations de faible amplitude. Une très petite valeur peut donner lieu à un mauvais rapport signal sur bruit et donc à des données bruyantes. Une valeur élevée peut entraîner la violation de la condition de linéarité. Généralement, une valeur de 10 mV est utilisée pour la plupart des systèmes électrochimiques.

Expérimentalement, on peut vérifier la condition de linéarité en effectuant la même expérience à différentes perturbations d'amplitude. La plage pour laquelle l'impédance est indépendamment de l'amplitude de la perturbation fournit la plage acceptable. La plus grande valeur de cette plage peut être utilisée pour donner le rapport signal / bruit le plus élevé.

#### ***Gamme de fréquences***

En théorie, il faut choisir la gamme de fréquences la plus large possible pour capturer toutes les constantes de temps du système. En pratique, la gamme de fréquences est limitée par les limitations de l'instrument et les considérations du système.

La fréquence la plus élevée d'un balayage d'impédance est souvent limitée par la limite haute fréquence du potentiostat et la réponse lente de l'électrode de référence. En règle générale, les potentiostats peuvent aller jusqu'à 1 MHz.

Le temps de mesure à chaque fréquence est l'inverse de la fréquence. Par conséquent, une limite de fréquence très basse peut entraîner un temps très long pour la collecte d'un balayage complet. Par exemple, la mesure d'un point de données à une fréquence de 1 mHz prendra 1000 s. Pour les systèmes qui changent avec le temps (par exemple en raison de la corrosion, de la croissance d'un film, etc.), cela implique que le système a

changé au cours de la collecte de données. Par conséquent, la limite de basse fréquence doit être choisie pour garantir un changement minimal dans le système pendant la collecte des données. Une gamme de fréquences de 100 kHz à 0,1 Hz est généralement utilisée pour la plupart des systèmes électrochimiques. Le temps de mesure total pour cette gamme de fréquences est d'environ 10 minutes.

### *Distribution de fréquence*

La fréquence peut être distribuée sur la gamme de fréquences de manière linéaire, logarithmique ou avec une distribution de racine carrée. La distribution la plus courante est la distribution logarithmique.



*Figure II.19 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) Montage expérimental, Potentiostat/galvanostat type AutoLab 302N.*

### *Chapitre III*

#### *Étude de l'interface semiconducteur(Cu<sub>2</sub>O)/Electrolyte*

### III.1. Introduction

L'interface électrolyte /électrode choisie pour l'étude est une interface constituée de couche mince de  $\text{Cu}_2\text{O}$  électrodéposé sur une surface d'acier inoxydable 316L, plongé dans un électrolyte type  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M. Ce dépôt est destiné à des applications photocatalytiques de dépollution d'effluents aqueux riches en polluants organiques.

### III.2. Oxyde de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}$

L'oxyde de cuivre (I),  $\text{Cu}_2\text{O}$ , est appelé également oxyde cuivreux ou cuprite (état naturel). Parmi les oxydes de métaux de transition,  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été très étudié pour ses propriétés, sa non-toxicité, son faible coût, son abondance sur terre et parce qu'il est facile à synthétiser [19]. Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un semiconducteur type p, son gap est de 2,1 eV. Ses applications actuelles se concentrent principalement sur les capteurs chimiques, les cellules solaires, les batteries, la catalyse et la photocatalyse.

### III.3. Propriétés structurales

Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristallise dans une structure cubique, qu'on peut décomposer en deux sous-réseaux: un réseau cubique à faces centrées formé par les cations  $\text{Cu}^+$ , et un réseau cubique centré formé par les anions  $\text{O}^{2-}$ . Les atomes de cuivre sont ainsi coordonnés à deux atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes de cuivre. [19]

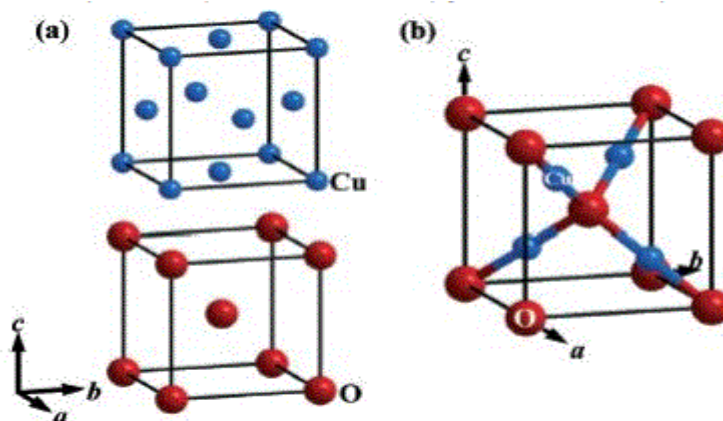


Figure III. 1 Structure cristallographique de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a) Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, b) Maille élémentaire de  $\text{Cu}_2\text{O}$

Les principales caractéristiques structurales de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont reportées dans le tableau (Table III. 1) suivant :

Tableau III. 1 Caractéristiques structurales du monoxyde de cuivre

Caractéristique	Valeur
Groupe d'espace	$Pn\bar{3}m$
Paramètre de maille (Å)	$a = 4,2696$
Volume (Å <sup>3</sup> )	77,83
Volume molaire (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	23,44
Masse volumique (g.cm <sup>3</sup> )	6,106
Coefficient de dilation thermique (K <sup>-1</sup> )	$2,5 \times 10^{-6}$

### III.4. Propriétés électriques

La conductivité électrique et la densité des trous des films de Cu<sub>2</sub>O de type-p varient avec la densité des sites vacants de cuivre, qui agissent comme des accepteurs superficiels. Young *et al.* [20], ont étudié l'effet de la température sur la conductivité électrique des films de Cu<sub>2</sub>O, ils ont montré que la conductivité augmente en fonction de la température, suite, de fait, à l'augmentation de la concentration des trous dans la matrice de Cu<sub>2</sub>O. Une étude similaire par Gopalakrishna *et al.* [21], a conduit aux mêmes résultats en utilisant l'effet Hall, l'étude a révélé une augmentation significative de la conductivité et de la mobilité des nanocristalline de Cu<sub>2</sub>O après le recuit. À part la température, les propriétés électriques du Cu<sub>x</sub>O sont reliées aux dimensions de grains, à l'épaisseur du film et aux dopants.

Liao *et al.* [22], ont montré que les nanotubes de Cu<sub>2</sub>O ont une mobilité élevée (> 95 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup>), il est possible d'ajuster les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de Cu<sub>2</sub>O en changeant la stœchiométrie et la cristallinité de ces films pendant la déposition. Les paramètres de l'élaboration des dépôts, notamment le pH de la solution dans l'électrodéposition, la pression et la concentration des ions dans la pulvérisation contribuent significativement au changement de la stœchiométrie et la cristallinité. [23]

### III.5. Propriétés optiques

Le Cu<sub>2</sub>O possède des propriétés semi-conductrices de type p connues depuis 1917 grâce aux travaux de Kennard *et al.* [24]. Il s'agit du premier oxyde connu possédant des propriétés semi-conductrices. Il a trouvé des applications dès 1926 grâce aux travaux de Grondahl [25], qui l'utilisait pour fabriquer des diodes de redressement permettant de transformer le courant alternatif en courant continu.

Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été, en particulier, connu et utilisé en tant que matériau semi-conducteur avant le silicium, qui lui a commencé à être utilisé vers la fin des années 40. Sa large bande interdite de 2,137 eV fait qu'en couche mince, il laisse passer la lumière de longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine du jaune).

Mentionnons toutefois qu'en couches minces, la bande interdite peut varier par rapport à cette valeur qui concerne l'oxyde massif et pur. De plus, pour les couches minces c'est bien souvent le gap optique qui est considéré et non la bande interdite. La lumière d'une longueur d'onde inférieure à 580 nm est partiellement ou totalement absorbée, le rayonnement vert est partiellement transmis alors que le rayonnement bleu est absorbé. Il en résulte que les couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  apparaissent en jaune transparent à l'œil nu. Cette transparence partielle à la lumière visible avec ses propriétés semi-conductrices, fait de l'oxyde cuivreux un bon candidat comme oxyde transparent conducteur de type p. En tant que tel, il fait l'objet d'une activité de recherche significative. Les applications visées sont principalement le photovoltaïque et l'électronique transparente, avec soit le développement de transistors soit la réalisation de jonctions p-n transparentes permettant à leur tour d'obtenir des diodes transparentes.[23]

### III.6. Photoactivité du $\text{Cu}_2\text{O}$

L'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) est caractérisé par la présence du phénomène de photoactivité. Quand ce dernier est illuminé par un rayonnement lumineux dont l'énergie des photons est égale ou supérieure à la largeur de sa bande interdite ( $h\nu \geq E_g$ ), nous avons une absorption de ces photons, ceci génère des paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres  $e^-$  dans la bande de conduction et en trous  $h^+$  dans la bande de valence de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ces électrons libres peuvent être utilisés directement comme un courant électrique dont l'application des cellules solaire photovoltaïque, ou pour provoquer des réactions chimiques, la photocatalyse [26].

### III.7. Méthodes de synthèse

L'oxyde de cuivre est un matériau connu pour être synthétisé facilement par différentes méthodes. Les principales voies de synthèse utilisées dans la littérature sont l'électro-dépôt et l'anodisation du cuivre, la voie sol-gel, l'oxydation par voie thermique du cuivre [19].

### III.7.1. Oxydation

- **Oxydation thermique**

C'est la méthode de synthèse la plus utilisée. Elle permet d'obtenir  $\text{Cu}_2\text{O}$  sous sa forme polycristalline. Cela implique l'utilisation de cuivre de grande pureté et un traitement thermique entre 1000 et 1500°C pendant une durée variant de quelques minutes à plusieurs heures pour obtenir l'épaisseur désirée du film mince d'oxyde cuivreux en formation. L'oxydation peut avoir lieu sous une atmosphère composée uniquement d'oxygène, d'un mélange de gaz (comme argon et oxygène par exemple), ou encore sous air ambiant.

Le principe est simple, le dioxygène diffuse au sein des feuillets de cuivre et réagit pour former  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Il faut contrôler le pourcentage d'oxygène, ainsi que la température et la durée de calcination pour obtenir uniquement l'oxyde cuivreux. En effet, l'oxyde de cuivre (II),  $\text{CuO}$ , peut également être formé :

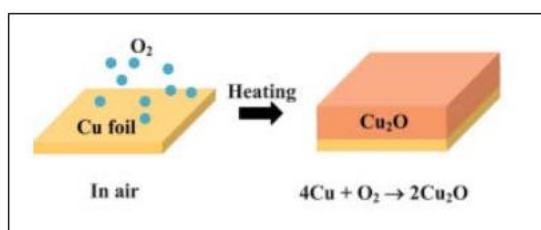


Figure III. 2 Mécanisme de croissance de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à partir de cuivre métal

- **Oxydation chimique**

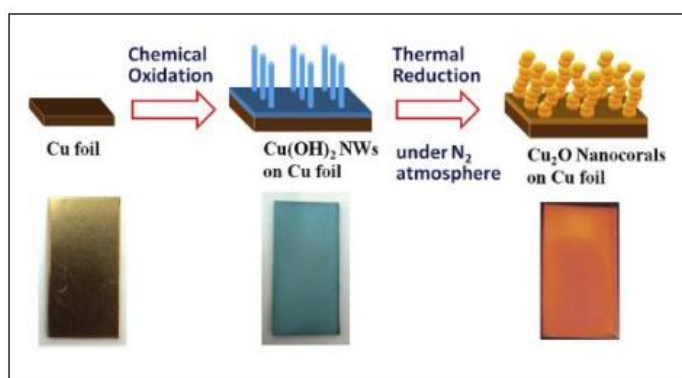


Figure III. 3 Représentation schématique de la synthèse de nanocoraux de  $\text{Cu}_2\text{O}$

L'oxydation anodique du cuivre a été également étudiée comme méthode de synthèse. Un procédé par voie liquide qui consiste à immerger une feuille de cuivre dans une solution de soude et de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Il s'agit d'une oxydation chimique, formant des



nanofils d'hydroxyde de cuivre sur un substrat de cuivre. Il faut ensuite effectuer un traitement thermique réducteur pour obtenir  $\text{Cu}_2\text{O}$ . [19]

### III.7.2. Electro-dépôt

L'électrodépôt est une technique simple et économique de dépôt sur un substrat métallique ou sur un substrat de verre recouvert d'un semiconducteur suffisamment conducteur. La méthode d'électrodépôt du  $\text{Cu}_2\text{O}$  a fait l'objet d'un brevet en 1937, puis de publications essentiellement à partir des années 70. Les propriétés de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  ainsi formé sont similaires à celui synthétisé par oxydation thermique. La composition et la morphologie des couches sont contrôlées respectivement par le pH, et la température de la solution dans laquelle est effectué l'électrodépôt.

Lorsque le pH est bas, il y a coexistence de cuivre et d'oxyde cuivreux, et plus on augmente le pH, moins il y a de cuivre métal. A partir de  $\text{pH}=5,5$ , seul  $\text{Cu}_2\text{O}$  est formé. La température de la solution influe sur la morphologie du dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pur. Jusqu'à  $30^\circ\text{C}$ , les grains formés sont sphériques, de l'ordre de 40-50 nm de diamètre. A  $45^\circ\text{C}$ , la structure obtenue est sous forme dendritique avec des tailles de grains de 200-500 nm. Puis au-delà de  $60^\circ\text{C}$ , la structure est sous forme d'anneaux avec une surface poreuse [19]

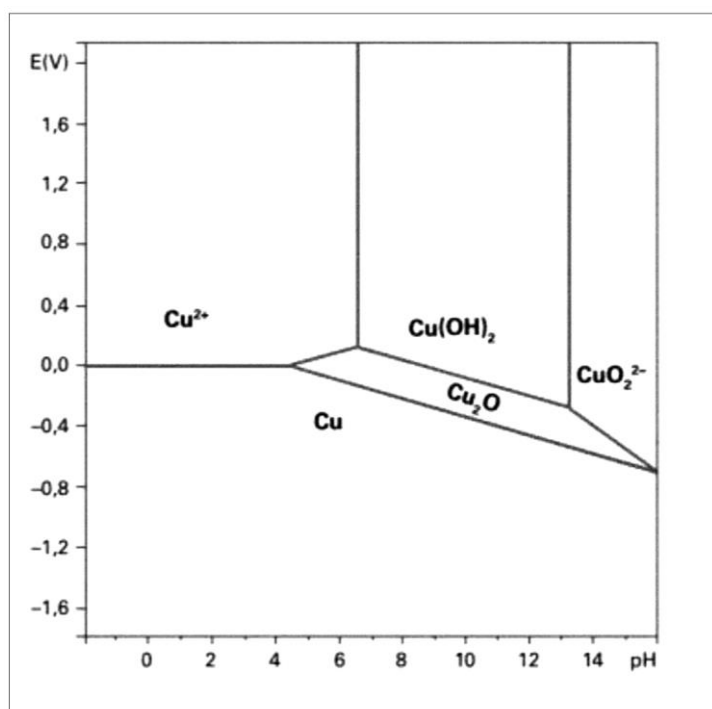
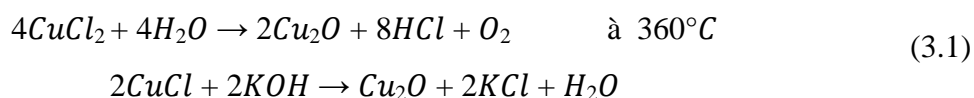


Figure III. 4 Diagramme de Pourbaix du cuivre

**III.7.3. Voie sol-gel**

On peut synthétiser facilement l'oxyde de cuivre par voie sol-gel, c'est une technique peu coûteuse, qui ne requiert aucun équipement sophistiqué.

A partir de précurseur de chlorure de cuivre ou d'acétate de cuivre monohydraté, par exemple en solution alcoolique (éthanol, méthanol), l'oxyde de cuivre peut être synthétisé. Les réactions mises en jeu sont les suivantes:



Le dépôt effectué par deep-coating ou spin-coating sur différents supports est calciné pour obtenir la cristallisation de l'oxyde de cuivre. Ces méthodes permettent d'obtenir des films nanostructurés, sous différentes formes en fonction des conditions. Il existe encore d'autres méthodes de synthèse de la cuprite, notamment par pulvérisation cathodique ou par dépôt chimique en phase vapeur. Le choix de la méthode de synthèse dépend de la morphologie et des propriétés électriques désirées. [19]

**III.8 Applications de Cu<sub>2</sub>O**

L'oxyde cuivreux, a reçu un grand intérêt pour la recherche en raison de ses nombreux avantages tels que la non-toxicité, un faible coût, sa disponibilité et un coefficient d'absorption optique élevé, ce qui en fait un matériau intéressant pour divers types d'applications [26].

Il a le potentiel de former des cellules solaires à haute efficacité avec une tension de circuit ouvert élevée par la combinaison avec un semi-conducteur de type n capable de convertir l'énergie solaire en électricité ou énergie chimique. Il a été rapporté qu'il agissait comme un bon catalyseur pour l'eau lorsqu'elle est irradiée par la lumière visible. Il est utilisé dans la technologie des capteurs de gaz pour détecter divers types de molécules. C'est un matériau qui peut être utilisé pour la photodégradation des molécules de colorants et aussi dans les applications environnementales, comme l'oxydation du CO. Plusieurs rapports récents ont prouvé que les nanomatériaux Cu<sub>2</sub>O peuvent être utilisés comme matériau d'électrode négative dans les batteries lithium-ion. [26]

## *Partie pratique*

*Chapitre IV*  
*Matériels et Méthodes*

Dans ce chapitre nous allons présenter une description générale des conditions opératoires, techniques expérimentales et du montage d'électrodéposition d'oxyde de cuivre, d'étude des courbes courant-potentiel et de la mesure de l'impédance électrochimique.

#### **IV.1 Matériel et réactifs utilisés**

- pH-mètre
- Agitateur mécanique avec barreau magnétique
- Balance électronique 'STARUS'
- Polisseuse
- Cellule à double paroi 300 mL
- Bain thermostatée
- Verrerie
- Potentiostat (EG&G 270A)
- Potentiostat 302N AutoLab avec logiciel NOVA 1.8
- Sulfate de Cuivre ( $\text{CuSO}_4$ )
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Acide lactique ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ )
- Sulfate de sodium
- Acier inoxydable 316L
- Electrode de référence ECS
- Contre-électrode en fil de platine

Tous les produits chimiques sont de marque Aldrich de qualité analytique.

#### **IV.2 Electrodeposition d'oxyde cuivreux**

##### ***IV.2.1 Préparation du substrat pour le dépôt***

Le substrat utilisé est de l'acier inoxydable de type 316 L, les pièces sont coupées en forme circulaire puis redimensionnées au laboratoire, toutes les surfaces ont été isolées avec de la silicone commerciale de sorte que de ne laisser qu'une seule surface de travail.

La qualité du dépôt finale dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toutes traces de graisse et

de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour cela nous avons procédé à la préparation de surface comme suit :

- **Polissage mécanique**

Les substrats ont été polis mécaniquement avec courant d'eau en utilisant des disques de carbure de silicium de différentes granulométries (de 220 $\mu\text{m}$  à 1200 $\mu\text{m}$ ) puis rincer à l'eau distillée afin d'obtenir des surfaces de départ identiques.

- **Dégraissage chimique**

Lavage à l'acétone à température ambiante dans un bain à l'ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont rincés dans avec de l'eau distillée dans un bain à ultrason. Et pour éliminer les oxydes que peuvent être formés à la surface du substrat on fait le décapage chimique : on plonge notre solution dans une solution acide à 10% HCl.

Suivi d'un rinçage abandon à l'eau distillée et séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

#### ***IV.2.2 Préparation de la solution.***

On réalise le dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur le substrat métallique de type acier inoxydable 316L, à partir de 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ), avec une concentration de 0.4 M la solution étant complexée avec de l'acide lactique ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ) à un pH de 9 ajusté avec une solution de hydroxyde de sodium (NaOH).

#### ***IV.2.3 Conditions opératoires***

Le système potentiostat (EG&G 270 A) est piloté par ordinateur ; le potentiel imposé est de -0.4 V/ECS, l'intensité est réglé automatiquement, la densité est de 6g/cm<sup>3</sup>, le temps du dépôt est de 60 minutes. L'agitation maintenue à 200 tour/min. Température est de 65° C maintenu constant avec le thermostat.

#### ***IV.2.4 Montage d'électrodéposition***

La cellule d'électrolyse utilisée, d'une capacité de 300 mL d'électrolyte, est un cylindre de verre formé de deux parois entre les quelles circule de l'eau thermostatée, maintenant la température constante de la solution. Un couvercle de verre réduit l'évaporation de l'électrolyte.

Électrode du travail, dans notre cas, le substrat utilisé pour réaliser l'électrode de travail est l'acier inoxydable de type 316 L.

La contre-électrode est un fil de platine. Elle doit avoir une surface plus importante que l'électrode de travail pour obtenir une meilleure homogénéité du champ électrique.

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS) dont le potentiel est de +244mV/ESH à température Standard.



Figure IV. 1 Montage pour l'électrodéposition d'oxyde cuivreux, bain thermostaté, Potentiostat (EG&G 270A) et cellule électrochimique

### IV.3 Tracé des courbes de courant-potentiel et Mesure de l'impédance électrochimique

Mes mesures électrochimiques ont été effectuées dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 1M à différents pH (8, 6, 4). Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées en mode potentiostatique, et les courbes de polarisation, ont été effectuées pour caractériser le comportement électrochimique de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ , au moyen d'un potentiostat AutoLab 302N, contrôlé par le logiciel nova 1.8 (fournisseur AutoLab) installé sur un ordinateur PC.

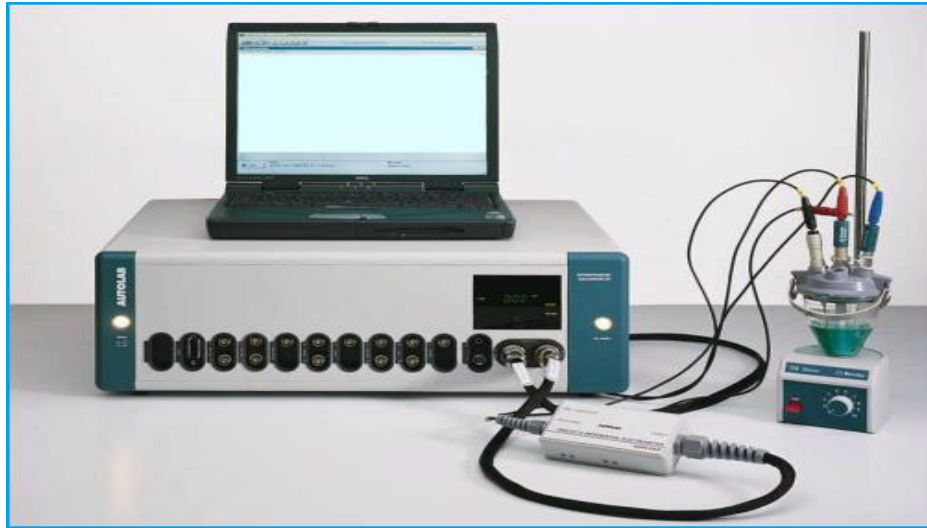
Le montage expérimental il s'assimile à celle d'électrodéposition d'oxyde cuivreux. La cellule est les électrodes sont les mêmes.

Les paramètres utilisés pour la mesure de l'impédance sont les suivants :

- Amplitude du signal imposé :  $\pm 10\text{mV}$
- gamme de fréquences : 100kHz à 1mHz,
- temps d'intégration de 0.125 s.
- type d'ondes : sigle sine
- potentiel appliqué : OCP

Les paramètres utilisés pour l'étude des courbes de courant-potentiel sont les suivants :

-le potentiel appliqué est au tour d'OCP  $\pm 200\text{mv}$



*Figure IV. 2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), voltampérométrie, Montage expérimental, Potentiostat/galvanostat type AutoLab 302N*



*Chapitre V*  
*Résultats et discussion*

Un suivi dans le temps du potentiel de l'électrode en circuit ouvert (OCP), des mesures d'impédance électrochimique en mode potentiostatique à l'OCP, et des courbes de polarisation ont été effectués pour caractériser le comportement électrochimique de l'interface Acier inox316L/oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ / solution de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,1 M, aérée et à différents pH, respectivement 4, 6, 8, sous lumière du jour et à 25°C.

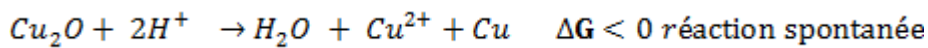
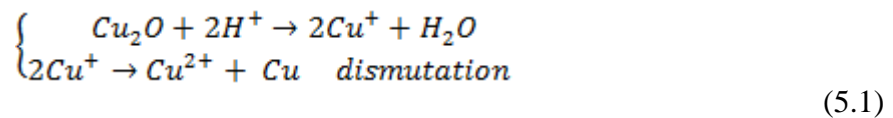
#### IV.1. Considérations théoriques : hypothèses

Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  n'étant pas électroactifs (inertes) dans le domaine du potentiel appliqué et assurant une bonne conductivité, nous avons choisi l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  comme électrolyte support pour l'étude. Nous avons également gardé les conditions d'aération naturelle de l'électrolyte (nous travaillons en milieu aqueux aéré à différents pH). Nous pouvons, par conséquent, considérer les situations suivantes se déroulant simultanément ou séparément :

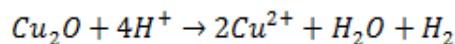
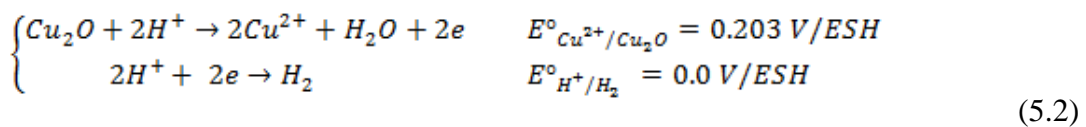
- Une dissolution acido-basique suivie d'une réaction de dismutation.
- Une dissolution provoquée par la présence de l'oxygène
- Une photo-dissolution provoquée par la lumière, étant donné que la couche est exposée à la lumière du jour.

##### 1) Une dissolution acido-basique suivie d'une réaction de dismutation.

Selon Pourbaix [27] cette réaction est thermodynamiquement très probable. Elle donne lieu simultanément à un dépôt métallique et une dissolution sous forme de  $\text{Cu}^{2+}$ . Il s'agit des réactions simultanées en milieu acide suivantes :

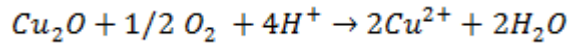
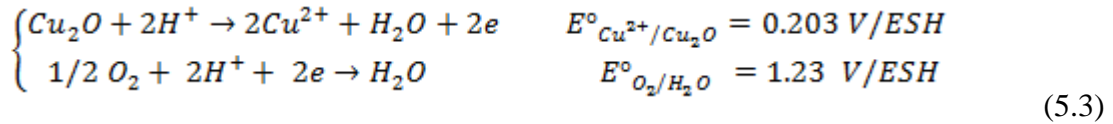


Par ailleurs, la réaction de dissolution due à l'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  par le proton  $\text{H}^+$  est impossible, son énergie libre de Gibbs calculée étant positive,  $\Delta G^0 = 39.85 \text{ kJ/mol}$



### 2) Une dissolution provoquée par la présence de l'oxygène

L'oxygène étant un oxydant relativement puissant  $E^\circ_{O_2/H_2O} = 1,29V/ESH$ , en sa présence en solution, l'oxydation de  $Cu_2O$  est très probable selon les réactions suivantes :



Cette réaction dépendra principalement de la quantité d'oxygène en solution. Elle sera évidemment contrôlée par le phénomène de diffusion.

### 3) Une photo-dissolution provoquée par la lumière

La couche de  $Cu_2O$  étant semi-conductrice de gap égal à 2.1 eV, sous éclairage visible, ils se créent des paires électron-trou qui peuvent générer des réactions, d'oxydation et de réduction. Selon le diagramme des bandes de  $Cu_2O$ , la lumière peut accélérer donc les réactions précédentes d'oxydation et de réduction puisqu'il s'agit d'une polarisation de la surface (sites cathodiques et sites anodiques). Le contrôle diffusionnel des réactions est déterminant. Les vitesses de réactions dépendent de la quantité d'oxygène qui est la réaction prédominante en milieu neutre ou légèrement acide.

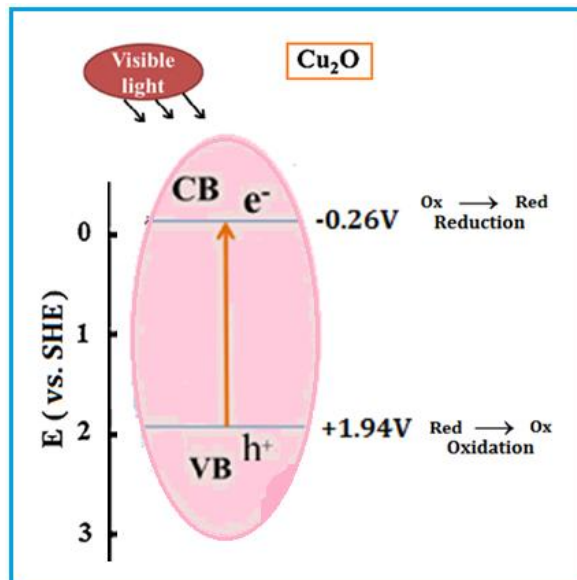


Figure V. 1 Schéma de bandes, de conduction et de valence avec les potentiels de bords de bandes du  $Cu_2O$  calculés selon la méthode de Millikan

[Khelifa A, Bahloul K. Séminaire national de génie de procédés, 2018, Blida]

## IV.2 Aspect pratique

Après avoir préparé convenablement l'électrode, de 1 cm<sup>2</sup> de surface, par un polissage assez fin, un décapage par une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% pendant une minute et rinçage abandon à l'eau distillée, l'électrode est introduite dans un bain de sulfate de cuivre 0.4 M et de lactate 3M à pH 9 et fonctionnant à une température de 60°C (protocole déjà optimisé au sein de notre laboratoire). Le dépôt est réalisé pendant une durée de 45 min. un dépôt de Cu<sub>2</sub>O rougeâtre est obtenu, déjà caractérisé, phot MEB ci-dessous :

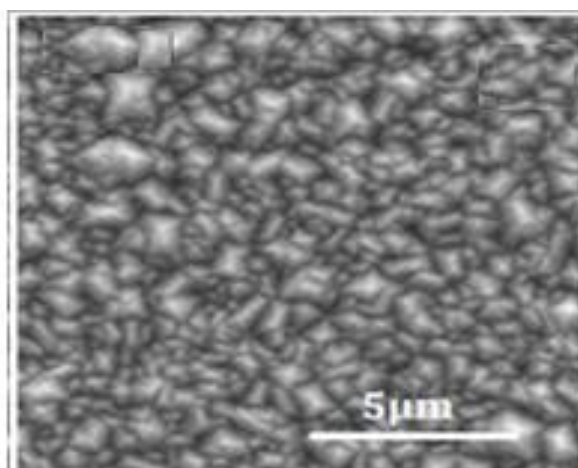


Figure V. 2 Dépôt de Cu<sub>2</sub>O à -04V/ECS, dans CuSO<sub>4</sub>, 0,4M; lactate, 3M; pH9, température 60°C, durée, 45 min.

[Khelifa A, Bahloul K. Séminaire national de génie de procédés, 2018, Blida]

Ensuite, après un rinçage poussé avec de l'eau distillée, l'électrode est introduite dans notre solution de sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1M aéré, exposée à la lumière du jour. Ce sont des conditions proches de celles du fonctionnement dans le cadre de traitement des eaux contaminées par photocatalyse.

### IV.2.1 Suivi du potentiel de l'OCP

La figure V.3 montre l'évolution du potentiel de repos en fonction du temps, nous remarquons que le potentiel est stable pour le temps du séjour considéré. A pH 8, il est plus cathodique alors qu'à pH 6, il est plus positif ; il a une valeur intermédiaire à pH 4. Toutefois ces valeurs sont très proches et on ne peut parler d'un changement significatif dans le comportement, variation entre 0,007 et 0,021V/ECS. Nous pensons que le matériau est relativement stable dans cette zone de pH.

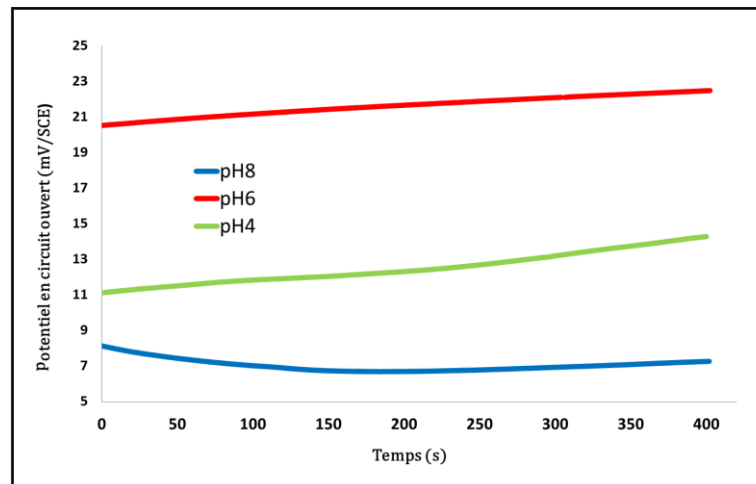


Figure V. 3 Evolution de l'OCP en fonction du temps pour différents pH.

#### IV.2.2 Courbe intensité-potentiel

Les courbes de la figure V ont été obtenues au voisinage du potentiel de repos à différents pH. On remarque que pour pH 8 et pH 6 les pentes sont pratiquement identiques avec des potentiels à courant nul différents. Par contre la pente est plus raide à pH 4, ce qui révèle une activité électrochimique plus importante, la couche est moins stable avec l'acidité.

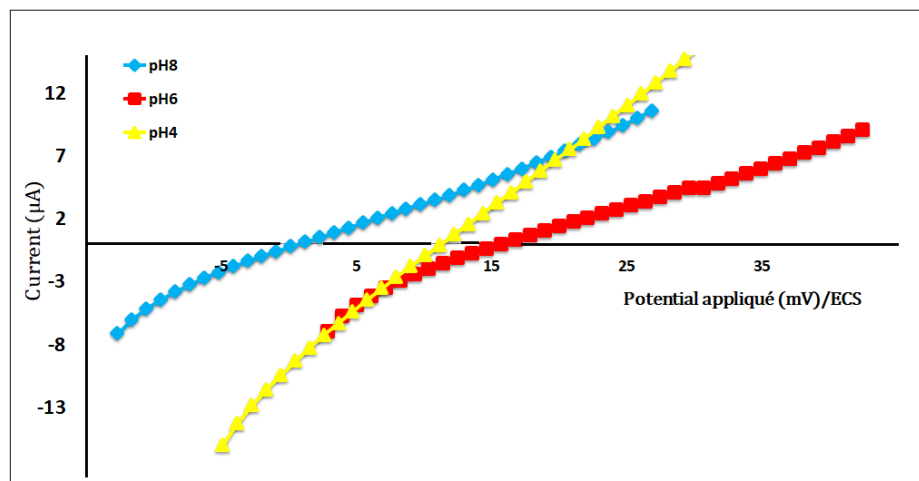


Figure V. 4 Évolution des courbes de polarisation de l'interface 316L/Cu<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à 25°C pour différents pH.

Lorsqu'on emploie la représentation de Tafel figure V.5 ci-dessous nous pouvons déduire le courant de dissolution ainsi que les paramètres cinétiques de Tafel indiqués dans le tableau V.1 ci-dessous.

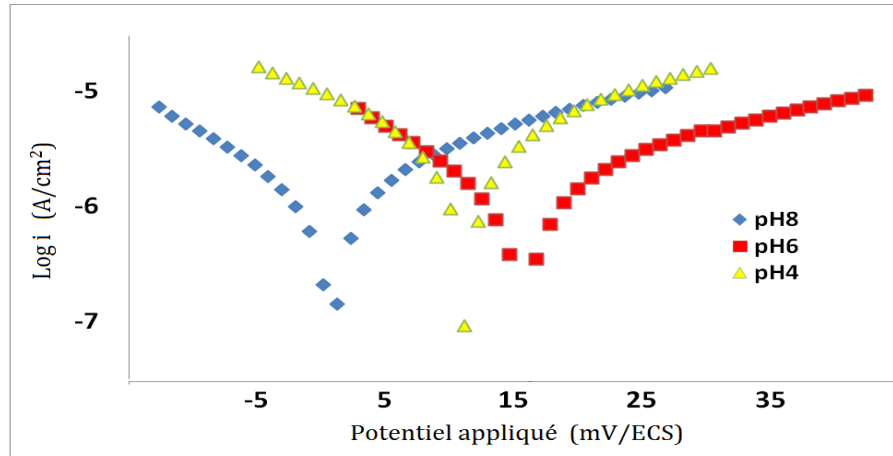


Figure V. 5 Droites de Tafel de l'interface 316L/Cu<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à 25°C pour différents pH.

Nous remarquons la présence de deux branches, une cathodique de pente  $b_c$  qui prend des valeurs -34.4, -37.2 et -50.3 mV/dec. respectivement pour pH 8, 6 et 4. Et l'autre anodique  $b_a$  prenant les valeurs de 29.4, 25.8 et 43.5 mV/déc. Les courants de corrosion sont estimés à 2.0, 2.2 et 8.0  $\mu\text{A/cm}^2$  qui équivalent à 0.022, 0.026 et 0,093 mm/an respectivement. Ces valeurs révèlent une stabilité importante de notre couche d'oxyde pour assurer un temps de fonctionnement en continu assez long dans des solutions identiques à notre solution et à des pH comparables, ou d'être utilisé pendant plusieurs cycles dans un fonctionnement de dépollution en batch sans subir de dommage ou de dégradation significatif. Il est à signaler que l'activité de la surface augmente avec la diminution du pH. Plus la solution est acide plus le courant de dissolution est important.

Tableau V. 1 Paramètres cinétiques de Tafel et courant de corrosion à différents pH

	$b_a$ (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	$E_{corr.}$ (mV/ECS)	$i_{corr.}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	$R_p$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$v_{corr}$ (mm/an)
pH8	29.4	34.4	0.8	2.04	3.2760	0.0223
pH6	25.8	37.2	15.7	2.24	2.9534	0.0260
pH4	43.5	50.3	11.2	8.01	1.2650	0.0931

#### IV.2.3 Mesures d'impédances

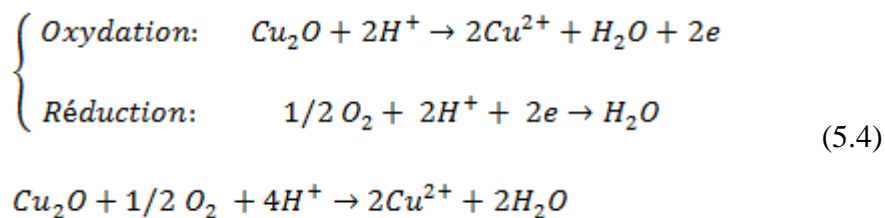
Ces mesures nous permettent en effet de déceler les étapes réactionnelles et l'étape limitante le cas échéant.

Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées avec une amplitude du signal alternatif de  $\pm 10\text{mV}$  et dans la gamme de fréquences : 100kHz à 1mHz,

*i) Diagramme de Nyquist*

L'analyse des résultats obtenus par les mesures d'impédances (les diagrammes de Nyquist ainsi que les diagrammes de Bode) révèlent une similitude dans le comportement à pH 6 et 8. Alors qu'un début de boucle capacitive est caractéristique du comportement à pH 4. Cela est visible sur la figure V.6 de diagramme de Nyquist, les deux tracés à pH8 et 6 sont superposables pour toute les fréquences représentés par deux droites faisant un angle de  $45^\circ$ . Cette manifestation est attribuée généralement à l'impédance de Warburg traduisant un contrôle diffusionnel du processus. La boucle relative au transfert charge est masquée. Cependant, à pH 4 commence l'apparition d'une boucle capacitive mettant en avant un transfert électronique plus accentué. Ce comportement est répétable dans ces conditions (les essais ont été répétés au moins trois fois).

Ce comportement met en évidence en fait la participation de deux réactions de transfert, une d'oxydation et l'autre de réduction. Nous pensons qu'il s'agit des deux réactions probables suivantes :



Cette réaction dépend à la fois de la quantité de  $\text{O}_2$  et de  $\text{H}^+$  en solution, ou précisément au voisinage immédiat de l'électrode. La diffusion en milieu neutre et alcalin intervient d'une manière prépondérante, et sur la réduction de l'oxygène et sur l'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Elle contrôle tout à fait la vitesse de dissolution de la couche d'oxyde, le phénomène est lent se traduisant par un courant très faible de l'ordre de  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (droites de Tafel, tableau V.1), et montre une droite de Warburg dès les hautes fréquences.

En milieu relativement acide pH 4, la quantité de  $\text{H}^+$  devient sensible et par conséquent la réaction d'oxydation tend à être sous contrôle d'activation (transfert électronique) conduisant à un excès de charge cumulé qui se manifeste par l'apparition d'une boucle

capacitive, et donc une accélération du phénomène, le courant de dissolution déterminé est plus important.

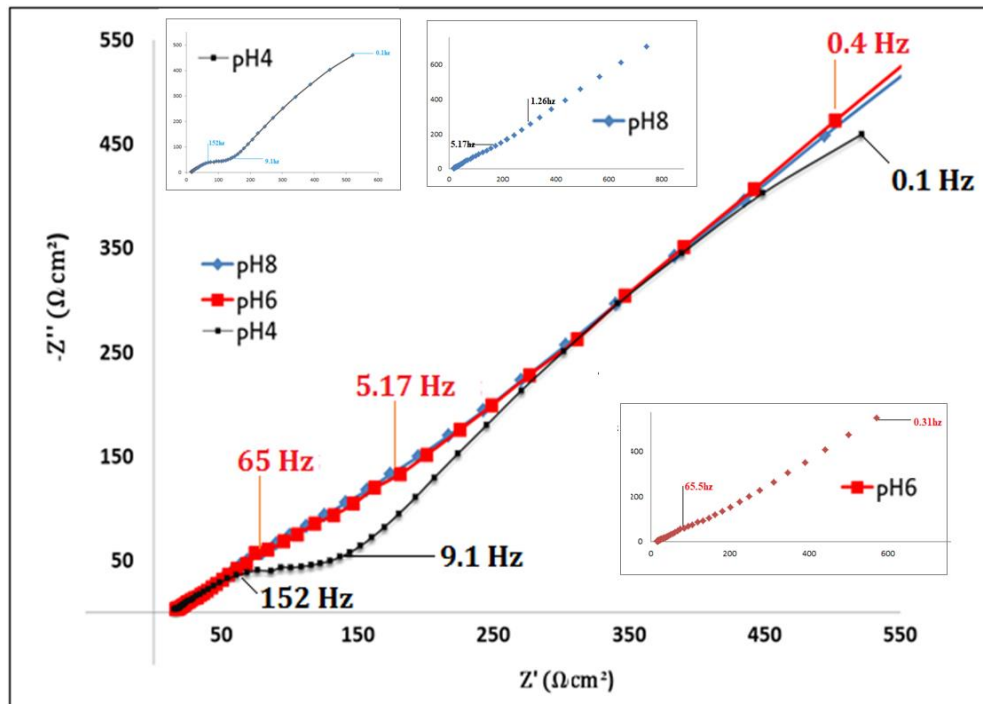


Figure V. 6 Diagramme de Nyquist obtenu au potentiel OCP pour l'interface 316L/Cu<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à 25°C pour différents pH.

### ii) Diagramme de Bode

Les diagrammes de Bode, du module de l'impédance  $Z$  et de la phase  $\varphi^\circ$  en fonction du logarithme de la fréquence, confirment ces affirmations. En effet, les pH 8 et 6, donnent lieu à un comportement identique avec un module de  $Z$  qui dépasse les  $1.5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Et un petit épaulement de la phase avec une constante de temps caractéristique d'une étape de transfert très peu prononcée.

Alors qu'à pH 4, le module de  $Z$  est plus faible de l'ordre de  $0.7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , et on constate la présence d'une constante de temps à hautes fréquences caractéristique de l'étape de transfert, ce qui corrobore les hypothèses considérés.



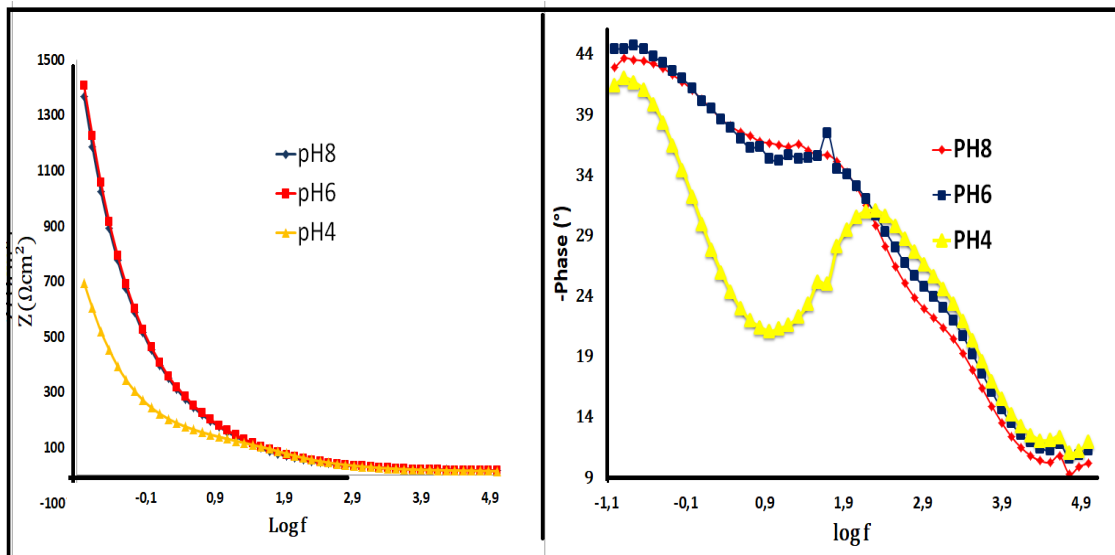


Figure V. 7 Diagrammes de Bode obtenu au potentiel OCP pour l'interface 316L/Cu<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M à 25°C pour différents pH.

D'autre part, ce comportement peut être assimilé à un circuit électrique équivalent de Randles qui fait intervenir une impédance de diffusion de Warburg. Figure V.8 ci-dessous.

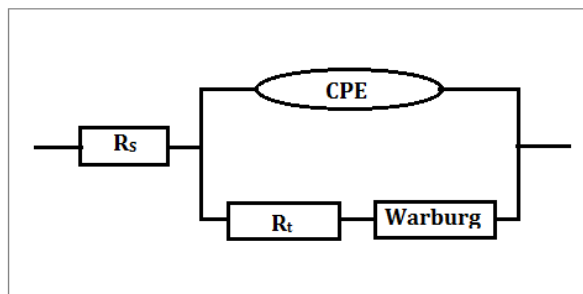


Figure V. 8 Circuit électrique équivalent de Randles

Nous pouvons ainsi conclure que la qualité de la couche obtenue par électrodéposition dans les conditions sus-mentionnées est assez stable dans les conditions travail testées, pH légèrement acide, neutre ou alcalin même aérées et en présence de la lumière.

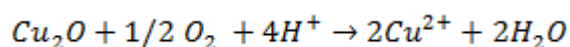
## Conclusion générale

L'oxyde cuivreux est un matériau prometteur pour le traitement photocatalytique des polluants organiques notamment émergents dans l'eau ou dans l'air. C'est un semiconducteur qui possède un gap de 2,1eV le qualifiant à être un matériau très actif sous lumière visible et donc sous rayonnement solaire. D'autant plus qu'il est facile à déposer sous forme de couche mince sur un substrat métallique pour le rendre accessible à moindre coût. Néanmoins la technique de dépôt doit être bien maîtrisée pour assurer des structures de dépôt assez stables en particulier dans les effluents à traiter.

Au sein de notre laboratoire, des dépôts de Cu<sub>2</sub>O sur acier inox type 316L ont été obtenus par électrodéposition dans des conditions optimisées. Ces dépôts en couches minces ont réalisé des efficacités de photodégradation de colorants organiques très satisfaisante en plusieurs cycles (plus d'une dizaine de cycles).

L'objectif de ce travail est de confirmer la tenue et la stabilité du dépôt de Cu<sub>2</sub>O obtenu dans ces conditions dites optimisées, quand il est soumis aux conditions de traitement des effluents industriels, lesquels sont caractérisés généralement par un pH neutre. Les tests réalisés ont permis de conclure les points suivants

- Les courbes OCP en fonction du temps ont montré une stabilité de la surface dans le temps à différents pH testés 4, 6, et 8 ; les valeurs étaient très proches pour déceler quelconques modification de nos surfaces
- Les courbes potentiodynamiques de Tafel nous ont permis de mettre en évidence deux réactions à la surface l'une anodique et l'autre cathodique qui ont été attribuées à l'oxydation de Cu<sub>2</sub>O en Cu<sup>2+</sup> et la réduction de l'oxygène moléculaire dissous dans la solution aqueuse. Le courant de corrosion est très faible à pH 6 et 8, de l'ordre de 2µA/cm<sup>2</sup>, et il augmente légèrement à pH 4 pour atteindre une valeur autour de 8 µA/cm<sup>2</sup>. Cela confirme la tenue et la stabilité de nos couches dans le milieu d'étude choisi, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M aéré naturellement.
- Les mesures d'impédance électrochimique ont confirmées la prépondérance de la réaction globale suivante :



et ont révélées le caractère lent et diffusionnel de O<sub>2</sub> et H<sup>+</sup> qui contrôle la cinétique des réactions se déroulant à la surface.

En définitive on peut conclure que la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formée est assez stable pour les applications aux quelles elle est prédestinée.

## Références bibliographiques

- [1] Le Gorrec B. «Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale». France. 2005.
- [2] Barral G, Le Gorrec B, Montella C. «Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques». Grenoble, 2003.
- [3] Verot M. «Électrochimie: Thermodynamique, Cinétique, Piles, Accumulateurs, Diagrammes, Titrages». Agrégation de physique-chimie. Ecole normale supérieure (ENS) de Lyon. 2015. <http://agregationchimie.free.fr/>
- [4] Le Chasseur M. «Développement d'électrodes à base d'oxydes de Manganèse ( $MnO_2$ ) pour application dans une supercapacité électrochimique». Mémoire de master. Faculté : chimie. Université du Québec à Montréal Canada. 2010.
- [5] Kerdoud D. «Préparation par électrochimie et CVD ultrasonore des couches de  $TiO_2$  en vue de la dépollution de l'eau .étude cristallographique et électrochimique». Mémoire de magister). Faculté des sciences. Université des Frères Mentouri (Constantine1) Algérie. 2005.
- [6] Blal M. «Application de la Spectroscopie d'Impédance à Une Membrane Echangeuse d'Ions». Mémoire de master. Université des sciences et de la technologie d'Oran. Algérie,2011
- [7] El-Hassane A. «Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge. Évaluation de l'influence de l'humidité» Thèse de doctorat. Faculté des Sciences et Techniques. Université Henri Poincaré, Nancy1.France. 2009.
- [8] Jorcin J. « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu». Science et génie des matériaux. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse France. 2007.

- [9] Calmet A. «Analyse du comportement électrochimique de matériaux d'électrodes biocompatibles, utilisables comme électrodes dans un dispositif de diagnostic médical non invasif ». Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01651345>
- [10] Huang V., Vivier V., Orazem M., Pébère N., Tribollet B. « The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode». *Journal of The Electrochemical Society*. 154(2), C81–C88, 2007.
- [11] Gruet D. «Modélisation cinétique de la spectroscopie d'impédance électrochimique de cellules Lion». *Chimie théorique et/ou physique*. Sorbonne Université, 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02885982>
- [12] Markovskyy B. « Basics of Impedance Spectroscopy». Summer Courses. Bar-Ilan University. 2014.
- [13] Gabrielle C., Keddam M. «Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics». *Electrochimica Acta*. Vol. 41. (1996).
- [14] Jafarian M., Gopal F., Danaee I., Biabani R., et Mahjani M. «Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl» *Electrochimica Acta*, Vol. 53 (2008) 4528-36.
- [15] Li P., Tan T., Lee J. « Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid». *Corrosion Science*. Vol. 38 (1996) 1935-55.
- [16] Johanaa M. «Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate. *Matériaux*». Université Paris-Est, 2010. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00492692>.
- [17] Barsoukov E., Mac Donald J., *Impedance spectroscopy theory, experiment, and application*, 2<sup>nd</sup> edition, wiley-interscience, hoboken, NJ, 2005.
- [18] Brockris J, Reddy A., Aldeco M. «Modern Electrochemistry». Vol.2A: Fundamentals of eletrodicts. Second edition, Kluwer Academic Publishers. 2002
- [19] Toupin J. « Photoélectrolyse de l'eau: Etude de matériaux semiconducteurs de type p comme photocathode pour la réduction de protons en H<sub>2</sub> ». Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. 2016.
- [20] Young A., Schwartz C. «Electrical conductivity and thermoelectric power of Cu<sub>2</sub>O». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 30. Issue 2. 1969.

- [21] Gopalakrishna D., Vijayalakshmi K., Ravidhas C., « Effect of annealing on the properties of nanostructured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity». *Ceramics International*. Vol. 39, Issue 7, 2013.
- [22] Liao L., Yan B., Hao Y., Xing G., Liu J., Zhao B., Shen Z., Wu T. «P-type electrical, photoconductive, and anomalous ferromagnetic properties of Cu<sub>2</sub>O nanowires». *Applied physics letters*. Vol. 94, 2009.
- [23] Laidoudi S. «Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu<sub>2</sub>O)». Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Setif-1 Algérie.
- [24] Kennard E., Dieterich E. «An effect of light upon contact potential of selenium and cuprous oxide». *Physics reviews* 9, 1917
- [25] Grondahl L. «Theory of a new solid Junction rectifier». *Journal Science*. 1926
- [26] Kerour A. « Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique.». Thèse de doctorat. Université des Frères Mentouri (Constantine1) Algérie. 2018.
- [27] Pourbaix. M « Équilibres électrochimiques. » Éd. Masson. Paris. 1963

*[Khelifa A, Bahloul K. Séminaire national de génie de procédés, 2018, Blida]*