



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad Dahleb - Blida 1



Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique

Faculté des Sciences

Département de Physique

Mémoire Fin d'Etude

Pour l'obtention du diplôme de master en physique

Spécialité : Physique des matériaux

Thème

**Élaboration et caractérisation des nanocomposites
ZnO-CuO pour application stockage d'énergie**

Présenté par :

Meherhera roukia

Devant le jury :

Dr. S. Brahimi	MCB /USDB1	Présidente
Dr. A. Mraoufel	MCB /USDB1	Examinatrice
Dr. S. Ouir	MCB / USDB1	Encadreur
Pr. N. Gabouze	Dr / CRTSE	Co-Encadreur

Année universitaire : 2021/2022

*" Ne courez pas après le succès,
faites simplement ce que vous aimez
et en quoi vous croyez,
et le succès viendra de lui-même."*

David frost

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (C.R.T.S.E) à Alger.

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude à la directrice de ce mémoire, Mme **Ouir Souad**, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je tiens à remercier aussi mon co-encadreur, le Professeur **Gabouze Noureddine**, directeur de recherches au niveau du CRTSE, pour sa patience et surtout pour sa confiance, ses remarques et ses conseils, sa disponibilité et sa bienveillance. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

J'exprime toute ma reconnaissance à madame **Brahimi Sounila** pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire. Que Madame **Mraoufel Ahlam**, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail pour toutes leurs remarques et critiques. Je tiens aussi à remercier monsieur le chef du département de physique : monsieur **Mouzali A.** ainsi que tout le personnel et les enseignants du département pour leur soutien inestimable. A tous mes enseignants qui m'ont initié aux valeurs authentiques, en signe d'un profond respect et d'un profond amour **Mr Rekik, Mr Boumeddiene, Mme Bouamra.**

Un stage de fin d'étude n'est pas l'occasion de se former seulement, c'est aussi pouvoir rencontrer des personnes formidables comme **Boudeffar Fatima** que je remercie beaucoup pour son aide, ainsi je remercie tous les membres de laboratoire pour leurs aides (**Achouak, Kheira, ...**).

Un grand merci à tous mes amies qui m'ont soutenu dans les moments difficiles, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidée à la réalisation de ce modeste mémoire.

Enfin je ne saurais clore cette page sans remercier mon mari **Abdelatif** pour l'aide, la confiance et le soutien moral dont il a fait preuve tout au long de ces années.

Dédicace

« À mes chers parents

A toute ma famille pour leur soutien

A tous mes amis

Merci d'être toujours là pour moi

ملخص

في هذا العمل، نستخدم الترسيب المشترك للمركبات النانوية ZnO / CuO على ركائز الألومنيوم لدراسة خصائصها الكهربائية، وبالتالي تطبيقها على التخزين الكهروكيميائي في بطاريات Li-ion. بعد تطوير عيناتنا، واصلنا وصف مورفولوجيا أسطحها باستخدام تقنيات توصيف مختلفة: المسح المجهر الإلكتروني (SEM) جنباً إلى جنب مع التحليل الطيفي للأشعة السينية لتشتت الطاقة (EDS)، وانحراف الأشعة السينية (XRD)، والتحويل الطيفي للأشعة تحت الحمراء من فورييه (فتير). تشير جميع نتائجنا إلى أن مركباتنا النانوية ستكون مرشحة جيدة للتطبيقات الإلكترونية.

أخيراً، درسنا سلوكه الكهروكيميائي باستخدام ثلاثة (03) واثنين (02) قطب كهربائي خلايا (Swagelok) في خليط من فوق كلورات الليثيوم ($LiClO_4$) وكربونات البروبيلين (PC) بالكهرباء، حيث لاحظنا قمم الأكسدة والاختزال على منحنى I-V لسلوك البطارية، لذلك تمكنا من تحقيق ما يقرب من 140 دورة تفريغ شحن بسعة كتلة محددة تقارب 400 مللي أمبير / جرام، مما يشير إلى أن مادة ZnO / CuO لدينا مرشحة جيدة لتطبيقات بطارية أيون الليثيوم.

الكلمة الرئيسية: أكسيد الزنك وأكسيد النحاس والجسيمات النانوية والترسيب الكهربائي وبطارية ليثيوم أيون

Résumé

Dans ce travail, nous avons élaborés et caractérisés des couches minces de nanocomposites ZnO/CuO et ce dans la perspective de développer des dispositifs pour le stockage électrochimique d'énergie plus précisément cathode pour batterie ion-lithium.

Les nanocomposites ZnO/CuO ont été déposés sur des substrats aluminium avec succès par voie électrochimique. L'effet de la concentration de Cu^{2+} dans la solution sur les propriétés des nanocomposites ZnO/CuO a été étudié. L'observation MEB de la surface du nanocomposite CuO/ZnO indique une morphologie en forme de fleur. Les résultats de la caractérisation XRD et FTIR ont confirmé l'élaboration de nanocomposites CuO/ZnO. Les performances électrochimiques de ce dernier, étudié comme électrode de travail dans une configuration de cellule à trois électrodes dans un électrolyte organique stable (LiPF₆ / carbonate d'éthylène (EC) et carbonate de diéthyle (DEC) avec carbonate de vinylène (VC)), ont montré des pics de réduction et d'oxydation correspondant respectivement à la formation de LiZn. Nous avons donc pu réaliser près de 140 cycles de charge-décharge avec une capacité massique spécifique de près de 400 mAh/g, ce qui indique que notre matériau ZnO/CuO est un bon candidat pour les applications de batterie lithium-ion.

Mots clés : Oxide de zinc, Oxyde de cuivre, Nanoparticules, Electrodeposition, Batterie Li-ion.

Abstract

In this work, we use the co-deposition of ZnO/CuO nanocomposites on aluminum substrates to study their electrical properties, thus applying them to electrochemical storage in Li-ion batteries. After developing our samples, we continued to characterize the morphology of their surfaces using various characterization techniques: Scanning Electron Microscopy (SEM) combined with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Diffraction of X-rays (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). All our results suggest that our nanocomposites will be good candidates for electronic applications.

Finally, we studied its electrochemical behavior with a system of three (03) and two (02) electrodes (Swagelok cells) in a mixture of lithium perchlorate ($LiClO_4$) and propylene carbonate (PC) electrolyte, where we noticed oxidation and reduction peaks on the I-V curve of the battery behavior, so we were able to achieve almost 140 charge-discharge cycles with a specific capacity of almost 400 mAh/g, which indicates that our ZnO/CuO material are good candidate for lithium-ion battery applications.

Key words : Zinc oxide, Copper oxide, Nanoparticles, Electrodeposition, Li-ion Battery

Sommaire

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale.....	1
Références de l'introduction générale.....	4
1 Chapitre1 : État de l'art.....	5
1.1 Introduction.....	6
1.2 Les oxydes de cuivre.....	6
1.2.1 L'oxyde cuivreux (Cu ₂ O)	6
1.2.2 L'oxyde cuivrique (CuO)	7
1.3 L'oxyde de zinc.....	9
1.3.1 Généralités	9
1.3.2 Structures de ZnO.....	10
1.3.3 Propriétés générales de ZnO.....	11
1.3.4 Applications de l'oxyde de zinc	13
1.3.5 Applications du ZnO en couches minces :	15
1.4 Les nanocomposites ZnO-CuO.....	15
1.4.1 Généralités :.....	15
1.4.2 Propriétés générales de ZnO-CuO.....	15
1.4.3 Applications des nanocomposites ZnO-CuO.....	16
1.5 Méthodes de dépôt des couches minces de ZnO-CuO.....	16
1.6 L'électrodéposition et les semi-conducteurs.....	17
1.6.1 Notion sur l'électrodéposition	17
1.6.2 Les semi-conducteurs	20
1.6.3 Interface semiconducteur-électrolyte : structure et diagramme énergétique à l'équilibre.....	22
1.6.4 La Co-déposition	23
1.6.5 Avantages et inconvénients de la méthode électrodéposition	23
1.7 Références bibliographiques	25
2 Chapitre 2 : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation	28
2.1 Introduction.....	29

2.2	Électrodéposition des nanocomposites ZnO-CuO	29
2.2.1	Dispositif expérimental.....	29
2.3	Procédure expérimentale.....	30
2.3.1	Choix et nettoyage des substrats.....	30
2.3.2	Préparation des bains électrolytique	31
2.3.3	Conditions d'élaboration.....	32
2.4	Technique électrochimique	33
2.4.1	La voltampérométrie cyclique	33
2.4.2	Chronoampérométrie	34
2.4.3	La chronopotentiométrie.....	35
2.5	Les techniques de caractérisation.....	35
2.5.1	Diffraction des Rayons X	35
2.5.2	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :.....	38
2.5.3	Microscopie électronique à balayage (MEB) :	39
2.5.4	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	40
2.6	Stockage électrochimique de l'énergie	41
2.6.1	La batterie au lithium :.....	41
2.6.2	Instruments et Appareils de mesures électrochimiques.....	42
2.7	Les références bibliographiques.....	45
3	Chapitre 3 : Résultats et discussions	46
3.1	Introduction.....	47
3.2	Étude électrochimique de la solution de dépôt de ZnO-CuO	47
3.2.1	Comportements voltaampérométrie :	47
3.2.2	Comportement chronoampérométrie :.....	48
3.3	Caractérisations des nanocomposites ZnO-CuO en couches minces.....	50
3.3.1	Caractérisation structurale	50
3.3.2	Caractérisations morphologiques.....	52
3.3.3	Caractérisation par spectroscopie IR (FTIR) :.....	55
3.4	Performances électrochimiques des nanocomposites ZnO-CuO en couches minces	55
3.4.1	Comportement électrochimique à trois (03) électrodes :.....	55
3.4.2	Comportement électrochimique à (02) électrodes	58
3.4.3	Processus de Charge-Décharge :	58
3.5	Conclusion :	60

3.6	Reference bibliographie	61
	Conclusion générale	63

Liste des tableaux

Tableau 1-1 Caractéristiques de la maille hexagonale Wurtzite de ZnO.	11
Tableau 2-1 : les compositions des bains utilisés.	31
Tableau 2-2 : Tableau périodique des éléments.	42
Tableau 3-1 : Les valeurs de la taille des cristallites en fonction de concentration de Cu ²⁺ + dans la solution électrolytique.	52

Liste des figures

Figure 1-1 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxyde de cuivreux Cu_2O [1]	6
Figure 1-2 : Schéma représentant la structure cristalline de CuO [9]	7
Figure 1-3: Représentation schématique d'une cellule unitaire CuO monoclinique [9]	8
Figure 1-4 : Structure des bandes d'énergie de CuO calculer par la méthode DFT+U [11].....	8
Figure 1-5 : Structure cristalline du ZnO de type Wurtzite [21].....	10
Figure 1-6: Diagramme de bande (à gauche) et densité d'états (à droite) du ZnO calculés à partir d'une approche GGA+U+ Δ (lignes noires) ou HSE03+GW (lignes rouges).[22]	12
Figure 1-7 : Transmission optique des films minces $\text{ZnO} : \text{Al}$ recuit à 500°C [26]	13
Figure 1-8: Organigramme représente les différentes méthodes pour déposer une couche mince	17
Figure 1-9 Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.....	18
Figure 1-10 : les trous et l'électron dans le semi-conducteur.....	20
Figure 1-11 : Diagramme des bandes d'énergies d'un semi-conducteur extrinsèque de type n et type p	21
Figure 1-12 : Diagramme énergétique de l'interface semi-conducteur (p et n) /électrolyte redox (a) et (c) avant le contacte et (b) et (d) après le contacte.	22
Figure 1-13 : Procédé de Co-déposition électrolytique.....	23
Figure 2-1 Photographie de montage de l'électrodéposition.....	29
Figure 2-2: Schéma de montage électrochimique à trois électrodes	30
Figure 2-3: Solutions électrolytiques contenant $0,5 \text{ M} (\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) + \text{X} (\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$, $\text{X} = 1\text{mM}$ (a), 5mM (b), 10mM (c), 15mM (d), 20mM (e) et 30mM (f) respectivement.	31
Figure 2-4: La cellule électrochimique utilisé pour l'électrodéposition.	32
Figure 2-5 : Électrode de travail (plaque d'aluminium) et contre électrode (plaque de zinc) .	33
Figure 2-6 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.....	34
Figure 2-7 : Courbe obtenue par chronoampérométrie	35
Figure 2-8 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par le plan.....	36
Figure 2-9 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant de rayons X	37
Figure 2-10 : Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR	38
Figure 2-11 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR/ATR) Thermo Nicolet NEXUS 670 (CRTSE).....	38
Figure 2-12 : Schéma de fonctionnement du microscope électronique à balayage(MEB).	39
Figure 2-13 : Microscope Électronique à Balayage (MEB) couplé à une Sonde d'analyse Dispersive en Énergie (EDS), Quanta 650, (laboratoire PUNDAPL-USDB1).	40
Figure 2-14: Principe de fonctionnement d'une batterie au Lithium.	41
Figure 2-15 : Les composants d'une batterie au lithium	43
Figure 2-16 : Les composants d'une cellule swagelok.....	43
Figure 2-17 : Principe de recharge dans les batteries au Lithium	44
Figure 3-1 : Voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat d'aluminium en milieu $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 10 \text{ mM}$ et $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 0.5 \text{ M}$, $T = 65^\circ\text{C}$	48

Figure 3-2 : Courbes chronoampérométriques de dépôt du ZnO-CuO sur l'aluminium à une intensité de courant égal $I = -150\text{mA}$.	49
Figure 3-3 : a) Échantillon de dépôt de ZnO/CuO sur l'Al, b) contre électrode (plaque de zinc)	50
Figure 3-4 : Diffractogrammes des rayons X des nanocomposites ZnO/CuO déposés sur Aluminium en milieu $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 0,5\text{ M}$ et $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ pour différentes concentrations de Cu^{2+} : 1mmol/L(a) 5mmol/L (b) et 10mmol/L (c) 15mmol/L(d) 20mmol/L(e) 30mmol/L (f) respectivement.	51
Figure 3-5: Image MEB du nanocomposite ZnO/CuO en couche mince obtenus à partir de bains d'électrodéposition contenant 0,5 M de Zn^{2+} et 1 mM de Cu^{2+} .	53
Figure 3-6 : Images MEB des couches minces de nanocomposites ZnO/CuO obtenus à partir d'un bain d'électrodéposition contenant 0,5 M de Zn^{2+} et 20 mM de Cu^{2+}	53
Figure 3-7 : Spectre EDX d'un film nanocomposite CuO/ZnO, obtenus à partir de bains d'électrodéposition contenant 0,5 M de Zn^{2+} et 1 mM de Cu^{2+} (a) 20 mM de Cu^{2+} (b)	54
Figure 3-8 : Spectre FTIR du nanocomposite ZnO/CuO dans la plage (a) 400-4000 cm^{-1} (b) 400-700 cm^{-1}	55
Figure 3-9 : Courbe CV de l'électrode de nanocomposite ZnO/CuO dans LiClO_4 (1M) dans le carbonate de propylène (PC)	57
Figure 3-10 : Une cellule Swagelok ZnO/CuO-Li à deux électrodes avec un potentiel de 2.68V.	57
Figure 3-11 : Courbe courant-tension pour une cellule swagelok à deux électrodes ZnO/CuO-Li.	58
Figure 3-12 : Les cycles charge et décharges (E(t)) d'une électrode de ZnO/CuO-Li dans une solution de LiClO_4/PC	59

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des différentes applications Tel que : photovoltaïques, Photodétecteurs UV et les batteries [1,2].

Depuis, des recherches intenses ont été relancées sur l'étude de l'oxyde de zinc (ZnO) comme un TCO très prometteur, en raison de sa disponibilité à la surface de la terre, sa non toxicité, qui est sa propriété fondamentale attractive. Le ZnO est un semi-conducteur II-VI, qui présente une structure hexagonale Wurtzite stable dans des conditions normales. Il se présente comme un excellent émetteur de lumière dans l'Ultra-Violet (UV), notamment grâce à sa grande valeur d'énergie de bande interdite (3.37eV à température ambiante). En plus, il possède d'excellentes propriétés électriques, catalytiques et optiques, qui lui confèrent un potentiel d'exploitation dans de nombreux domaines d'applications en optoélectronique y compris les photodétecteurs [3], les diodes électroluminescentes (DEL), les dispositifs laser [2] et les contacts électriques transparents pour les applications en photovoltaïque. En outre, les couches minces du ZnO sont largement utilisées comme batterie en raison de plusieurs caractéristiques intéressantes telles que sa capacité théorique élevée, sa facilité de synthèse [4].

Actuellement, les meilleurs TCO sont tous des semi-conducteurs de type n alors que les semi-conducteurs de type p affichent des propriétés électriques et optiques moindres. Cela rend difficile la fabrication de jonctions p-n transparentes, qui pourraient ouvrir la voie à l'électronique transparente. En effet, afin d'obtenir une telle jonction, il est nécessaire de disposer d'un matériau de type n et d'un matériau de type p ayant des performances similaires. La limite se situe au niveau des TCO de type p car même les plus performants d'entre eux présentent des transmittances dans le visible trop faible pour pouvoir être utilisés.[5] d'où l'intérêt de la recherche sur les nanocomposites à base des TCO.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux nanocomposites à base d'oxyde de zinc. Et Parmi les TCO de type p, nous avons choisis l'oxyde de cuivre (CuO) qui est un semi-conducteur de type p possédant une bande interdite de l'ordre de 1.2 eV.

L'oxyde de cuivre est chimiquement stable, dur, non toxique, abondant dans la nature et donc bon marché.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour synthétiser les nanocomposites ZnO/CuO, parmi lesquelles on peut citer les méthodes classiques telles que le PVD (Physical Vapor Deposition) et le CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces techniques nécessitent des techniques complexes. Et équipements coûteux ; vide très poussé, haute température, etc.

Par contre l'électrodéposition est une technique chimique, connue depuis longtemps. Elle offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grande homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Cette méthode a été largement utilisée dans l'élaboration des films minces d'oxydes métalliques. Elle présente aussi l'avantage de coût et ne nécessite pas d'équipement important.

L'objectif de notre étude est l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites ZnO/CuO sous forme de couches minces par voie électrochimique sur des substrats en aluminium, en vue de réaliser une batterie au Li-CuO/ZnO. L'effet de la concentration de Cu^{2+} dans la solution sur les propriétés des nanocomposites ZnO/CuO a été étudié.

Notre travail sera présenté en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique touchant les principales propriétés de ZnO, CuO et des nanocomposites CuO-ZnO et les principaux domaines de leurs applications. Nous présentons ensuite les différentes méthodes de déposition des couches minces, avec un petit rappel sur les semi-conducteurs et la déposition des métaux sur les semi-conducteurs.
- Le deuxième chapitre présente les conditions expérimentales et décrit la méthode utilisée pour l'élaboration des nanocomposites CuO-ZnO ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos dépôts telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).
- Le chapitre 3 concerne l'étude de l'électrodéposition des couches minces de nanocomposites ZnO/CuO sur Aluminium en fonction de la concentration du Cu^{2+} dans

la solution électrolytique. Les résultats obtenus à partir de différentes méthodes d'analyses ainsi que le comportement électrochimique de nos dépôts, ont été discutés.

Enfin, Nous terminerons par une conclusion générale.

Références de l'introduction générale

- [1] S. H. Jeong, J.H. Park, B. T. Lee, Effects of Mg doping rate on physical properties of Mg and Al co-doped $Zn_{1-x-0.02Mg}Al_{0.02}O$ transparent conducting oxide films prepared by rf magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 617 (2014) 180–184.
- [2] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, Structural, optical and photocurrent properties of un doped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol–gel spin coating technique, *Mater. Lett.* 134 (2014) 248-251.
- [3] C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, Mg doping induced high structural quality of sol–gel ZnO nanocrystals: Application in photocatalysis, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 855–863.
- [4] (Singh, Rini & Ichikawa, Takayuki & Jain, Ankur. (2021). Zinc oxide as promising anode material for Li-ion battery. 10.1016/B978-0-12-818900-9.00003-6.
- [5] Laurent Bergerot. Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque. *Matériaux*. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. ffNNT : 2015GREAI003ff. Fftel-01168478f
- [6] H. Xu, Y. Liu, R. Mu, C. Shao, Y. Lu, D. Shen. F-Doping Effects on Electrical and Optical Properties of ZnO Nanocrystalline Films. . *Appl Phys Lett.*, 86 (2005), 123-107.

Chapitre 1

État de l'art

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous rappelons les propriétés principales des oxydes métalliques tels que le CuO, le ZnO et les nanocomposites ZnO/CuO ainsi que leurs domaines d'applications. Ce chapitre montre l'intérêt de l'étude du nanocomposite que nous avons choisi dans ce travail ainsi que la technique de fabrication utilisée.

1.2 Les oxydes de cuivre

Parmi les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés unique. L'oxyde cuivrique (CuO) et L'oxyde cuivreux (Cu₂O) sont deux composés d'oxyde de cuivre importants en raison de leur stabilité. Ils ont des couleurs, des structures cristallines et des propriétés physiques différentes. Ils présentent une variété intéressante de propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans plusieurs domaines. Dans ce travail on s'est intéressé à l'oxyde cuivrique (CuO).

1.2.1 L'oxyde cuivreux (Cu₂O)

L'oxyde cuivreux (Cu₂O) a une structure cubique assez simple. Il peut être décrit comme une cellule cubique, dans des atomes d'oxygène sont aux angles avec une unité tétraédrique au centre. Dans le réseau, chaque atome de cuivre coordonne avec deux atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre, Figure 1.1 [1]

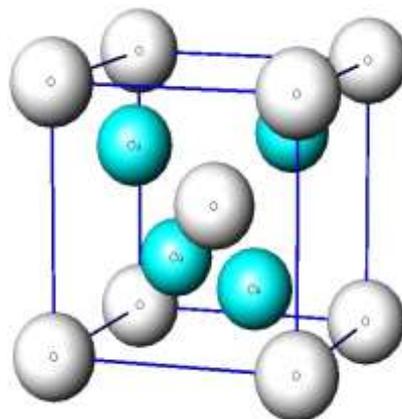


Figure 1-1 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxyde de cuivreux Cu₂O [1]

L'oxyde Cu_2O est un semi-conducteur à gap direct, naturellement de type p avec une largeur de bande interdite de 2,17 eV et une énergie de liaison de l'exciton élevée (140 eV). Ses propriétés de conversion photoélectrique sont suffisamment élevées pour permettre son utilisation dans la fabrication de cellules solaires avec une efficacité maximale théorique possible de 13% [2].

1.2.2 L'oxyde cuivrique (CuO)

1.2.2.1 Généralités

L'oxyde de cuivre (CuO) est l'un des semi-conducteurs potentiels de type p et attire considérablement l'attention en raison de ses excellentes propriétés optiques, électriques, physiques et magnétiques [3,4], qui peuvent être utilisées dans un très grand nombre de domaines, dans les cellules solaires [5], les batteries [6], les systèmes de stockage magnétiques [7] et les capteurs de gaz [8].

1.2.2.2 Structures de CuO

L'oxyde cuivrique cristallise selon la structure monoclinique $C2/c$, la maille contient quatre molécules CuO. Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. On trouve dans le plan (110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome de O est coordonné à quatre atomes de Cu pour former un tétraèdre déformé (**Figure 1.2**). [9]

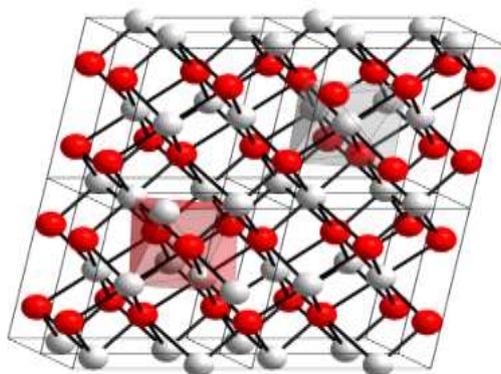


Figure 1-2 : Schéma représentant la structure cristalline de CuO [9]

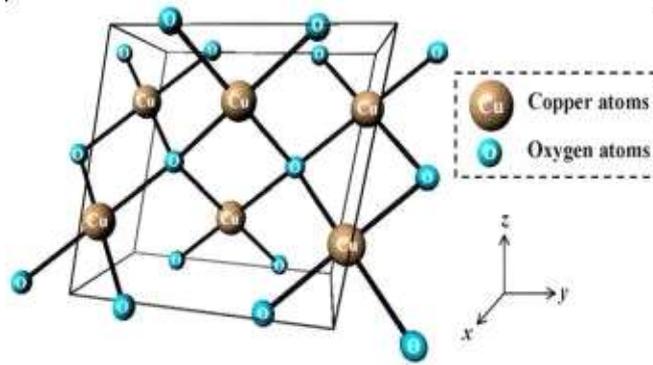


Figure 1-3: Représentation schématique d'une cellule unitaire CuO monoclinique [9]

1.2.2.3 Propriétés électroniques et électriques

L'oxyde de cuivre CuO est un semi-conducteur de type p avec une énergie de la bande interdite E_g comprise entre 1.2 et 1.7 eV. Le CuO montre généralement une faible conductivité. De grande variation dans les valeurs de résistivité ont été rapportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semi-conducteurs ou bien encore les captures de gaz à base de semi-conducteur. Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène (figure 1-4) [10].

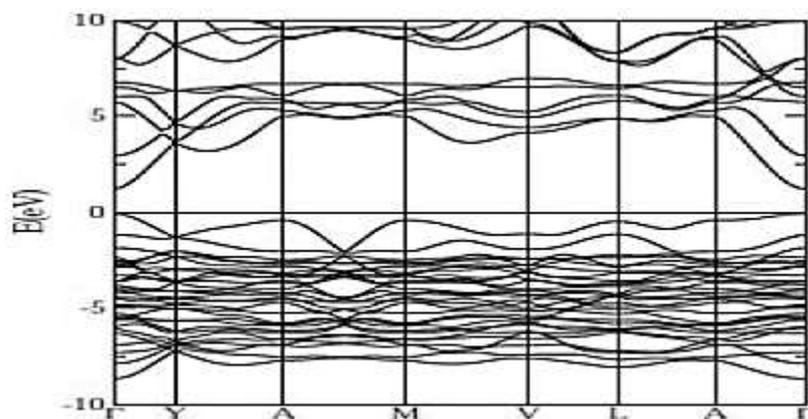


Figure 1-4 : Structure des bandes d'énergie de CuO calculer par la méthode DFT+U [11]

1.2.2.4 Les propriétés optiques

L'indice de réfraction du CuO sous forme de couche mince et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui est comprise entre 1,90 et 3 selon la méthode de dépôt.

Ce matériau qui présente une faible résistivité de l'ordre de $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$ [12] est également un matériau antiferromagnétique avec un moment magnétique local de $0,60 \mu\text{B}$ [13].

1.2.2.5 Applications de l'oxyde de cuivre

Le CuO a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses applications possibles dans des divers domaines grâce à son inertie chimique, sa non-toxicité, son faible coût de production, son indice de réfraction élevé et en raison d'avantages liés aux propriétés de sa surface. Par exemple, cet oxyde est considéré comme un catalyseur efficace pour la conversion hétérogène des hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau [14], Les capteurs de gaz, les supports de stockage magnétiques, les varistances, la catalyse, l'activité antimicrobienne, les cellules photoélectrochimiques et les batteries [15].

1.2.2.5.1 Les batteries au lithium

Le CuO a été étudié dans les années 70-80 pour des systèmes primaires et c'est dans ce contexte que R. Bates et al ont formulé les premières hypothèses pour expliquer le mécanisme de réaction de CuO avec le lithium [16]. Les avantages de ce système sont une capacité volumique importante (4260 Ah/l pour CuO seul), de très bonnes performances notamment à un faible régime de décharge, une très bonne capacité de stockage (5 % de perte de capacité seulement, après 10 ans de stockage à température ambiante) et une utilisation possible à des températures élevées (jusqu'à 150°C).

1.3 L'oxyde de zinc

1.3.1 Généralités

L'oxyde de zinc ZnO fait partie des matériaux les plus prometteurs dans la famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO). C'est un semi-conducteur à large bande interdite ($3,37 \text{ eV}$ à la température ambiante), il possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 MEV) et une conductivité naturelle de type n [17].

C'est un matériau non toxique pour l'environnement, son abondance dans la nature en fait un matériau peu coûteux. L'oxyde de zinc est un bon candidat pour des applications technologiques telles que par exemple les cellules photovoltaïques, les diodes laser et les diodes émettrices de lumière [18].

1.3.2 Structures de ZnO

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massif. L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois formes : la structure Wurtzite hexagonale, la structure Zinc Blende et la structure Rochsalte cubique (NaCl). La structure Wurtzite est la structure thermiquement la plus stable dans les conditions normales ayant comme groupe d'espace $C4_6v$ dans la notation de Schönflies et $P6_3mc$ en notation standard, les groupes ponctuels de symétrie étant respectivement $C6v$ et $6mm$ [18].

Dans la structure Wurtzite (Figure 1.3), chaque atome de Zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre décalé par rapport au centre de $0,11 \text{ \AA}$ dans la direction parallèle à l'axe c . Les atomes de Zinc et d'Oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [19], laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Donc, il est possible que les atomes de zinc en excès puissent se loger dans cet espace en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés de l'oxyde de zinc liées aux phénomènes de semi-conductivité, de luminescence de photoconductivité (Figure 1.5) [20].

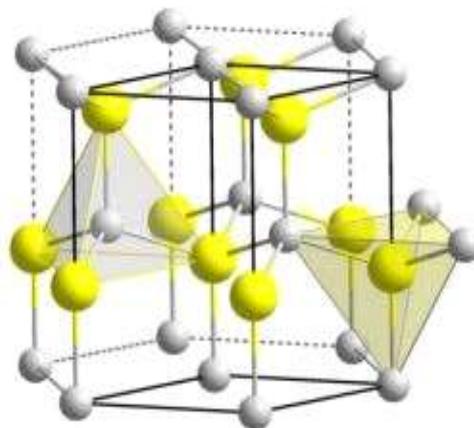


Figure 1-5 : Structure cristalline du ZnO de type Wurtzite [21]

Le tableau 1-1 donne les caractéristiques et la configuration de la maille hexagonale de ZnO [18].

Tableau 1-1 Caractéristiques de la maille hexagonale Wurtzite de ZnO.

Type de structure	Hexagonale Wurtzite
Paramètre de maille (Å)	$a = 3,250$, $c = 5,207$, $(c/a = 1,60) = 0.379 c$ $\gamma = 120,28^\circ$
Distance entre plus proches coordinations tétraédriques O ⁻² et Zn ⁺² (Å)	Suivant l'axe c : $d = 1,96$ Suivant les autres directions : $d = 1,98$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique (Å)	Zn : 0,74 O : 1,24

1.3.3 Propriétés générales de ZnO

1.3.3.1 Les propriétés électroniques

La structure électronique de l'Oxygène et du Zinc présente les configurations suivantes :

O : 1s² 2s² 2p⁴

Zn : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s²

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

Le maximum de la bande de valence est défini à l'énergie zéro et la région associée à la bande interdite est grisée. D'après Schleife et al. [22]. Il donne la valeur de 3.21 eV pour la bande interdite du ZnO, soit une valeur en relativement bon accord avec la valeur expérimentale (3.37 eV à 300 K) [23]

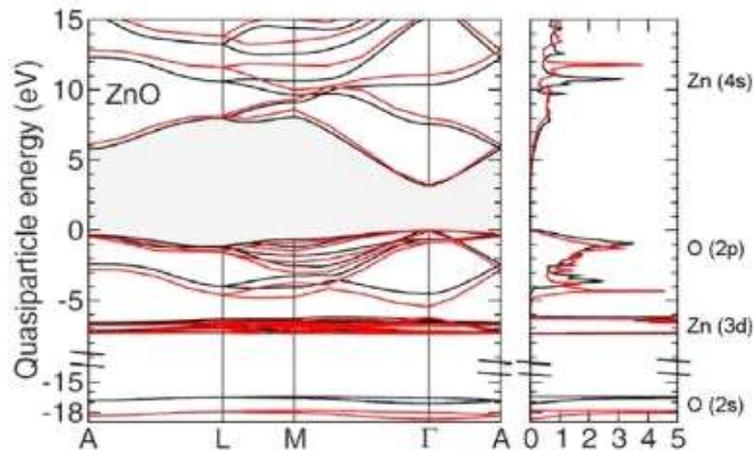


Figure 1-6: Diagramme de bande (à gauche) et densité d'états (à droite) du ZnO calculés à partir d'une approche GGA+U+ Δ (lignes noires) ou HSE03+GW (lignes rouges).[22]

D'une manière générale, l'oxyde de zinc est considéré comme un semi-conducteur de type n. Sa résistivité électrique est susceptible d'être modifiée par les traitements thermiques, le dopage et/ Co-dopage, l'augmentation de la température et l'augmentation de l'épaisseur [24-25].

1.3.3.2 Les propriétés optiques de ZnO

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible, grâce à la largeur de sa bande interdite, qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet.

A partir du spectre de la réflexion et de transmission de ZnO (Figure I.5) ; on peut distinguer trois zones :

Dans l'ultraviolet : Il y'a une absorption totale de la lumière dans ce domaine ce qui diminue rapidement la transmission jusqu'à ce qu'elle s'annule.

Dans le visible : La transmission est élevée, ce qui indique une absorption très faible.

Dans l'infrarouge : La transmission est faible à nulle cela indique que la réflexion est élevée [23].

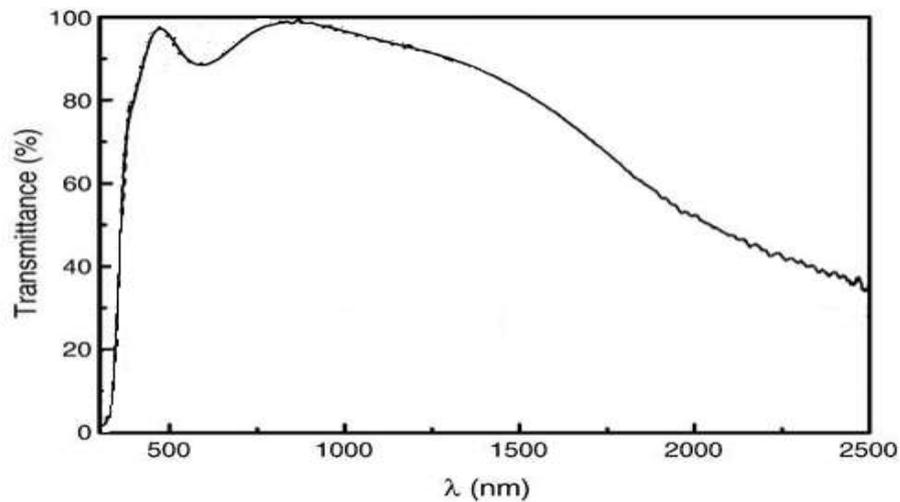


Figure 1-7 : Transmission optique des films minces ZnO : Al recuit à 500°C [26]

1.3.4 Applications de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) présente une gamme très vaste de propriétés physiques et chimiques, il est d'intérêt pratique considérable. Ses caractéristiques électro-optiques, ses propriétés piézoélectriques, sa stabilité électrochimique, son abondance dans la nature et son non-toxicité permettent de réduire les coûts de sa production, ainsi que l'augmentation de son utilisation dans un très grand nombre de domaines, dont nous allons citer quelques-uns. [27]

1.3.4.1 Électronique et ses dérivés :

Des varistances à base d'oxyde de zinc sont commercialisées comme parafoudres, la varistance est un composant électronique dont la caractéristique courant-tension est non linéaire, placée entre l'alimentation et l'installation électrique de la maison, elle l'a protégé contre les surtensions, et permet de laisser passer les courants de foudre. La forte non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. [27]

En raison de leurs propriétés optoélectroniques les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme électrodes transparentes dans des cellules solaires [28], et dans des dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage émettant de la lumière résultant de leur luminescence [29].

Les propriétés piézoélectriques du ZnO permettent d'utiliser les films de ce matériau comme détecteurs mécaniques [30], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'images. Comme ils peuvent être utilisés dans des dispositifs à onde acoustique de surface (SAW) ou de volume (BAW) [31].

1.3.4.2 Capteurs de gaz :

Les oxydes métalliques tels que SnO₂ [32], In₂O₃ [32] ou ZnO [33] sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. Plusieurs auteurs ont utilisé des couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone [34].

1.3.4.3 Protection UV :

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Comme beaucoup de matériaux de type oxyde métallique, il est employé dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire) [27].

1.3.4.4 Autres applications :

Le ZnO permet d'obtenir une meilleure rétention de la couleur, un grand pouvoir couvrant, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements, c'est pour cela qu'il est beaucoup utilisé dans l'industrie de la peinture.

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une quantité de 20 à 30% ajoutée, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [35].

1.3.5 Applications du ZnO en couches minces :

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, [36] ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. [37]

Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. [38] Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles. [39,40]

1.4 Les nanocomposites ZnO-CuO

1.4.1 Généralités :

Au cours de la dernière décennie, les composites d'oxydes métalliques ont suscité une grande attention de la part des chercheurs dans divers domaines en raison de leurs diverses applications telles que les catalyseurs, les capteurs, le stockage de l'hydrogène et l'optoélectronique. Parmi tous les nanocomposites. L'oxyde de cuivre-oxyde de zinc (CuO-ZnO) a attiré davantage de recherches en raison de ses excellentes propriétés catalytiques, électriques, optiques et magnétiques accordables et de sa nature respectueuse de l'environnement [41].

1.4.2 Propriétés générales de ZnO-CuO

Les oxydes ZnO et CuO sont des semi-conducteurs de type n et de type p, respectivement [42], et puisque les bandes de conduction et de valence pour CuO se situent au-dessus de ceux de ZnO, les électrons photogénérés et les trous dans ZnO sont facilement transférés, respectivement, aux bandes de conduction et bande de cantonnière de CuO [43].

L'ajout de CuO à ZnO pourrait former le composite ZnO-CuO qui augmente la taille des particules et diminue l'énergie de la bande interdite [44]. Plus la concentration de CuO dans les composites est élevée, plus l'énergie de la bande interdite peut être réduite. Le pourcentage

de CuO de 0,5 %, 1 %, 3 %, 5 % et 10 % sur le CuO-ZnO composite a donné une énergie de bande interdite de 3,1, 3,0, 2,95, 2,75 et 2,65 eV respectivement. L'énergie de la bande interdite de ZnO avant imprégnation de CuO était de 3,20 eV [45].

1.4.3 Applications des nanocomposites ZnO-CuO

1.4.3.1 Dispositifs optoélectronique et de stockage magnétique

Rajendra [46] a montré que le nanocomposite CuO-ZnO possède d'excellentes propriétés optiques et d'émission de Photoluminescence, ce qui révèle sa facilité d'utilisation pour les dispositifs optoélectroniques. Une étude du comportement magnétique des nanocomposites ZnO-CuO a révélé que le cycle d'hystérésis présentait un comportement ferromagnétique à température ambiante.

1.4.3.2 Détecteur de gaz

Le ZnO pur est un très bon capteur de gaz, mais la température de fonctionnement du ZnO est plus élevée que celle des autres capteurs de gaz comme le SnO₂. La surface réactive d'un matériau semi-conducteur joue un rôle important dans l'oxydation catalytique d'une molécule de gaz, ce qui permet de détecter indirectement les gaz. Les chercheurs ont tenté de résoudre ce problème en incorporant CuO dans ZnO, et il a été démontré que le nanocomposite CuO-ZnO pouvait être un très bon capteur de gaz. Ils ont rapporté une amélioration de la capacité de détection de H₂S de la nanocomposite à une température de détection $\leq 500^{\circ}\text{C}$ [46].

1.5 Méthodes de dépôt des couches minces de ZnO-CuO

Les nanocomposites ZnO-CuO en couches minces ont été préparés par un grand nombre de techniques (Figure 1.3), notamment par voie sol-gel [7,27], hydrothermale [6,27], dépôt chimique en phase vapeur [5,27], épitaxie par jet moléculaire et dépôt par coprécipitation [4,27] ...ect. Le choix de la technique de dépôt joue un rôle important dans la détermination des propriétés de ces couches.

Dans ce travail, nous avons utilisé la voie électrochimique pour élaborer nos couches de ZnO-CuO.

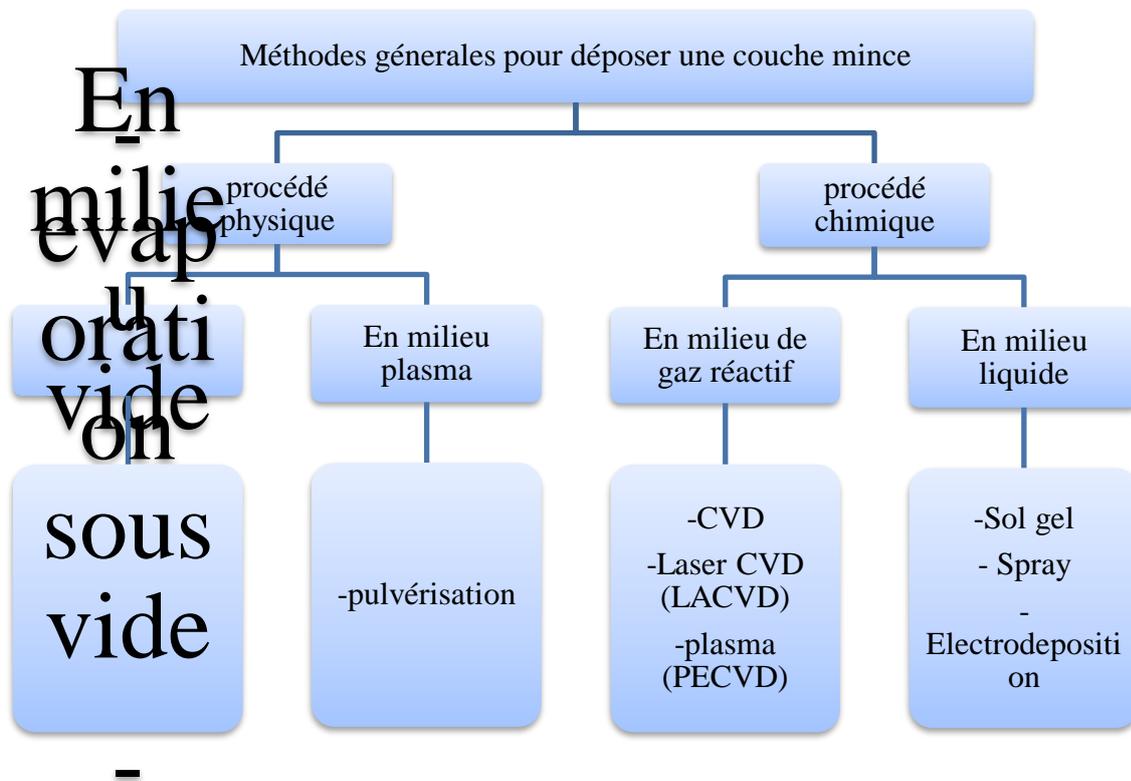


Figure 1-8: Organigramme représente les différentes méthodes pour déposer une couche mince

1.6 L'électrodéposition et les semi-conducteurs

1.6.1 Notion sur l'électrodéposition

La partie à recouvrir par électrodéposition est placée dans un bain contenant du sel métallique en solution.

Elle est reliée à l'électrode négative de la source électrique, tandis que l'autre électrode est reliée à une électrode constituée du métal à déposer. Sous l'action du courant électrique, des ions métalliques se déposent sur l'objet et forment un film métallique.

Les métaux les plus couramment utilisés pour l'électrodéposition sont le cadmium, le chrome, le cuivre, l'argent, le plomb, le nickel, l'or et le zinc.

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre voire **Figure II.2**.

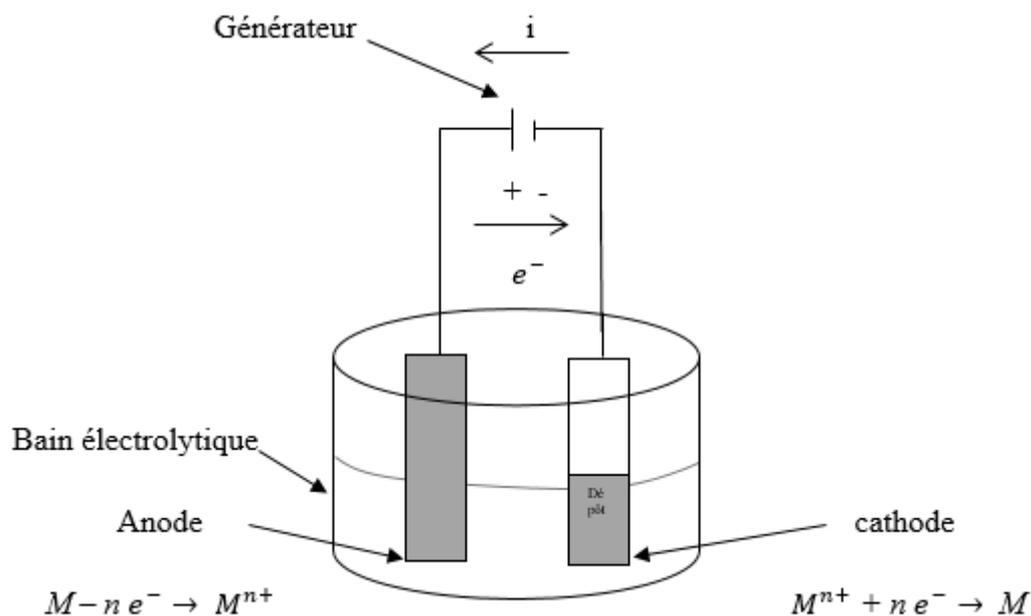


Figure 1-9 Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse

1.6.1.1 Principe de l'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche de surface sur le métal pour lui donner certaines propriétés : esthétiques, magnétiques et électriques

Elle consiste à la réduction des ions métalliques en solution par transfert d'électrons au niveau de substrat d'une cathode selon la réaction :



Les méthodes électrochimiques consistent à appliquer une différence de potentiel électrique, ou immersion par un courant imposé entre deux électrodes seules ou avec d'autres milieux gazeux, liquides ou solides contenant des analytes. Les méthodes électrochimiques peuvent poursuivre plusieurs objectifs :

1. Mesurer la zone active (surface active) d'une électrode, dont seule une partie une surface est capable d'échanger des électrons avec une substance donnée.
2. Mesurer la concentration des espèces électroactives dans le milieu.

3. Identifier les substances présentes dans le milieu grâce au "potentiel redox ». Ce potentiel l'électricité est propre aux espèces chimiques et à leurs partenaires, et est produite en échange électronique, et sont répertoriés dans le tableau.
4. Déterminer les propriétés de diffusion (coefficient de diffusion) d'une espèce électro active.
5. Étudiez le mécanisme par lequel se produit l'échange d'électrons (cinétique électrochimie).
6. Étudier les réactions chimiques dans les surfaces ou les milieux, ou l'adsorption-désorption sur les électrodes peut être couplée au mécanisme échange d'électrons proprement dit (cinétique hétérochimique).

Tout système électrochimique est composé d'une ou plusieurs interfaces séparant deux phases, l'électrode, un conducteur électronique, et l'électrolyte, un conducteur ionique [47]. Pour un couple oxydant/réducteur (symbolisé par Ox/Red), la réaction d'échange électronique dite d'oxydoréduction présentée par l'équilibre.



Où :

Ox : la forme oxydée ayant le nombre d'oxydation le plus faible, elle capte les électrons au cours de la réaction de réduction.

Red : la forme réduite ayant le nombre d'oxydation le moins faible, elle perd les électrons au cours de la réaction d'oxydation.

1.6.1.2 Potentiel de Nernst

Le potentiel E de la solution est défini et calculable par la loi de Nernst [48]

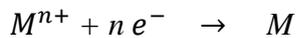
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right] \quad (1-2)$$

Avec :

E^0 : potentiel normal (thermodynamique) caractéristique du système ; F : constante de Faraday ; n : nombre d'électrons échangés ; R : constante des gaz parfaits ; T : température absolue ; a_{Ox}, a_{Red} activités des espèces Ox et Red en solution. Soit à 25°C

$$E = E^0 + \frac{0.058}{nF} \text{Ln} \left[\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right] \quad (1-3)$$

Dans le cas d'un dépôt métallique qui correspond à la réduction des ions M^{n+} selon :



$$E = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \text{Ln}[M^{n+}] \quad (1-4)$$

1.6.2 Les semi-conducteurs

1.6.2.1 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur sans impuretés ($N_d = N_a = 0$) est appelé un semi-conducteur intrinsèque. L'équation neutre correspondante est :

$$n - p = 0 \text{ ou } n = p \quad (1-5)$$

Cette équation signifie que lorsqu'un électron quitte la bande de valence, cela se produit à ce dernier est un trou, donc, dans un semi-conducteur intrinsèque, le nombre de trous et est toujours égal au nombre d'électrons (Figure I.6).

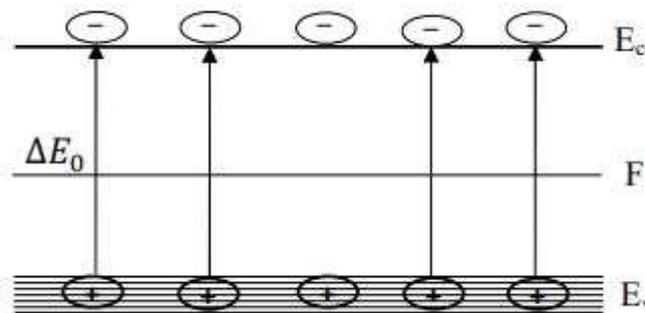


Figure 1-10 : les trous et l'électron dans le semi-conducteur

1.6.2.2 Semi-conducteur extrinsèque

Peut grandement modifier la concentration des porteurs de charge semi-conducteurs intrinsèques en ajoutant astucieusement un petit nombre d'atomes sont sélectionnés et appelés impuretés dopantes ou simplement dopants. Alors on obtient semi-conducteurs extrinsèques ou dopés. Selon la nature de l'atome introduit, le nombre d'électrons devient beaucoup plus grand que le nombre de trous et le semi-conducteur est appelé type n, ou le nombre de trous devient très supérieurs aux électrons sont appelés de type p. Nous expliquerons le phénomène de dopage et son effet sur le nombre d'électrons et de trous et la localisation du niveau de Fermi (niveau statistique moyen) dans les semi-conducteurs.

Considérons un semi-conducteur dopé, par exemple avec une impureté de type donneur, donc n

$N_d \neq 0$ et $N_a = 0$. L'équation neutralité devient (1-6)

$$n + n_d + p = N_d \quad (1-6)$$

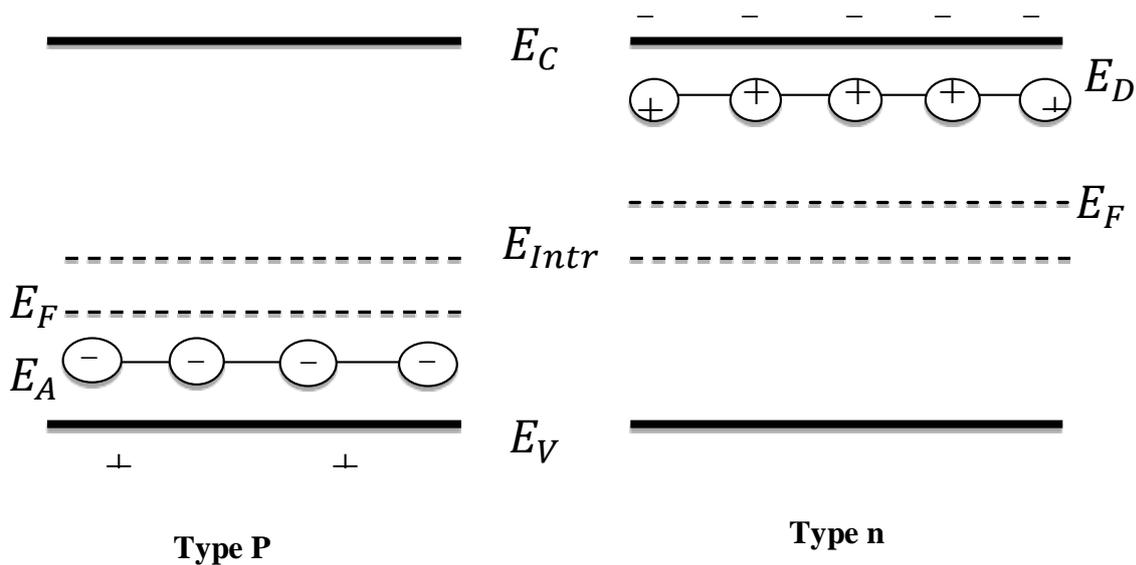


Figure 1-11 : Diagramme des bandes d'énergies d'un semi-conducteur extrinsèque de type n et type p.

1.6.3 Interface semi-conducteur-électrolyte : structure et diagramme énergétique à l'équilibre

Lorsque le semi-conducteur est en contact avec l'électrolyte, un équilibre thermodynamique s'établit entre les deux phases, ce qui conduit à un échange d'électrons jusqu'à ce que le niveau de Fermi du semi-conducteur, $E(F/SC)$, s'aligne sur le niveau de Fermi de la solution. Par conséquent, une différence de potentiel apparaît à l'interface et crée une région de même charge mais de signe opposé de part et d'autre de la jonction.

Par conséquent, le transfert de charge dépend principalement des positions relatives du niveau d'énergie du semi-conducteur et du niveau d'énergie de l'électrolyte. La figure 2.5 montre le diagramme d'énergie de l'interface semi-conducteur p/n/électrolyte d'un couple redox en équilibre thermodynamique avec le semi-conducteur en état appauvri.

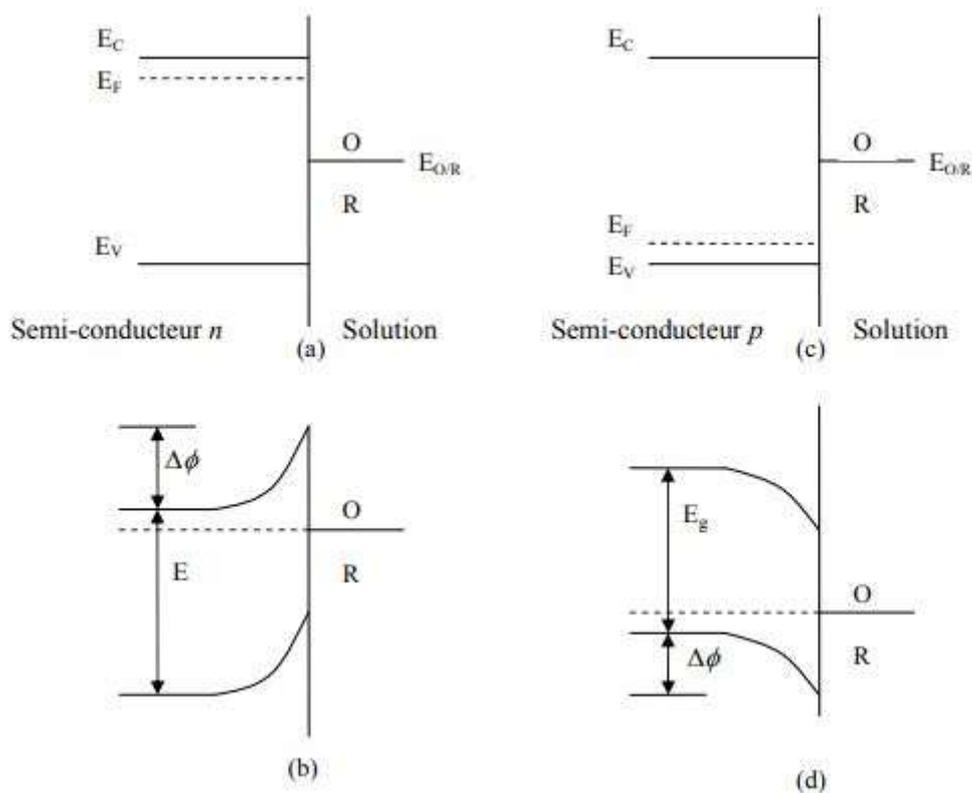


Figure 1-12 : Diagramme énergétique de l'interface semi-conducteur (p et n) /électrolyte redox (a) et (c) avant le contact et (b) et (d) après le contact.

1.6.4 La Co-déposition

Le terme Co-déposition est en fait un terme générique propre à la galvanisation, mais ayant des sens différents dans la littérature. Il est utilisé, par exemple, dans le dépôt électrolytique d'alliages. Initialement, les alliages sont obtenus à partir de bains contenant différents sels métalliques lorsque différents ions métalliques sont simultanément réduits (Co-déposition). L'incorporation d'ions complexes présents dans le bain est également rapportée dans la littérature sous le nom de Co-dépôts.

Le principe de la Co-déposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer des particules solides dans des dépôts électrolytiques (ou catalytiques) qui restent en suspension dans la cellule électrolytique. L'étendue de cette liaison dépend de l'intensité du courant, de la concentration de particules dans le bain et du transport de masse le long de la cathode. Dans notre travail on s'intéresse à la Co-dépôts de ZnO-CuO sur des substrats d'aluminium. Le mécanisme du dépôt composite est représenté d'une façon schématisée dans la figure (1.13).

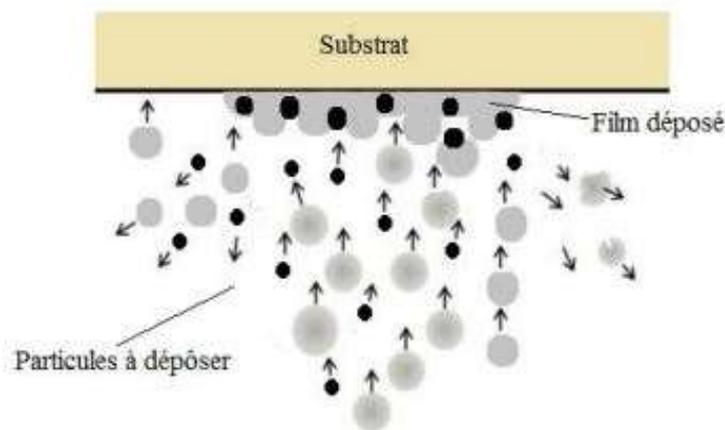


Figure 1-13 : Procédé de Co-déposition électrolytique.

1.6.5 Avantages et inconvénients de la méthode électrodéposition

➤ Avantages

La méthode de dépôt utilisée dans ce travail est l'électrodéposition, cette dernière offre plusieurs avantages par comparaison à d'autres techniques de dépôt, nous citons [49] :

- ✓ La texture du matériau déposé dépend de la composition de l'électrolyte.

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

➤ **Inconvénients**

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

1.7 Références bibliographiques

- [1] - C. Audrey, « Elaboration et caractérisation de film nano composites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de Co₂ », thèse de doctorat, université de Toulouse France, 2012
- [2] - H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan et M. Lubanski “ Propagation characteristics of surface waves sustaining atmospheric pressure discharges: the influence of the discharge processes ” J. Phys. D: Appl. Phys. 31.1998.1422-1432
- [3] -L. Wang, « preparation and characterization of properties of electrodeposited copper Oxide films », these doctorat, university of texas at arlington, 2006.
- [4] -Kankanit Phiwdang, Sineenart Suphankij, Wanichaya Mekprasart, Wisanu Pecharapa, Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors, Energy Procedia, Volume 34,2013.
- [5]-M. F. AL-kuhaili, « characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal Evaporation of cuprous oxide (Cu₂O) », vacuum, vol 82, pp 623-629, 2008.
- [6] -W. Liu, G. Chen, G. He, W. Zhang, « copper oxide films grown by plasma evaporation method », J. Nanopart, 2011.
- [7]-R.V. Kumar, Y. Diamont and A. C. Gedanken, « Sonochemical synthesis and characterization of nanometer- size Transition metal oxides from metal acetates », Department of chemistry, Bar-Ilan university, Ramat-gane 52900, Israel, chem. Mater, pp 2301-2305, 2000.
- [8]-M. Engin, F. Atay, S. Kose, V. Bilgin and I. Akyuz, « Growth and characterization of Zn-Incorporated copper oxide films », journal of Electronic Materials, vol 38, pp787-796, 2009.
- [9]-sabbaghi, s., & orojlou, h., & parvizi, m., & saboori, r., & sahooli, m. (2012). effect of temperature and time on morphology of cuo nanoparticle during synthesis. international journal of nano dimension (ijnd), 3(1 (9)), 69-73.
- [10] -N. Ziani, « électrodéposition d'oxyde de cuivre sur un substrat d'aluminium : Influence de la nature du milieu », these de magister, université de Béjaïa, 2015.
- [11]-D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmin, C. Ravidhas, « Effect of annealing on the properties of nanostructured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity », Ceramics International, 2013.
- [12]-Wu DX, Zhang QM, Tao M. Phys Rev B: Condens Matter (2006);73:235206.
- [13]-M. Kidwai, S. Bhardwaj, R. Poddar, C-Arylation reactions catalyzed by CuO nanoparticles under ligand free conditions, Beilstein journal of organic chemistry, 6 (2010) 35.
- [14]- J.B. Reitz, E.I. Solomon, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 11467.39 X. Song, H. Yu, S. Sun, J. Coll. Inter. Sci. 289 (2005) 588.
- [15] Mecheter Imane “Physical Properties of Sol Gel Copper Oxide (CuO) Thin Films; Sol concentration effect” memoire de master, MohamedBoudiaf University -M'sila (07/07/2019)

- [16] R. Bates and Y. Jumel, *Lithium Batteries*, Academic Press, London, 1983
- [17]-Mohd Arif, Shagun Monga, Amit Sanger, Paula M. Vilarinho, Arun Singh, “Sol-gel deposited ZnO thin films on glass substrate: Investigation of structural, optical and vibrational properties”, *Vacuum*, 2018.
- [18] -Houyem Slimi. Élaboration et caractérisation de couches minces Co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques. Physique [physics]. Université du Littoral Côte d'Opale ; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2019.
- [19] -J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, 5, Masson & Cie, Paris, 1962.
- [20] -J. L. Deschanvres, B. Bochu, J. C. Joubert, “Elaboration par le procédé pyrosol de couches minces texturées de ZnO pour la réalisation de microcapteurs”, *Journal Physics, III France*, 4, 1243-1251, 1994.
- [21]-R. Chosh, G. K. Paul, D. Basak, “Effect of thermal annealing treatment on structural, electrical and optical properties of transparent sol-gel ZnO thin films”, *Materials Research Bulletin*, 40, 1905-1914, 2005
- [22]- A. Schleife, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, “Optical and energy-loss spectra of MgO, ZnO, and CdO from ab initio many-body calculations,” *Physical Review B*, vol. 80, p. 035112, July 2009.
- [23]- U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 041301, Aug. 2005.
- [24]- L.P. Peng, L. Fang, X.F. Yang, Y.J. Li, Q.L. Huang, F. Wu and C.Y. Kong, “Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of Indoped ZnO thin films”, *Journal of Alloys and Compounds*, 484, 575–579, 2009.
- [25]- K. Ravichandran, B. Sakthivel, P. Philominathan, “Nanocrystalline transparent SnO₂ ZnO films fabricated at lower substrate temperature using a low-cost and simplified spray technique”, *Crystal Research and Technology*, 45, 292–298, 2010.
- [26]- Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya. *Thin Solid Films*, 517(2009)6305.
- [27] - Malika Medjaldi. Elaborations et caractérisations des couches minces. These doctorat. Université Larbi ben M'hidi. 2018
- [28] - J. Kündig, Thèse doctorat, Lausanne, EPFL, (2003).
- [29] - F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki. Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors. *J. App. Phys.*, 94 (2003) 7768.
- [30]-] T. J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T. P. Alexandre, D. R. Uhlmann, J. T. Dawley, B. J. J. Zelinski. Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Integrated Ferroelectrics.*, 17 (1997), 339.
- [31]- G. Ferblantier, F. Mailly, R. Al Asmar, A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy. Deposition of zinc oxide thin films for application in bulk acoustic wave resonator. *Sensors and Actuators.*, A122 (2005), 184-188

- [32]- Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, 1975.
- [33] - E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet. Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin Solid Films.*, 348 (1999), 165.
- [34]- J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres. Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications. *Nanotechnology.*, 17 (2006), 4995.
- [35] - Abdellah MOUSTAGHFIR, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2004).
- [36]- Lines M G 2008 Nanomaterials for practical functional uses *J. Alloys Compd.* 449 242
- [37]-T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [38]-C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *J.App.Phys.*, 85 (1999) 2595.
- [39] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 380.
- [40]-F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *J. App. Phys.*, 94 (2003) 7768.
- [41] -zekouda kheira, Mémoire de fin d'étude, Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO et de ZnO-CuO par la technique sol-gel, 2021.
- [42]-Bian Z, Tachikawa T, Zhang P, Fujitsuka M, Majima T (2014) A nanocomposite superstructure of metal oxides with effective charge
- [43]- Anu, A., Abdul Khadar, M. CuO–ZnO nanocomposite films with efficient interfacial charge transfer characteristics for optoelectronic applications. *SN Appl. Sci.* 1, 1057 (2019).
- [44]- Qamar M T, Aslam M, Ismail I M I, Salah N and Hameed A 2015 Synthesis, Characterization and Sunlight Mediated Photocatalytic Activity of CuO Coated ZnO for the Removal of Nitrophenols. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 8757
- [45]- Barokah, S. &Widiarti, N. 2015. Photocatalytic activity CuO-ZnO on oxidation reaction of PhenolIndo. *J. Chem Sci.* 4 88
- [46] - Susmita Das* and Vimal Chandra Srivastava'' An overview of the synthesis of CuO-ZnO nanocomposite for environmental and other applications'' *Nanotechnol Rev* 2018.
- [47] Peter William ATKINS, *Éléments de Chimie Physique*, De Boeck Université, Paris (1998).
- [48] Équation de Nernst (électrophysiologie), l'équation de Nernst appliquée au cas de la différence de concentration ionique de part et d'autre des membranes biologiques.
- [49] Heraoua Imad, électrodéposition d'un semi-conducteur de type oxyde métalliques en vue d'application environnementales

Chapitre 2

**Méthode d'élaboration et
techniques de caractérisation**

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisé pour l'élaboration et la caractérisation de nos dépôts. La synthèse notre matériau a été réalisée au niveau de la division CMSI du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (C.R.T.S.E) à Alger.

D'abord, nous présentons le dispositif expérimental de électrodéposition dont nous avons fait usage pour déposer les nanocomposites ZnO-CuO. Les différentes étapes adoptées pour la préparation de nos échantillons sont présentées. Puis on terminera par les déférentes techniques de caractérisation utilisées.

2.2 Électrodéposition des nanocomposites ZnO-CuO

2.2.1 Dispositif expérimental

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution (Cu^{2+} , Zn^{2+}) afin de réaliser un dépôt sur un substrat.

Pour élaborer des couches minces de ZnO-CuO par électrodéposition, nous avons utilisé un montage à trois électrodes reliées à un potentiostat/galvanostat de marque autolab piloté par le logiciel EC-Lab express (Figure 2.1-2.2).

Ce montage permet de suivre l'évolution de l'interface en utilisant le courant en fonction du potentiel appliqué.

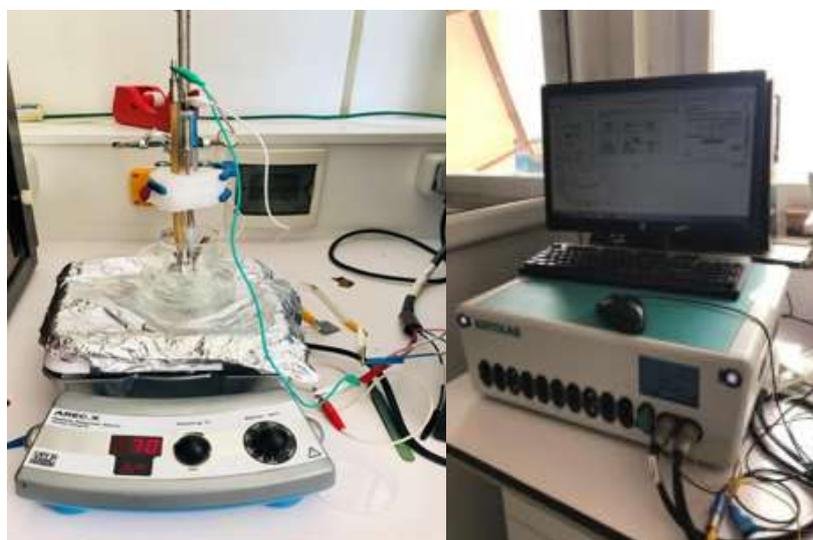


Figure 2-1 Photographie de montage de l'électrodéposition

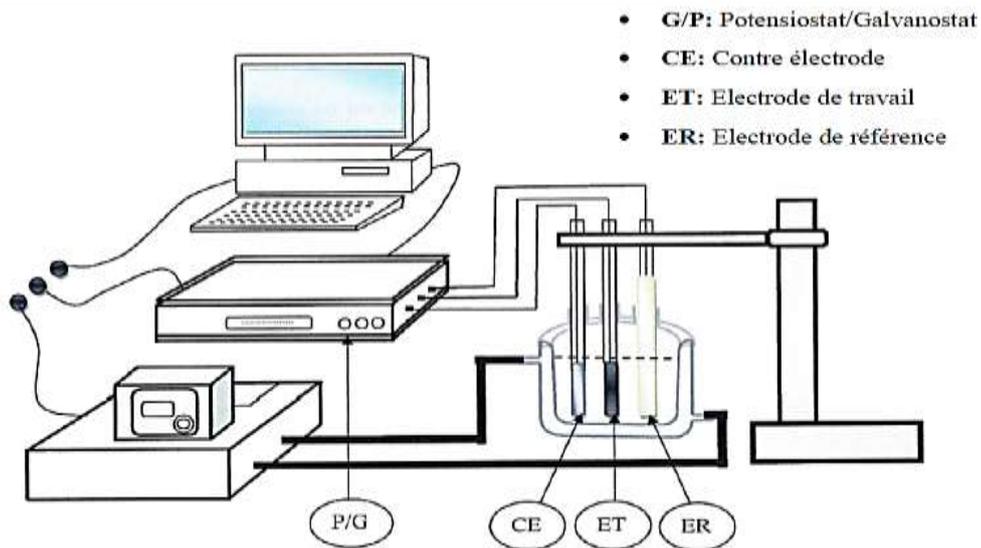


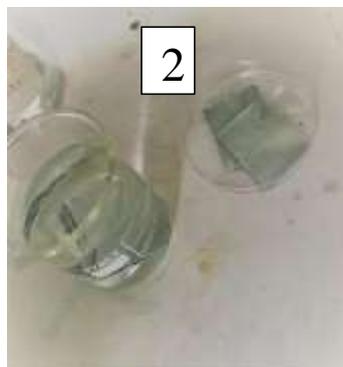
Figure 2-2: schéma de montage électrochimique à trois électrodes

2.3 Procédure expérimentale

2.3.1 Choix et nettoyage des substrats

Dans notre travail, nous avons utilisé des substrats en aluminium. Le choix du substrat est dû à l'utilisation du dépôt comme anode pour batterie.

Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Il faut donc éliminer toute trace de graisse et de poussière par les étapes suivantes :



1. Nettoyage pendant 10 min dans la solution acide ($H_2SO_4 + 6 H_2O$)
2. Rinçage pendant 5 min dans de l'eau désionisée.
3. Séchage à l'azote.

2.3.2 Préparation des bains électrolytique

Le bain d'électrolyse constitue l'élément critique de l'électrodéposition du composite CuO-ZnO. La déposition de ce dernier consiste à mettre les deux ions métalliques, Zn^{2+} et Cu^{+2} , dans la même solution électrolytique. Nous avons utilisé une solution préparée à partir des deux solutions suivantes à quantités égales :

a) Solution1 : le nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dissous à une concentration de 0.5 M dans de l'eau désionisée.

b) Solution2 : le nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ dissous à différentes concentrations (tableau 2.1) dans de l'eau désionisée (Figure 2.3)

Tableau 2-1 : les compositions des bains utilisés.

C (mM)	1	5	10	15	20	30
Masse (g)	0.012	0.0604	0.120	0.18	0.24	0.362



Figure 2-3: Solutions électrolytiques contenant 0,5 M ($Zn(NO_3)_2$) + X ($Cu(NO_3)_2$), X = 1mM (a), 5mM (b), 10mM (c), 15mM (d), 20mM (e) et 30mM (f) respectivement.

2.3.3 Conditions d'élaboration

Le processus de dépôt des couches minces de ZnO-CuO par voie électrochimique est contrôlé par plusieurs paramètres.

- **L'agitation** : Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion[2].

- **La température** : La température du bain de dépôt varie entre [65 -75] C°. Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croissent aussi, cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, en même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux. Ainsi, elle favorise une croissance de petits cristaux [3].

- **La cellule électrochimique** : Les différents types d'électrodes utilisées sont :



Figure 2-4: La cellule électrochimique utilisé pour l'électrodéposition.

- **Électrode de référence** : toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en chlorure d'argent ($\text{Ag/AgCl}_{\text{sat}}$; $E_{\text{Ag/AgCl}} = 0.24 \text{ V/ENH}$ à 25C°).

- **Contre électrode** : La contre électrode utilisée est une plaque de Zinc de forme carrée. Elle est maintenue parallèlement à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.
- **Électrode de travail** : est le substrat que nous avons utilisé (plaque d'Aluminium). Chaque électrode de travail subit un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique.



Figure 2-5 : Électrode de travail (plaque d'aluminium) et contre électrode (plaque de zinc)

- **La densité de courant** : Pour l'élaboration des échantillons des nanocomposites ZnO/CuO, nous avons choisi de travailler en mode galvanostatique (50 mA/cm^2).

- **Le temps de dépôt** : Le dépôt de CuO/ZnO a été effectué pour différents temps de dépôt, allant de 5min à 20min passant par 10min et 15min

2.4 Technique électrochimique

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

2.4.1 La voltampérométrie cyclique

La courbe présentant la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel est appelée : voltampérogramme.

Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit être varié suivant un cycle fermé, et on mesure le cycle (éventuellement incomplet) que suit la variation du courant électrique par rapport à celle du potentiel.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la Figure, ci-après, avec les données suivantes :

- I_{pa}, I_{pc} : Courant de pic anodique et cathodique.
- E_p^a, E_p^c : Potentiel de pic anodique et cathodique.
- $E_{p/2}^a, E_{p/2}^c$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.
- ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

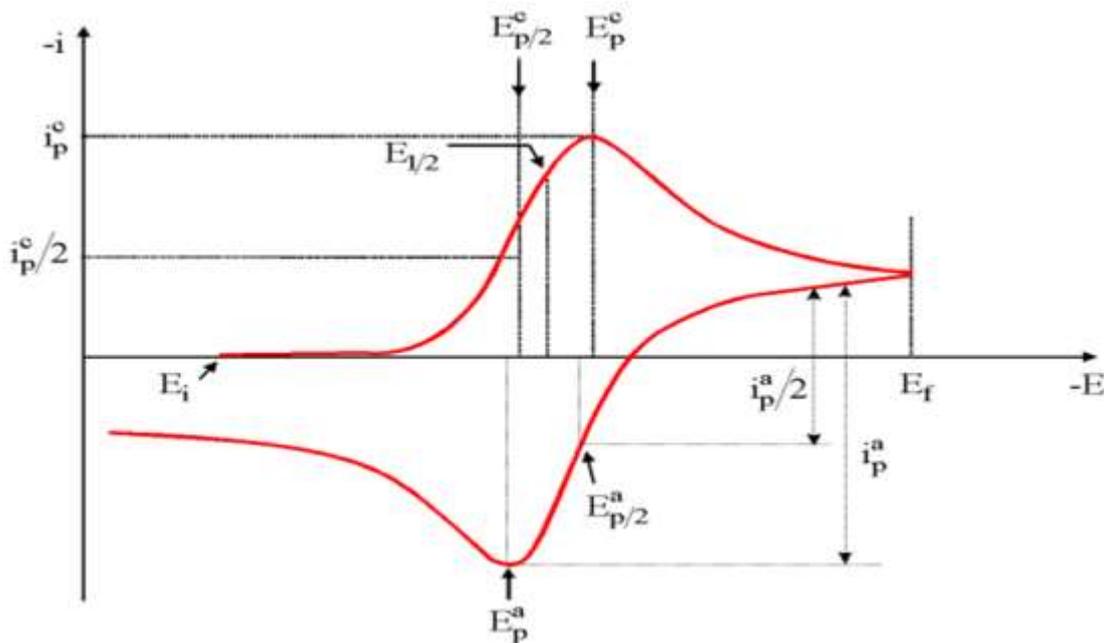


Figure 2-6 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques

2.4.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à appliquer une tension constante à une électrode de travail et à enregistrer l'évolution du courant dans le temps. Cette méthode s'applique principalement au processus de formation d'une nouvelle phase sur l'électrode, puis les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt peuvent être clairement mis en évidence.

Le schéma théorique (figure 2-7) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes:

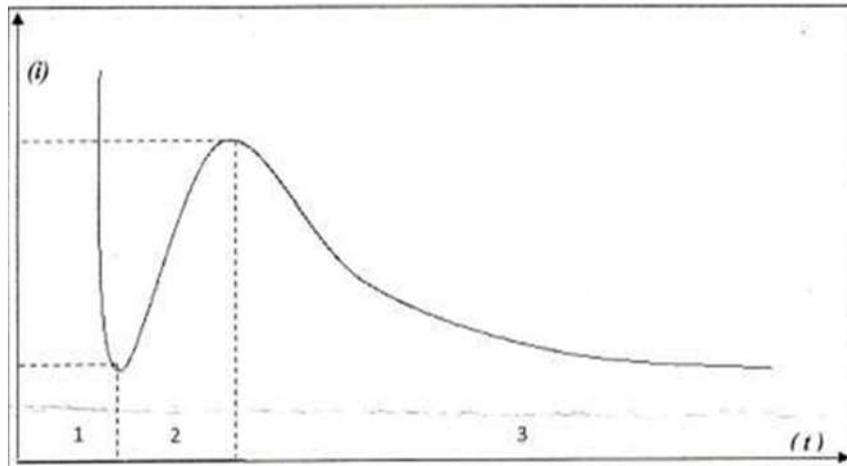


Figure 2-7 : Courbe obtenue par chronoampérométrie

- La zone 1: Correspond à la décharge de la zone de la double couche électrique ainsi qu'au temps de formation des premiers germes
- La zone 2: Correspond à la croissance des germes formés et leur recouvrement, le temps de cette région est appelé temps d'induction
- La zone 3: Correspond au courant limite imposé par la diffusion des ions à travers la solution.

2.4.3 La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps pour un courant constant imposé à l'électrode de travail dans un circuit fermé. Le passage d'un courant anodique entraîne l'oxydation des espèces électro-actives se situant à la surface de l'électrode.

2.5 Les techniques de caractérisation

2.5.1 Diffraction des Rayons X

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature et la structure cristalline des matériaux aussi bien sous forme de matériaux massifs, en poudres ou en couches minces.

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon (Figure 2-8).

Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (Figure 2-9). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction:

$$2 d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (2-1)$$

Avec :

$d_{(hkl)}$: distance interréticulaire.

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).

n : ordre de la réfraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

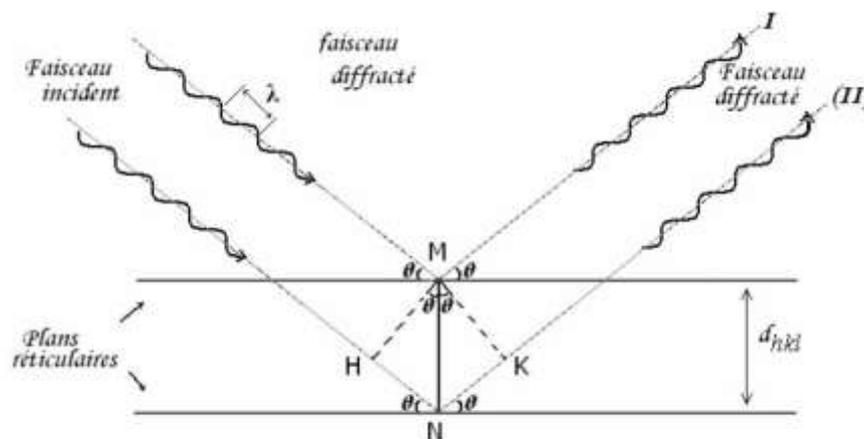


Figure 2-8 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h, k et l .

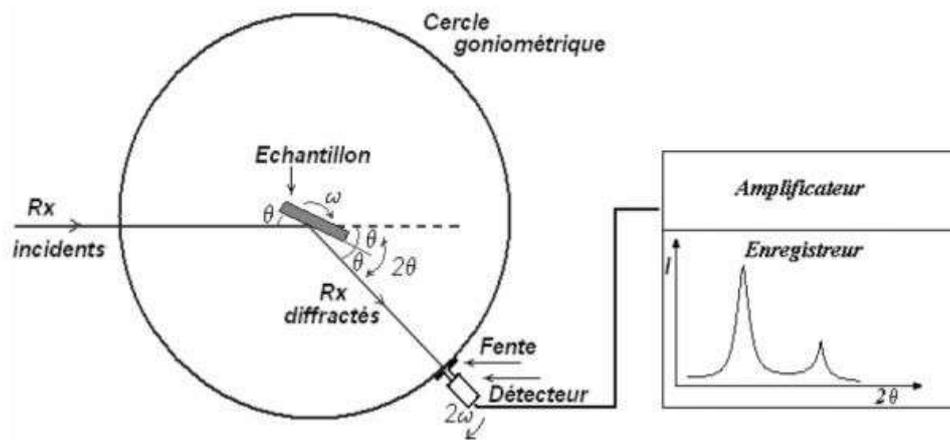


Figure 2-9 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant de rayons X

A partir des spectres des rayons X, on peut obtenir des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [4].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-2)$$

Avec :

D : Diamètre moyen des cristallites (nm).

λ : longueur d'onde des rayons X.

β : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré.

θ : position angulaire (angle de Bragg).

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type Bruker-AXS- D8 au niveau du laboratoire de CPIMAE de département chimie des procédés, faculté de Technologie, Université Blida1. Les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation CuK_α à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

2.5.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise [5].

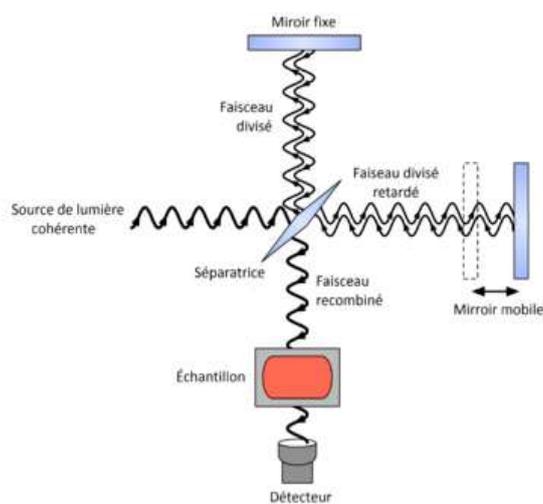


Figure 2-10 : Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR



Figure 2-11 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR/ATR) Thermo Nicolet NEXUS 670 (CRTSE)

Pour notre étude on a effectué des analyses à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier
De type: Nicolet NEXUS 670 (CRTSE, Alger).

2.5.3 Macroscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une méthode à haute résolution qui est utilisée pour visualiser l'image d'une surface film à l'échelle micrométrique ou nanométrique, elle peut aussi nous renseigner sur la taille des grains [6].

Cette analyse est basée sur l'exploration de la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. [6]

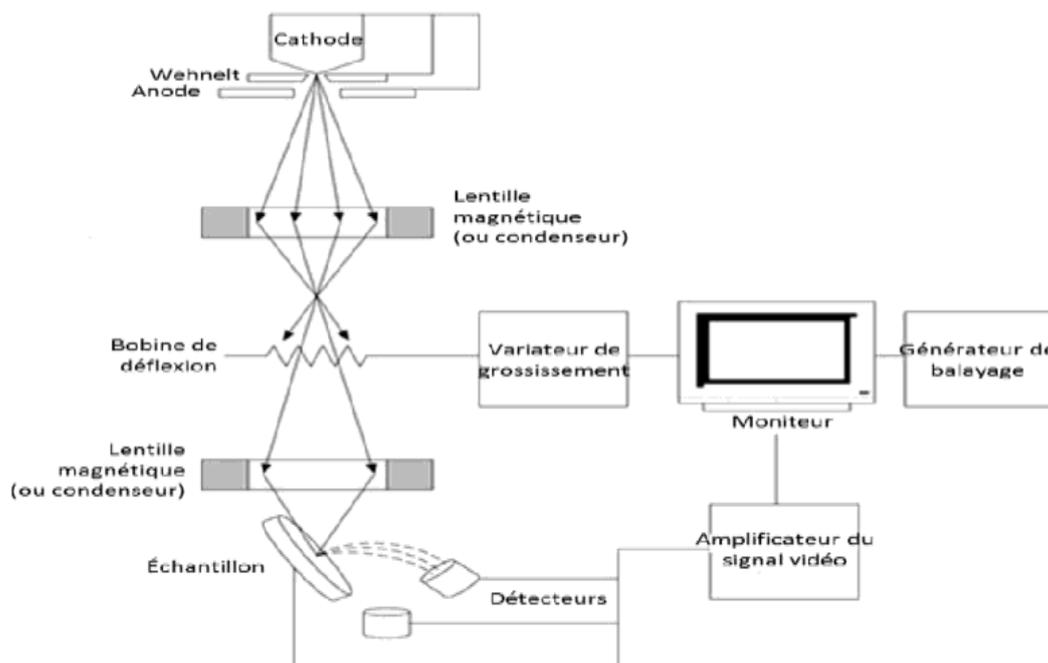


Figure 2-12 : Schéma de fonctionnement du microscope électronique à balayage(MEB).

Dans ce travail, les images ont été obtenues à partir du MEB FEI QUANTA 650, du laboratoire FUNDAPL, Faculté des Sciences, Université Blida1, dont le faisceau d'électron est celui du filament de Tungstène.

2.5.4 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

EDS ou bien (EDX : Energie Dispersive X-ray spectroscopy) est une technique d'analyse de composition chimique des couches mince déposées. Cette technique base sur la détection des rayons X produite par l'interaction électron –échantillon. La cartographie donne la répartition des éléments chimique, les impuretés ou l'existantes des particules comme un complément des images MEB [7,8]. Lorsque l'échantillon analysé est bombardé par les électrons de microscope émis des rayons X d'énergie spécifique. C'est cette énergie qui permet de déterminer les éléments chimiques présent est écrite sa composition chimique [9].



Figure 2-13 : Microscope Électronique à Balayage (MEB) couplé à une Sonde d'analyse Dispersive en Énergie (EDS), Quanta 650, (laboratoire PUNDAPL-USDB1).

Caractéristiques du Quanta 650 :

- Émission de champ Schottky haute résolution
- Colonne SEM optimisée pour une luminosité élevée/un courant élevé
- Imagerie sous vide poussé avec décélération du faisceau jusqu'à 4 kV : Énergie d'atterrissage : 200 V à 30 Kv
- Résolution d'imagerie en mode vide poussé à 30 kV : 0,8 nm (STEM), 1,0 nm (SE), 2,5 nm (BSE)

- Platine STEM humide pour visualiser les échantillons TEM/échantillons ESEM
- Résolution SE de 3 nm à 1 kV en mode vide poussé et à 3 kV en mode vide faible
- Résolution d'imagerie en mode vide faible à 30 kV : 1,4 nm (SE), 2,5 nm (BSE)
- Détecteur de dérive Oxford Silicon (SDD) avec fenêtre de 150 mm pour EDS
- Système Oxford EBSD pour la cartographie de l'orientation des grains
- Logiciel Oxford Aztec pour EDS et EBSD
- Largeur maximale du champ horizontal : 5 mm à une distance de travail analytique de 10 mm ; 18,8 mm à 65 mm WD
- Courant de sonde : ≤ 200 nA, réglable en continu
- Grossissement : 6 à 1000000x

2.6 Stockage électrochimique de l'énergie

2.6.1 La batterie au lithium :

Les batteries au lithium fonctionnent en cyclant les électrons en créant une différence de potentiel entre deux électrodes, l'une négative et l'autre positive, immergées dans un liquide conducteur ionique appelé électrolyte. Lorsque la batterie alimente l'appareil, les électrons accumulés dans l'électrode négative sont libérés par un circuit extérieur jusqu'à atteindre l'électrode positive : c'est la phase de décharge. A l'inverse, lors de la charge de la batterie, l'énergie délivrée par le chargeur fait revenir les électrons de l'électrode positive vers l'électrode négative.

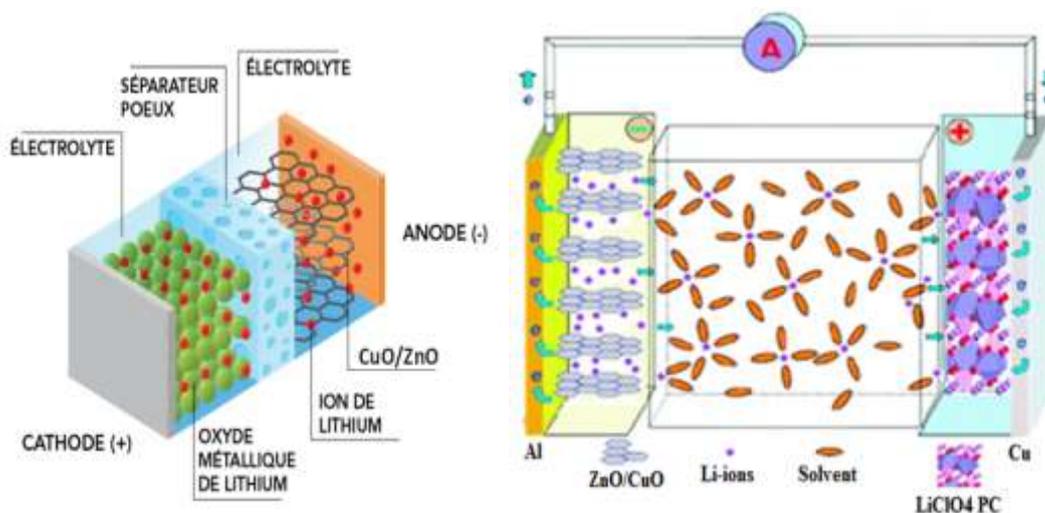


Figure 2-14: Principe de fonctionnement d'une batterie au Lithium.

Les batteries lithium-ion ont la densité de charge la plus élevée de leur catégorie. Par conséquent, ils peuvent fournir beaucoup d'énergie sans être trop lourds.

Deux propriétés du lithium expliquent cette densité de charge élevée. Premièrement, c'est l'élément chimique le plus électropositif. L'électropositivité est la capacité des éléments à partager des électrons pour créer des ions positifs. En d'autres termes, c'est une mesure de la facilité avec laquelle un élément génère de l'énergie. Le lithium perd facilement des électrons. Par conséquent, il peut facilement générer beaucoup d'énergie.

Le lithium est le plus léger de tous les métaux. Comme vous venez de l'apprendre, nous utilisons des matériaux d'intercalation comme électrodes dans les batteries Li-ion, pas du vrai lithium. Cependant, ces batteries sont beaucoup plus légères que celles constituées de métaux tels que le plomb ou le nickel.

Tableau 2-2 : Tableau périodique des éléments.

Periodic Table of the Elements

Periodic Table of the Elements																		
<div style="border: 2px solid black; padding: 5px; display: inline-block; background-color: #add8e6;">3 6.941 Li Lithium</div>																		
1	2											13	14	15	16	17	18	
1	H	2											B	C	N	O	F	Ne
2	Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Ff	Uup	Lv	Uus	Uuo
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																		
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																		

2.6.2 Instruments et Appareils de mesures électrochimiques

Les performances électrochimiques de ZnO/CuO en tant qu'anode ont été examinées pour Li dans une demi-cellule de type Swagelok, voir Figure 2-12.

Assembler les cellules dans une boîte à gants inerte remplie d'argon. Des feuilles de métal au lithium pressées sur des disques en acier inoxydable ont été utilisées comme électrodes de référence et contre-électrodes.

La feuille Al-ZnO/CuO a été placée dans le capuchon inférieur comme électrode de travail, les électrodes ZnO/CuO et Li sont séparées par une membrane microporeuse (fibre de verre), le séparateur en fibre de verre agit comme une barrière entre l'anode et la cathode tout en permettant aux ions lithium d'être échangés d'un côté de la cellule à l'autre. L'électrolyte est constitué de perchlorate de lithium 1M ($LiClO_4$) dissous dans du carbonate de propylène (PC).

Les cellules sont contrôlées par un contrôleur "VMP3".

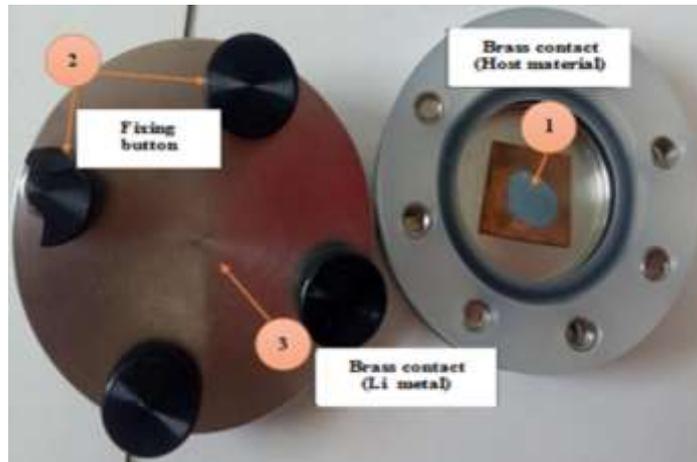


Figure 2-15 : Les composants d'une batterie au lithium

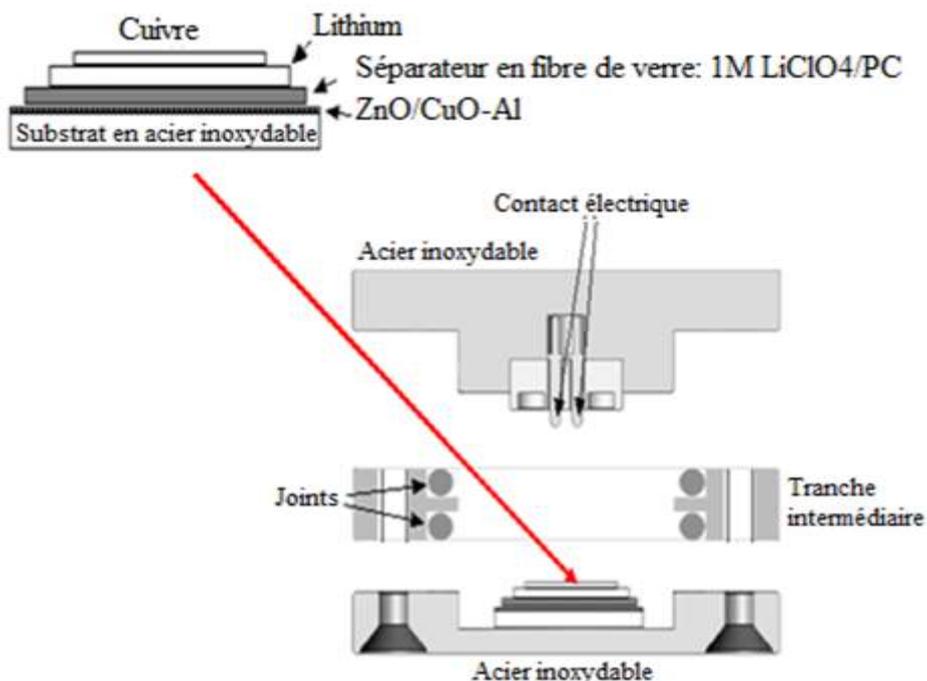


Figure 2-16 : Les composants d'une cellule swagelok

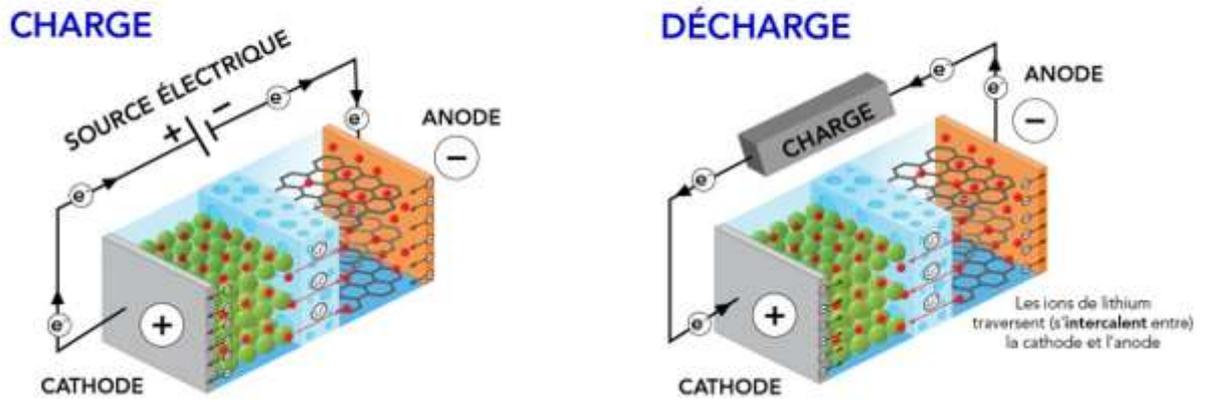


Figure 2-17 : Principe de recharge dans les batteries au Lithium

2.7 Les références bibliographiques

- [1] B. Conway et J. Bockris, *Electrochemical Acta*, 3, p. 340, 1961.
- [2] RMme REZGUI Imane Résistance à la Corrosion des Dépôts Composites nickel-alumine En Présence d'Additifs, 2010.
- [3] L. Antropov, *Electrochimie Théorique*, Moscou, 1965.
- [4] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978)
- [5] L. megrerouche, F. metiche, mémoire fin d'étude, Elaboration de couches d'oxyde de cuivre. Application à la détection de gaz ,2017
- [6] D. Samake, Thèse de doctorat, Université de Bamako (2009).
- [7] Derkaoui, Optimisation de la température du substrat des couches minces de CuO
Élaborées par spray pneumatique, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra (2017-2018)].
- [8] A. douayar, " contribution à l'étude des propriétés structurales, optique et électrique des Couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dope (fluor, indium, aluminium et néodyme)", thèse de doctorat, université Mohamed 5 (2013).
- [9] zekouda kheira, Mémoire de fin d'étude, Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO et de ZnO-CuO par la technique sol-gel,2021.

Chapitre 3

Résultats et discussions

3.1 Introduction

De manière générale, l'élaboration des matériaux de haute qualité et contrôler leur structure, leur morphologie et leurs propriétés optiques est un défi très important. Une bonne maîtrise de la démarche expérimentale permet de modifier les propriétés physiques du matériau en fonction des besoins et du type d'application.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux des nanocomposites ZnO-CuO obtenues avec différentes concentrations de Cu^{2+} (1,5, 10, 15 et 20 mmol/l) dans la solution, sur des substrats en aluminium. En préliminaire, les résultats d'une étude électrochimique sont présentés. Ensuite, une étude structurale, morphologique et vibrationnelle des dépôts sera menée par diverses techniques.

La dernière partie de ce chapitre sera dédiée à l'application des nanocomposites ZnO/CuO comme anode pour batterie au lithium. Le matériau nanocomposite a été préparé comme électrode de travail et testé dans une cellule à trois électrodes dans un électrolyte constitué de perchlorate de lithium 1M (LiClO_4) dissous dans du carbonate de propylène (PC). Les résultats expérimentaux ont montré que l'échantillon préparé peut être utilisé comme anode pour les batteries Li-ion.

3.2 Étude électrochimique de la solution de dépôt de ZnO-CuO

De façon générale, l'étude des courbes de voltammétrie cyclique est une étape importante du dépôt par électrolyse. Elle fournit des renseignements sur les conditions de déposition : palier de diffusion des espèces électro-actives, potentiel de réduction du solvant, résistance de solution, etc. Cependant, avant l'élaboration du composite ZnO/CuO, nous avons jugé utile de considérer le comportement voltampérométrique de la solution de dépôt ZnO/CuO.

3.2.1 Comportements voltaampérométrie :

La voltammétrie cyclique est une technique électrochimique qui repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant la mesure des courbes I-V pour l'oxydation et la réduction d'espèces en solution. Le but de cette étude est d'observer les différents pics d'oxydation et de réduction du zinc et du cuivre dans la solution.

La figure 3-1 représente le voltamogramme cyclique lors de l'électrodéposition de ZnO-CuO sur une électrode d'aluminium, dans une solution de 10 mM du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et 0.5 M du

$Zn(NO_3)_2$ dans un domaine de balayage entre +1 V et -1.8 V avec une vitesse de 50 mV/s.

Au balayage aller, le courant reste très faible entre le potentiel allant de 1V à -0.8V ce qui indique l'absence de réaction chimique. Cependant, peu à peu le courant cathodique augmente, un plateau est apparu à -1.44V ($I = -150$ mA), Ce pic correspond à la réduction des ions Zn^{2+} et la formation de ZnO. La courbe de voltammétrie cyclique de la figure 3-1 a été réalisée avec les deux espèces en solution. Il est a noté que le pic correspondant à la réduction des ions Cu^{2+} n'est pas observé, en raison de la plus faible concentration de Cu^{2+} dans la solution.

Durant le balayage retour du potentiel de l'électrode(de -1.8V à 1V), aucun pic n'est détecté, ce qui indique que l'électrodéposition de ZnO est une réaction irréversible et que le ZnO formé est stable.

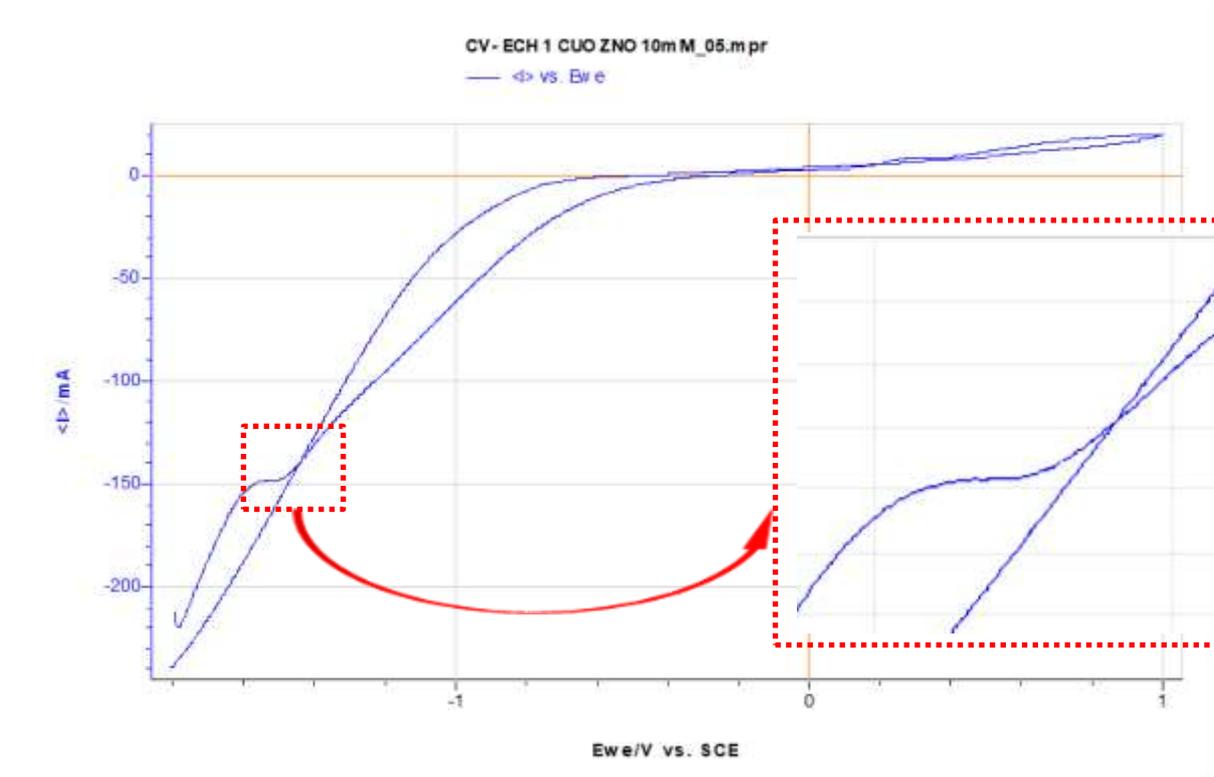


Figure 3-1 : Voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat d'aluminium en milieu $[Cu(NO_3)_2] = 10$ mM et $[Zn(NO_3)_2] = 0.5$ M, $T = 65^\circ C$

3.2.2 Comportement chronoampérométrie :

La figure 3-2 -a, montre une courbe chronoampérométriques de notre dépôt ZnO-CuO sur l'aluminium à une intensité de courant égal $I = -150$ mA. On observe 3 zones.

- La première zone (0s jusqu'à 35s) c'est la zone de contact. On observe à ce niveau que la surface est encore solide, rendant le dépôt de ZnO/CuO difficile. Les seuls atomes se déposeront là où il y a des défauts (lacunes, etc).
- La deuxième zone (35s—200s) c'est la zone croissante de la courbe, correspond à la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode, c'est la zone de germination.
- La troisième zone (200s—300s) est une zone de stabilisation (régime stationnaire) traduit le fait que la diffusion des ions dans la solutions devient l'étape limitant la réaction de croissance du film déposé.

Dans la figure3-2 (b), on observe quelques fluctuations de potentiel sur la courbe E(t), indiquant un changement de résistance de surface, ce qui signifie que le dépôt n'est pas uniforme et poreux.

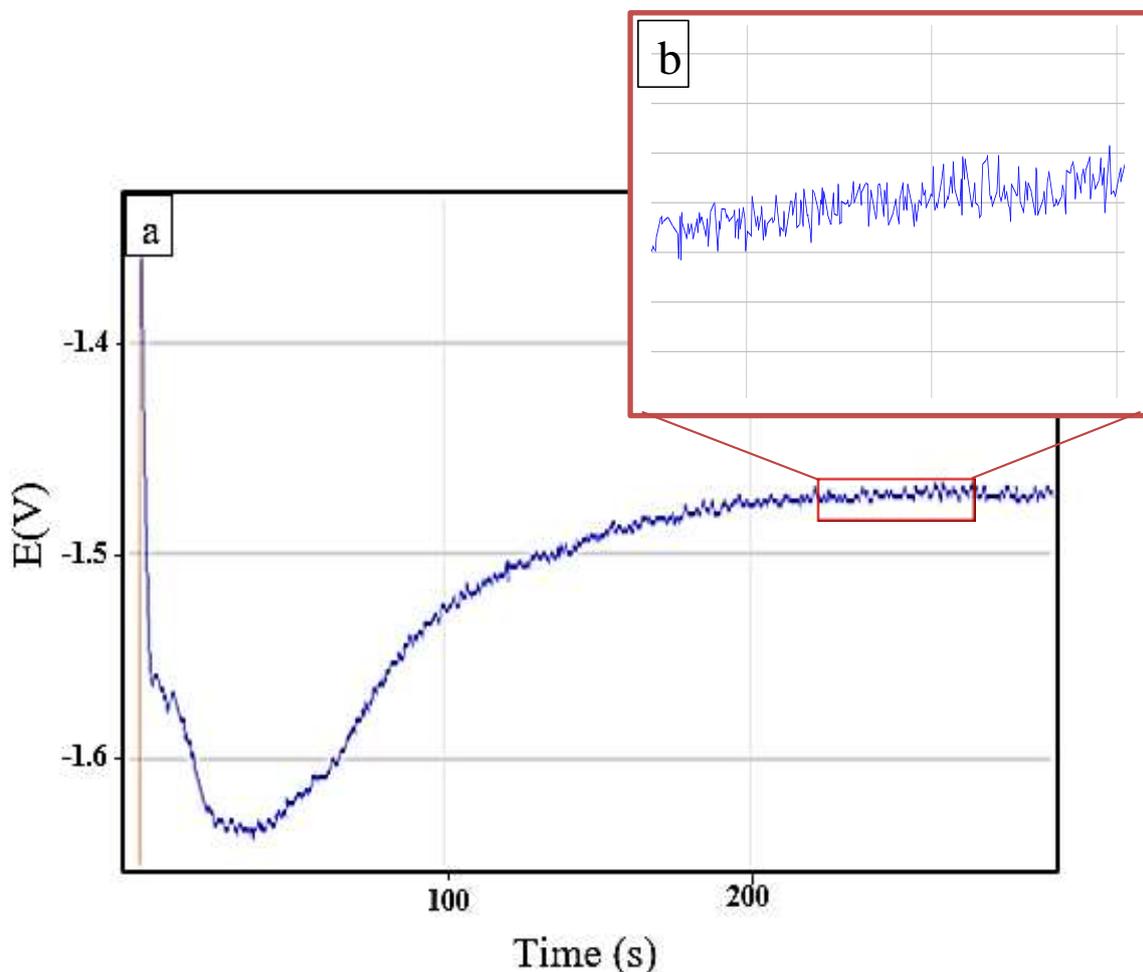


Figure 3-2 : Courbes chronoampérométriques de dépôt du ZnO-CuO sur l'aluminium à une intensité de courant égal $I = -150\text{mA}$.

3.3 Caractérisations des nanocomposites ZnO-CuO en couches minces

Les couches minces obtenues ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude structurale, le MEB pour la caractérisation morphologique et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) pour la détermination des propriétés vibrationnelles.

Après avoir élaboré nos échantillons. Nous pouvons voir l'effet de réduction de l'échantillon, ainsi que l'effet d'oxydation de la plaquette cible (figure 3-3).

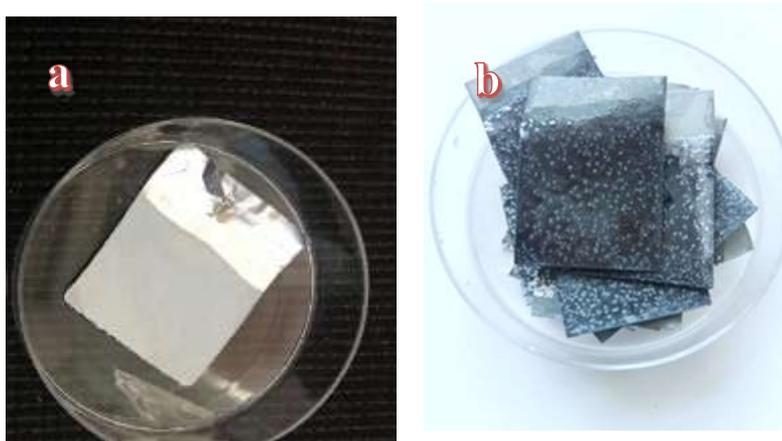


Figure 3-3 : a) Échantillon de dépôt de ZnO/CuO sur l'Al, b) contre électrode (plaquette de zinc)

3.3.1 Caractérisation structurale

La figure 3-4 présente les diffractogrammes correspondants aux couches minces de nanocomposite ZnO/CuO préparées avec différentes concentrations de Cu^{2+} (1, 5, 10, 15, 20, 30 mM). Les pics de diffraction révèlent la présence de deux phases ZnO et CuO. Ceci est confirmé par les pics observés à 32.04° , 34.74° , 36.57° , 47.78° , 56.8° et 63.20° correspondant respectivement aux plans (100), (002), (101), (102), (110) et (103) pour le ZnO de structure wurtzite selon la fiche (JCPDS Card No. 36-1451) et les pics situés à 33.23° et 44.48° correspondant respectivement aux plans (110) et (111) pour le CuO de structure monoclinique selon la fiche (JCPDS Card No. 44-0706).

Nous constatons que tous les pics de diffraction associés à ZnO et CuO sont présents dans les diffractogrammes des couches minces de ZnO/CuO, indiquant que le processus de Co-déposition de ZnO et CuO se produit à partir d'une concentration de Cu^{2+} de 5mM. Ce résultat est en très bon accord avec la littérature [1]

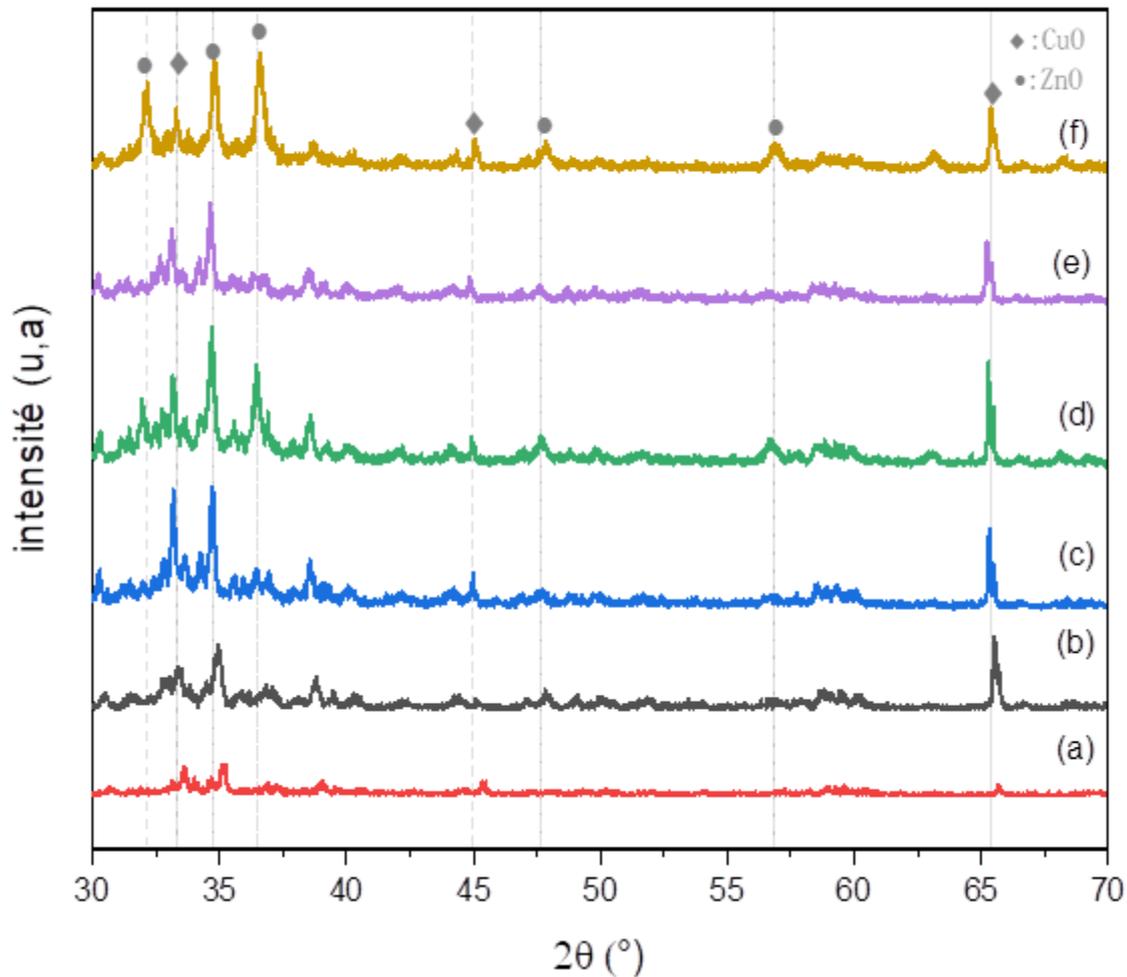


Figure 3-4 : Diffractogrammes des rayons X des nanocomposites ZnO/CuO déposés sur Aluminium en milieu $[Zn(NO_3)_2]=0,5$ M et $[Cu(NO_3)_2]$ pour différentes concentrations de Cu^{2+} : 1mmol/L(a) 5mmol/L (b) et 10mmol/L (c) 15mmol/L(d) 20mmol/L(e) 30mmol/L (f) respectivement.

La taille moyenne des cristallites de la couche obtenue a été évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction des deux oxydes. Les valeurs de la taille des cristallites sont données dans le tableau 3-1. Pour le ZnO, on remarque que la taille des cristallites a été influencée par la présence du CuO, lorsque la concentration de Cu^{2+} augmente la taille des cristallites de ZnO augmente.

Tableau 3-1 : Les valeurs de la taille des cristallites en fonction de concentration de Cu^{2+} dans la solution électrolytique.

La concentration (mmol/L)	$D_{\text{CuO}}(\text{nm})$	$D_{\text{ZnO}}(\text{nm})$
1	62,9331924	2,2319094
5	47,1998943	4,42595703
10	32,5516513	6,05995896
15	28,6059966	14,1862304
20	27,7646437	23,1250613
30	26,9713682	23,1250613

3.3.2 Caractérisations morphologiques

3.3.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 3.5 montre une image MEB du nanocomposite ZnO/CuO déposé sur Al à partir d'un bain d'électrodéposition contenant 0,5 M de Zn^{2+} et 1 mM de Cu^{2+} . On observe une structure sous forme de rose de sable caractéristique d'un dépôt de ZnO. En effet, les dépôts électrochimiques de ZnO montrent des structures identiques. L'épaisseur des pétales est de l'ordre 330.3 nm.

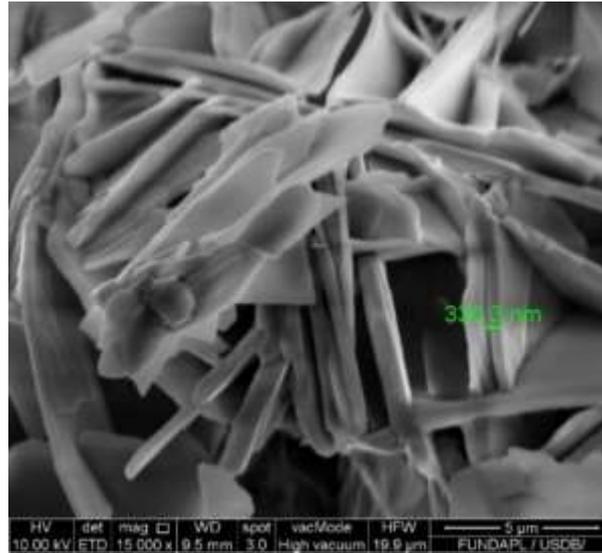


Figure 3-5: Image MEB du nanocomposite ZnO/CuO en couche mince obtenus à partir de bains d'électrodéposition contenant 0,5 M de Zn^{2+} et 1 mM de Cu^{2+} .

En augmentant la concentration de Cu^{2+} à 20 mM (Figure 3-6), le dépôt présente la même morphologie en rose de sable avec la présence des nano-grains sur les pétales de rose. Ces nano-grains pourraient être attribuer au CuO, ce qui est en accord avec les mesures DRX. Des images assez similaires sont observées dans la littérature [2]

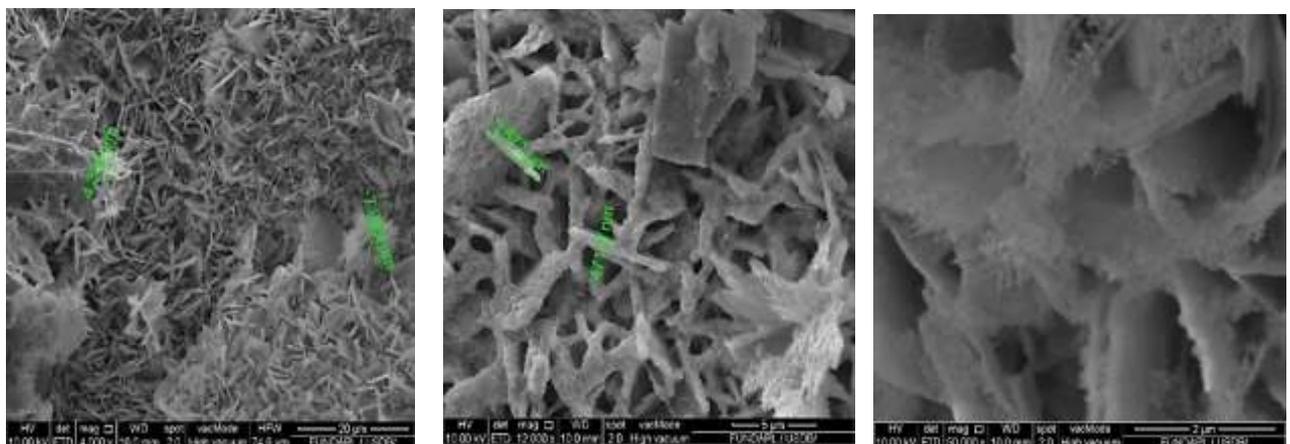


Figure 3-6 : Images MEB des couches minces de nanocomposites ZnO/CuO obtenus à partir d'un bain d'électrodéposition contenant 0,5 M de Zn^{2+} et 20 mM de Cu^{2+}

3.3.2.2 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La composition élémentaire des couches minces de nanocomposite ZnO/CuO ainsi que la quantité de cuivre effectivement déposée ont été déterminées par EDS ; Les spectres correspondants sont illustrés à la Figure 3-7. À partir des spectres, trois éléments, à savoir Zn, O et Cu, ont été détectés dans les échantillons. Cependant, certain rapport de nitrates trouvé dans les spectres peut être attribués à la solution. Le pourcentage atomique de l'élément Cu augmente avec la concentration de Cu^{2+} dans le bain.

Les spectres EDS ont confirmé le résultat DRX, qui indique que les nanocomposites CuO/ZnO ont été synthétisés avec succès. On peut noter que l'augmentation de la concentration de Cu^{2+} dans le bain augmente la quantité du Cu dans la couche mince. Par conséquent, la croissance morphologique du nanocomposite CuO/ZnO peut être contrôlée par la concentration de Cu^{2+} dans le bain.

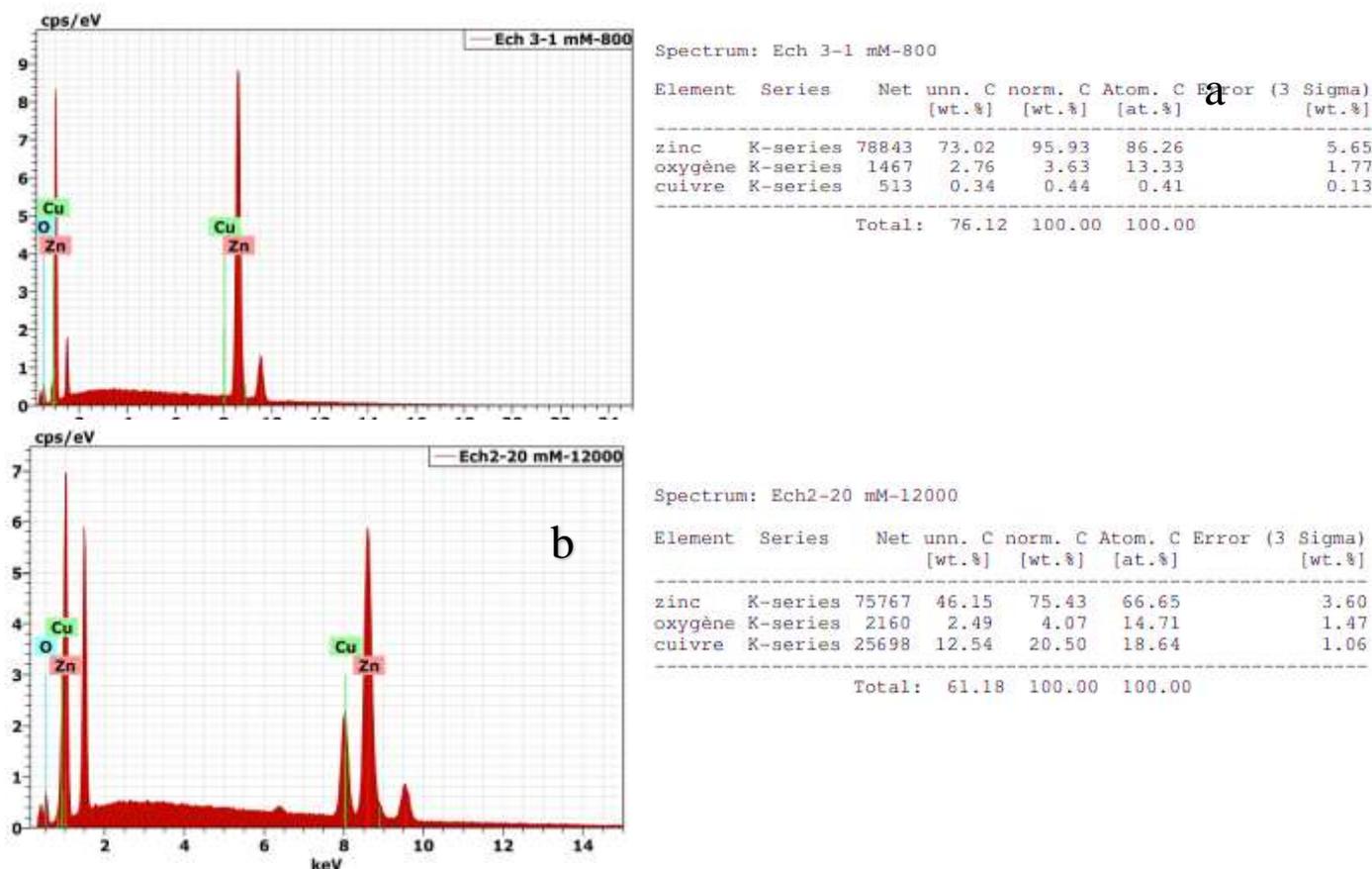


Figure 3-7 : Spectre EDX d'un film nanocomposite CuO/ZnO, obtenus à partir de bains d'électrodéposition contenant 0,5 M de Zn^{2+} et 1 mM de Cu^{2+} (a) 20 mM de Cu^{2+} (b)

3.3.3 Caractérisation par spectroscopie IR (FTIR) :

Une analyse FT-IR a été réalisée pour déterminer les groupes fonctionnels responsables dans les nanocomposites ZnO/CuO. La figure 3-8a représente les spectres FTIR enregistrés dans la plage de longueurs d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} . L'apparition de pics aux faibles longueurs d'onde, entre 400 et 700 cm^{-1} , pourrait être attribuée à la synthèse de Cu–O et Zn–O dans l'échantillon[3, 4]. La Figure 3-8b présente des bandes d'absorption à 404, 418, 424, 441 et 455 cm^{-1} . Selon la littérature, les pics d'absorption à 418 et 441 cm^{-1} correspondent aux bandes d'absorption de CuO ce qui confirme la synthèse de CuO [3,4]. Les pics à 404, 424 et 455 cm^{-1} correspondent au mode de vibration d'étirement de ZnO ce qui confirme aussi la synthèse de ZnO [3,4].

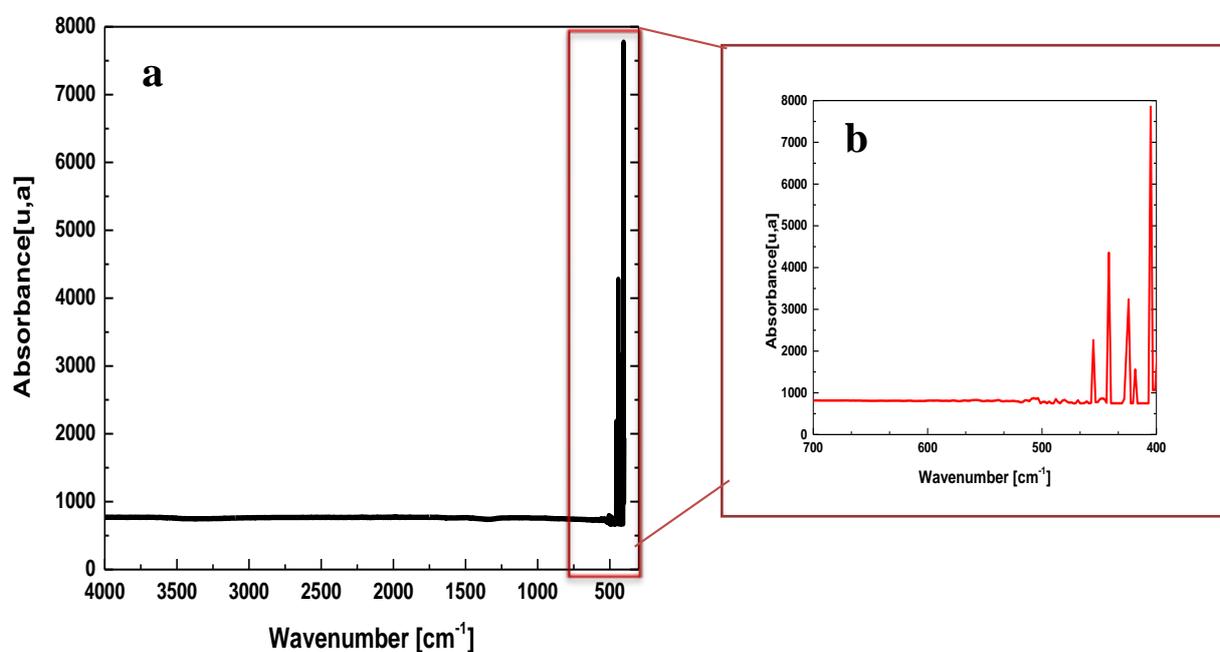


Figure 3-8 : Spectre FTIR du nanocomposite ZnO/CuO dans la plage (a) 400-4000 cm^{-1} (b) 400-700 cm^{-1}

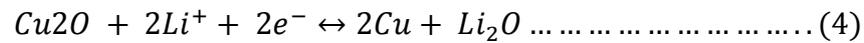
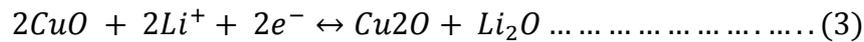
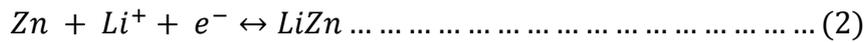
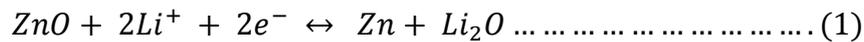
3.4 Performances électrochimiques des nanocomposites ZnO-CuO en couches minces

3.4.1 Comportement électrochimique à trois (03) électrodes :

La voltamétrie cyclique (CV) est un type particulier de mesure électrochimie, cette technique est couramment utilisée pour étudier les propriétés électrochimiques des surfaces électroactives.

La CV adopte une configuration à trois électrodes comprenant un film de nanocomposite ZnO/CuO comme électrode de travail, une contre-électrode composée de feuille de platine et Ag/AgCl comme électrode de référence. Une voltampérométrie cyclique a été menée dans un milieu constitué de $LiClO_4$ (1 M) dans un mélange de carbonate de propylène (PC).

La figure 3-9 montre les caractéristiques de voltamétrie cyclique de l'électrode nanocomposite ZnO/CuO dans l'électrolyte à une vitesse de balayage de 0,02 mV/s dans la plage de potentiel de -1 à 0,8 V. Pour l'électrode ZnO/CuO, deux pics de réduction autour de +0,25 V et -0,5 V peuvent être observés. Le pic situé à +0,25 V est unique à CuO et n'est pas observé pour les électrodes de ZnO pur [5], ce qui est cohérent avec la transformation de CuO et ZnO en Cu_2O et Zn et à la génération de Li_2O [6,7, 8-9]. Le pic de réduction à -0,5 V correspond à la formation de LiZn. La courbe anodique présente un pic à +0,2 V, ce qui correspond au processus de desalliage en plusieurs étapes de LiZn qui est lié à l'oxydation du Zn en ZnO [10, 11, 12, 13]. Ce comportement est celui d'une batterie, mais les pics d'oxydation et de réduction sont faibles du fait de l'absence d'une source de lithium conséquente. Les réactions électrochimiques correspondantes peuvent être répertorié comme suit :



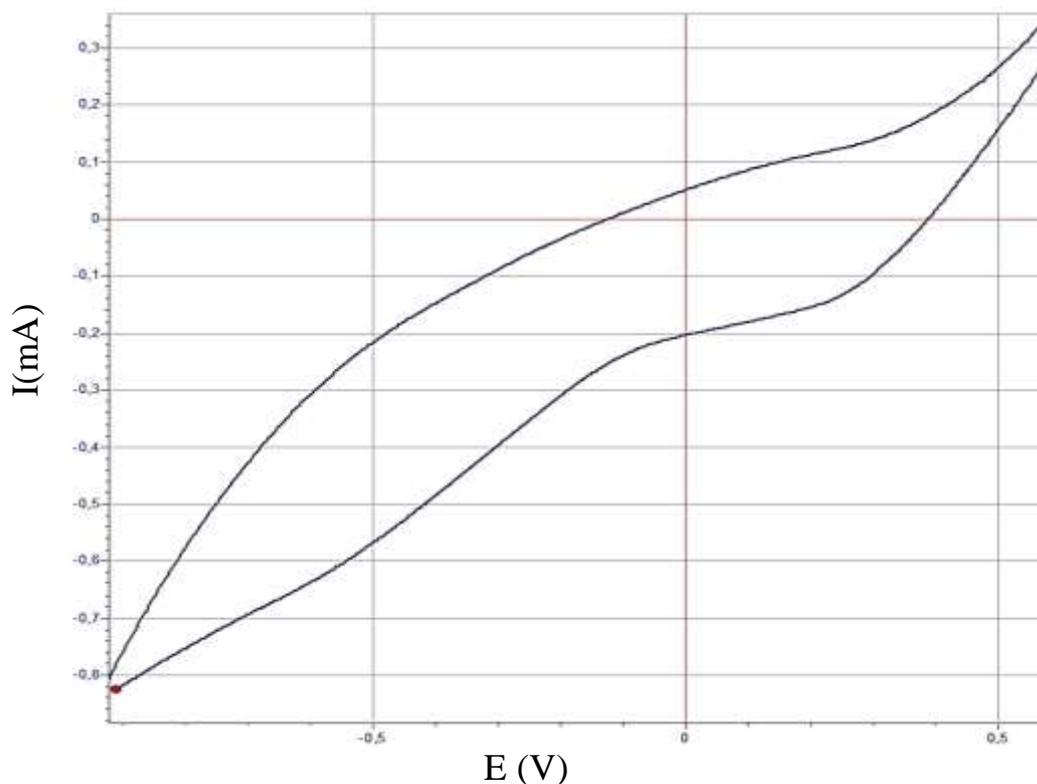


Figure 3-9 : Courbe CV de l'électrode de nanocomposite ZnO/CuO dans $LiClO_4$ (1M) dans le carbonate de propylène (PC)

Ainsi, on peut passer à l'étape de fabrication d'une batterie de type Swagelok constituée d'une électrode ZnO/CuO et d'un alliage lithium-lithium métallique (voir Figure 3.10).



Figure 3-10 : Une cellule Swagelok ZnO/CuO-Li à deux électrodes avec un potentiel de -2.68v.

3.4.2 Comportement électrochimique à (02) électrodes

La figure 3-11 montre la courbe I(V) pour une cellule Swagelok ZnO/CuO-Li à deux électrodes.

Le même comportement a été observé pour les trois électrodes, mais avec des pics d'oxydation et de réduction plus résolus et mieux définis.

Nous avons également observé un pic à +2,3V, qui n'était pas visible sur le système à trois électrodes. Ce pic peut être lié à l'oxydation de Zn en ZnO.

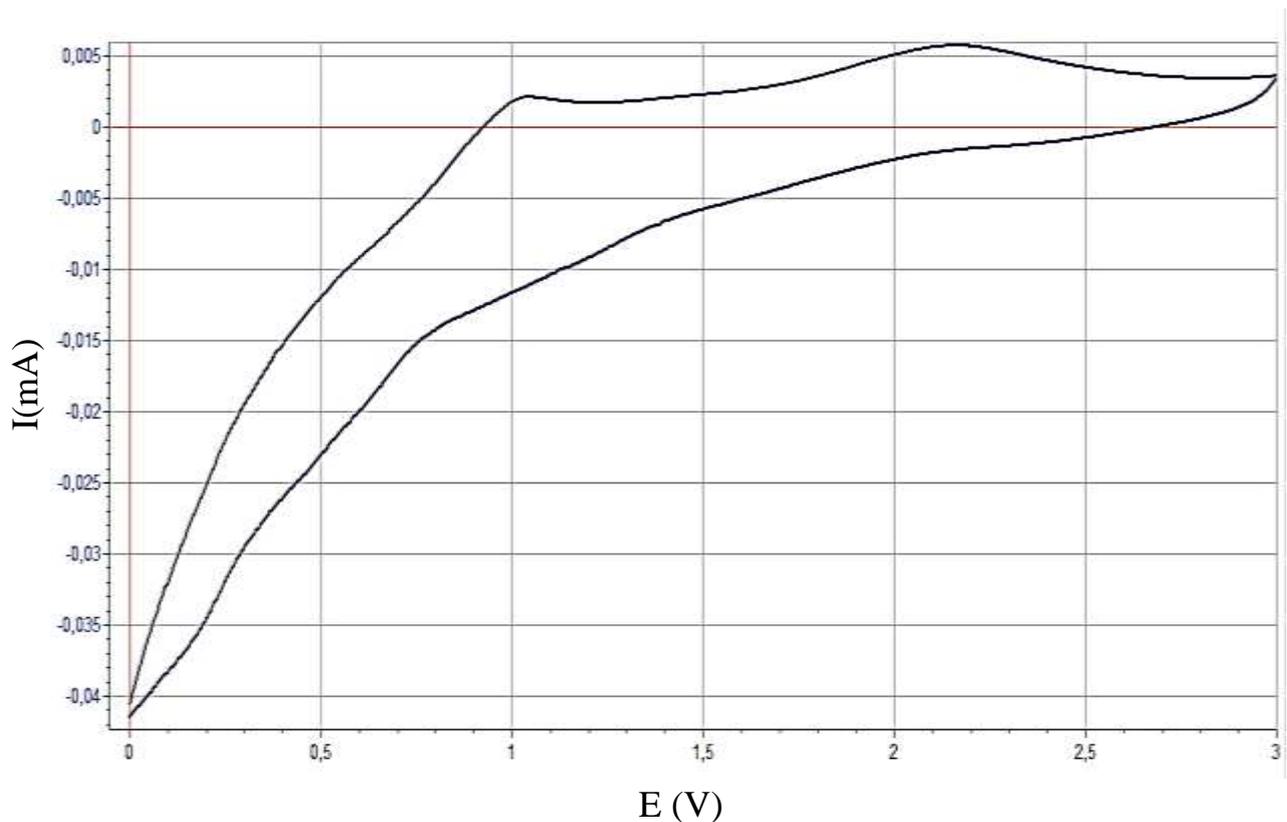


Figure 3-11 : Courbe courant-tension pour une cellule swagelok à deux électrodes ZnO/CuO-Li.

3.4.3 Processus de Charge-Décharge :

La figure 3-12 montre des cycles de charge et de décharge où l'on observe un épaulement sur la décharge d'où il y a une résistance série due au dépôt de passivation. Nous avons réalisé près de 140 cycles.

Le temps de charge est d'environ 7 heures et le temps de décharge est d'environ 13 heures.

Ces résultats sont très intéressants car ils permettent d'atteindre des capacités massiques supérieures à 400 mAh/g. Cependant, une optimisation de la concentration optimale doit être effectuée.

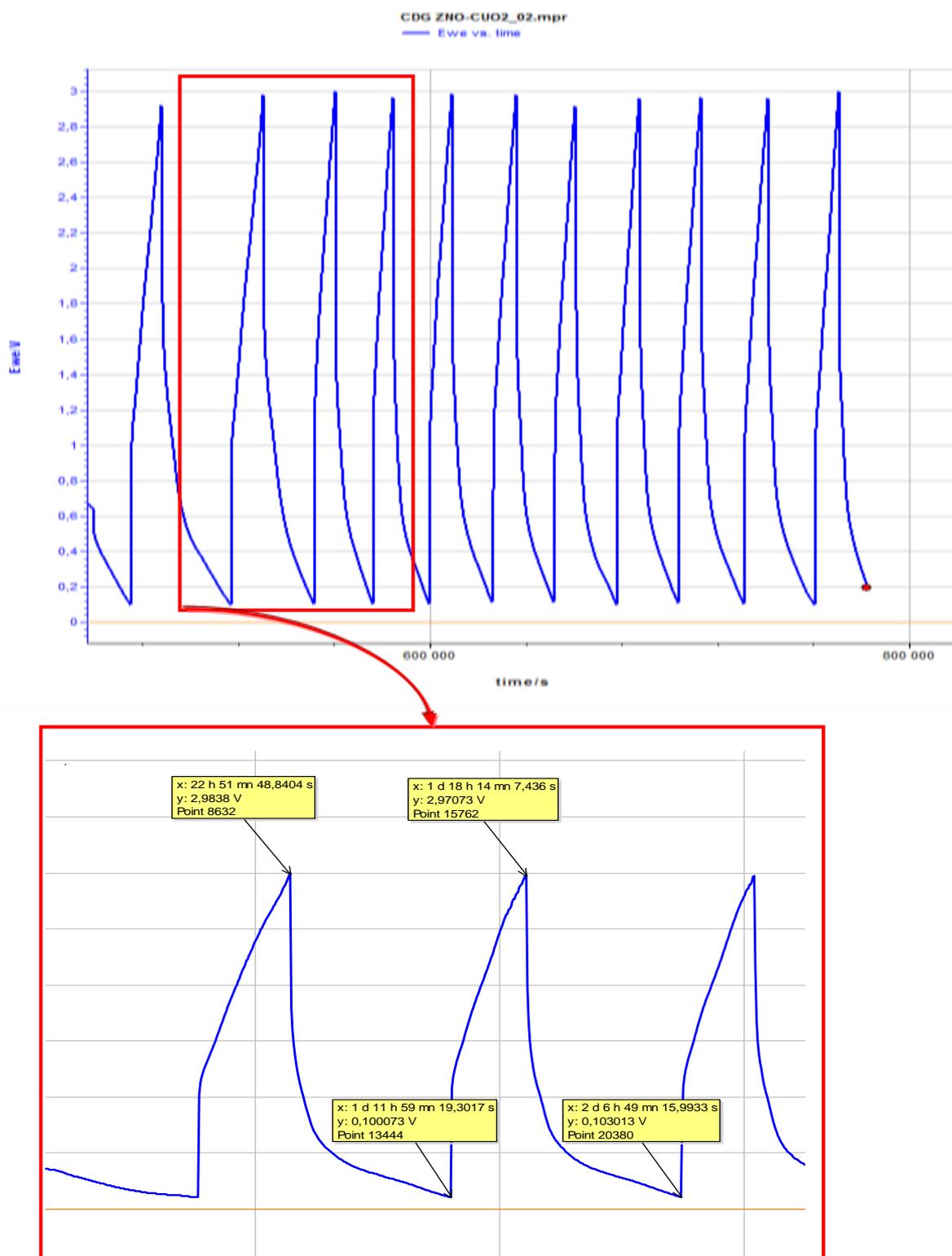


Figure 3-12 : Les cycles charge et décharges (E(t)) d'une électrode de ZnO/CuO-Li dans une solution de $LiClO_4/PC$

3.5 Conclusion :

Nous avons déposé avec succès des nanocomposites ZnO/CuO avec différentes molarités sur des substrats en aluminium par électrodéposition. La diffraction des rayons X a montré que le processus de Co-déposition de ZnO et CuO se produit à partir d'une concentration de Cu^{2+} de 5mM. De plus, les diffractogrammes ont montré que l'introduction du CuO entraîne une augmentation de la taille des cristallites de ZnO de 2 à 23 nm. Le MEB nous a permis de voir la morphologie des couches ZnO/CuO sous forme de rose de sable. De plus, grâce à la technique EDS, nous notons que la morphologie des couches nanocomposites ZnO/CuO est largement affectée par la présence de CuO. Ces résultats sont confirmés par l'analyse FTIR.

Enfin, nous avons étudié le comportement électrochimique des couches minces de ZnO/CuO déposées sur aluminium, avec un système à trois (03) et deux (02) électrodes (cellules Swagelok) dans un mélange d'électrolyte de perchlorate de lithium (LiClO_4) et de carbonate de propylène (PC). La courbe I(V) a montré des pics d'oxydation et de réduction qui traduisent un comportement d'une batterie. L'électrode de ZnO/CuO a permis de réaliser près de 140 cycles de charge-décharge avec une capacité massique spécifique de près de 400 mAh/g, ce qui indique que notre matériau ZnO/CuO est de bons candidats pour les applications de batterie lithium-ionique.

3.6 Reference bibliographique

- [1]: A.S. Et hiraj, D.J. Kang, Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. *Nanoscale Res. Lett.* 7 (1), 70 (2012). <https://doi.org/10.1186/1556-276x-7-70>
- [2] : Shouqiang Wei *, Yuye Chen, Yuyan Ma, Zhongcai Shao pour Fabrication de films composites CuO/ZnO avec Co-électrodéposition cathodique et leurs performances photocatalytiques.
- [3]. Srivastava M, Ojha AK, Chaubey S, Sharma PK, Pandey AC (2010) Influence of calcinations temperature on physical properties of the nanocomposites containing spinel and CuO phases. *J Alloys Compd* 494:275–284. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.008>
- [4]. Bouachma, Soraya, Ayouz-Chebout, Katia, Kechouane, Mouhamed, Manseri AmarYaddadene, Chafiaa, Menari Hamid, Gabouze Nouredine, Synthesis of P-Si-n/CuO-p/Cu₂O-n heterostructure for CO₂ gas sensing at room temperature, *Applied Physics A: Materials Science & Processing, Appl. Phys.* A128, 69 (2022). DOI:10.1007/s00339-021-05167-4
- [5]. Susmita Das and Vimal Chandra Srivastava, An overview of the synthesis of CuO-ZnO nanocomposite for environmental and other applications. *Nanotechnol Rev* 2018; aop <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0144>
- [6]. Xuefang Chen, Ying Huang, Xiang Zhang, Chao Li, Junjiao Chen, Ke Wang, Graphene supported ZnO/CuO flowers composites as anode materials for lithium-ion batteries, *Materials, Letters* 152(2015)181–184, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.136>
- [7]. Hongying Hou, JianLan, YuanYao, JialeiXu, Mengmeng Feng, Li-storage performances of flower-like CuO/ZnO nanoparticles derived from bimetallic CuZn-L-phenylalanine precursor, *Ionics* (2021) 27:1589–1595, <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03877-y>
- [8]. Chen X, Zhang N, Sun K (2012) Facile fabrication of CuO mesoporous nanosheet cluster array electrodes with super lithium storage properties. *J Mater Chem* 22:13637–13642
- [9] Zhang CQ, Tu JP, Yuan YF, Huang XH, Chen XT, Mao F. Electrochemical performances of Ni-coated ZnO as an anode material for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc* 2007;154(2): A65 – 9.

[10]. Belliard F, Irvine J. Electrochemical performance of ball-milled ZnO – SnO₂ systems as anodes in lithium-ion battery. *J Power Sources* 2001;97: 219 – 22.

[11]. Liu JP, Li YY, Huang XT, Li GY, Li ZK. Layered double hydroxide nano and microstructures grown directly on metal substrates and their calcined products for application as Li-ion battery electrodes. *Adv. Funct. Mater* 2008;18(9):1448–58.

[12]. Belliard F, Irvine J. Electrochemical performance of ball-milled ZnO – SnO₂ systems as anodes in lithium-ion battery. *J Power Sources* 2001;97: 219 – 22.

[13]. Liu JP, Li YY, Huang XT, Li GY, Li ZK. Layered double hydroxide nano and microstructures grown directly on metal substrates and their calcined products for application as Li-ion battery electrodes. *Adv. Funct. Mater* 2008 ;18(9) :1448–58.

Conclusion générale

Notre travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites ZnO/CuO et ce dans la perspective de développer des dispositifs pour le stockage électrochimique d'énergie plus précisément cathode pour batterie ion-lithium.

Les dépôts de ZnO/CuO ont été réalisés sur des substrats en aluminium par voie électrochimique, dans une solution de nitrate de zinc et nitrate de cuivre. La concentration molaire est de 0.5mol/L pour le ZnO et 1,5,10,15,20 et 30 mmol/L pour le CuO. L'effet de l'introduction de CuO sur les propriétés de nanocomposites a été étudié. Des études de voltampérométrie cyclique ont été réalisées afin de déterminer la plage de potentiel de dépôt appropriée des couches minces de ZnO/CuO. L'analyse des échantillons a été effectuée à l'aide de plusieurs techniques telles que : (DRX, FTIR, EDS et MEB) pour caractériser les différentes propriétés structurales et morphologiques des nanocomposites ZnO/CuO. Ensuite, nous avons montré la possibilité d'utiliser ces nanocomposites ZnO-CuO comme anode pour batterie au lithium.

La caractérisation DRX indique la formation des deux phases ZnO et CuO avec une bonne qualité cristalline et que le processus de Co-déposition de ZnO et CuO se produit à partir d'une concentration de Cu^{2+} de 5mM. De plus, on remarque que la taille des cristallites de ZnO a été influencée par la présence du CuO par une augmentation de la taille des cristallites de ZnO de 2 à 23 nm.

Les images MEB ont révélé que la morphologie des couches de ZnO/CuO élaborées est nano-structurée sous forme de fleur. De plus, grâce à la technique EDS, nous avons remarqués que la morphologie des films nanocomposites ZnO/CuO est largement affectée par la concentration en Cu dans les films. La présence de ZnO et CuO dans les couches déposées a été confirmée par EDS, FTIR et DRX.

Enfin, le nanocomposite ZnO/CuO déposé sur aluminium a été préparé comme électrode de travail et testé dans une cellule à trois électrodes dans un électrolyte constitué de perchlorate de lithium 1M (LiClO_4) dissous dans du carbonate de propylène (PC). Les résultats ont montré que l'échantillon préparé peut être utilisé comme anode pour les batteries Li-ion.