



LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE 20 AOUT 1955 SKIKDA  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE

N° d'ordre: **D012125018D**

## **Thèse**

En vue de l'obtention du  
diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité **Electronique**

Option **Matériaux et Composants**

Thème

# **Synthèse et fonctionnalisation de nanostructure à base d'oxydes métalliques**

Présentée par : **Atmane Imane**

Soutenu le : **17 / 05 / 2025**

Devant le jury

<b>Président du jury</b>	<b>Nadir Derouiche</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Skikda</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>Achour Slimane</b>	<b>Professeur</b>	<b>ENPC Constantine</b>
<b>Examineurs</b>	<b>Lilia Zighed</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Skikda</b>
	<b>Chetibi Loubna</b>	<b>Professeur</b>	<b>ENPC Constantine</b>
	<b>Boudchicha Mohamed Redha</b>	<b>MCA</b>	<b>ENPC Constantine</b>
	<b>Sedrati Charafeddine</b>	<b>MCA</b>	<b>ENPC Constantine</b>

**Année universitaire 2024/2025**

# Remerciements

Avant tous, je remercie *ALLAH* de m'avoir donné le courage et la volonté de mener à terme ce présent travail.

Au terme de ce travail il m'est agréable de remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à sa réalisation et notamment celles dont les noms ne figurent pas sur cette page. Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués au laboratoire de céramiques dirigé par le professeur S. ACHOUR de l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine. Je remercie tout le personnel du laboratoire pour l'aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

L'encadrement scientifique de ce travail a été assuré par Mr Achour Slimane, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine. Je tiens vivement à lui exprimer ma profonde reconnaissance ainsi que ma gratitude pour sa patience, sa compréhension, ses qualités humaines et ses intérêts portés pour mon sujet de recherche. Ce fut un honneur de travailler avec vous, grand respect.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr Dérouiche Nadir professeur à l'université de 20 Août 1955 - Skikda pour m'avoir fait honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier tous les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail le Professeur Lilia Zighad de l'université 20 Août 1955 – Skikda, le Professeur Chetibi Loubna de ENPC Constantine, Mr Boudchicha Mohamed Redha M C A a ENPC Constantine et Mr Sedrati Charafeeddine MCA a ENPC Constantine. Je tiens à leur exprimer mes respectueuses grâces et considérations.

Je n'oublie pas de remercier chaleureusement ma collègue que j'ai eu le plaisir de côtoyer au sein de l'Unité de Recherche : Nadjah Sobti MCA à l'Université Batna 2 · Département de Tronc Commun en Sciences de la Nature et de la Vie.

Enfin, je ne saurai oublier ma mère, mon mari, mes trois enfants, mes frères qui m'ont soutenu et supporté durant toutes ces années de thèse.

Merci à tous mes collègues les doctorantes : Balaska Nawel, Detouche Nedjma, Mokhnache Chafia de L'ENSET de Azzaba.

Je remercie toutes les personnes qui, d'une quelconque manière, m'ont apporté leur amitié, leur attention, leurs encouragements, leur appui et leur assistance pour que je puisse mener à terme ce travail.

## Dédicaces

Je dédie ce travail

À la mémoire de mon défunt père celui qui était toujours présent pour  
m'encourager à aller vers le mieux et le meilleur.

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre, À cette source de  
tendresse, de patience et de générosité, celle qui a toujours attendu ma  
réussite À ma mère.

À mon mari Adel qui a toujours été à mes côtés.

À mes chers fils adores : Abdelatif et Zakaria.

À ma princesse ma petite fille adorée Djihane.

À mon grand frère Samy et sa petite famille.

À mon petit frère Fawzi et sa petite famille.

À ma défunte belle-mère elle aurait été très fière de moi.

À mes collègues Nedjma, Nawal et Chafia

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ....

**TITLE: SYNTHESIS AND FUNCTIONALIZATION OF NANOSTRUCTURE BASED ON METALS OXIDES**

**Abstract:**

Water splitting has been regarded as a promising route to generate hydrogen which is considered as an ideal alternative to fossil fuels due to its light weight, environmentally benign oxidation product and high energy density. For this purpose, solutions of copper oxide or copper- olive leaf extract complexes were synthesized using copper acetate as a precursor and olive leaf extract (OLE) as a reducer/stabilizer. Highly defected graphite (DG) rods and plates were then decorated with these particles. The decoration process was conducted by simple immersion of the graphitic materials in the solution followed by oxidation at 250 °C to obtain stable cupric oxide (CuO) nanoparticles on the DGs and used as electrodes. The decorated electrodes were tested as cathodes for hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. It was found that the current density and stability for HER reaction can be enhanced as a result of this decoration. The current density variation with temperature variation was monitored and was found to increase when the electrolyte temperature increases from 25 to 48 °C, indicating a possible harvesting of solar thermal energy as assistant in water splitting process.

**Keywords:**

copper oxide, olive leaf extract, defective graphite, hydrogen evolution reaction

## **Titre : Synthèse et fonctionnalisation de nanostructure à base d'oxydes métalliques**

### **Résumé :**

La décomposition de l'eau a été considérée comme une voie prometteuse pour générer de l'hydrogène qui est considéré comme une alternative idéale aux combustibles fossiles en raison de sa légèreté, de son produit d'oxydation inoffensif pour l'environnement et de sa haute densité énergétique. À cette fin, des solutions d'oxyde de cuivre ou de complexes cuivre-extrait de feuille d'olive ont été synthétisées en utilisant l'acétate de cuivre comme précurseur et l'extrait de feuille d'olive (EFO) comme réducteur/stabilisateur. Des tiges et des plaques de graphite hautement défectueux (GD) ont ensuite été décorées avec ces particules. Le processus de décoration a été réalisé par simple immersion des matériaux graphitiques dans la solution suivie d'une oxydation à 250 °C pour obtenir des nanoparticules d'oxyde cuivrique (CuO) stables sur les GD et utilisées comme électrodes. Les électrodes décorées ont été testées comme cathodes pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) et la réaction d'évolution de l'oxygène (REO) dans Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Il a été constaté que la densité de courant et la stabilité de la réaction (REH) peuvent être améliorées grâce à cette décoration. La variation de la densité de courant en fonction de la température a été suivie et s'est avérée augmenter lorsque la température de l'électrolyte passe de 25 à 48 °C, ce qui indique une possible récolte de l'énergie solaire thermique comme assistant dans le processus de craquage de l'eau.

**Mots clés** : oxyde de cuivre, extrait de feuilles d'olivier, graphite défectueux, réaction d'évolution de l'hydrogène.

## العنوان: توليف وتفعيل البنية النانومترية المعتمدة على أساس أكسيد المعادن

### ملخص

يعتبر تقسيم المياه طريقا واعدة لتوليد الهيدروجين الذي يعتبر بديلا مثاليا للوقود الأحفوري بسبب وزنه الخفيف ، منتج أكسدة حميد للبيئة وكثافة طاقة عالية. لهذا الغرض، تم تصنيع محاليل أكسيد النحاس أو معقد النحاس ومستخلص أوراق الزيتون باستخدام أسيتات النحاس كمقدمة ومستخلص أوراق الزيتون (OLE) كمخفف/مثبت. ثم تم تزيين قضبان وألواح الجرافيت (DG) شديدة التشوه بهذه الجسيمات. تم إجراء عملية الزخرفة عن طريق الغمر البسيط للمواد الجرافيتية في المحلول متبوعة بالأكسدة عند 250 درجة مئوية للحصول على جسيمات نانومترية مستقرة من أكسيد النحاس (CuO) على مدارات DG واستخدامها كأقطاب كهربائية. تم اختبار الأقطاب الكهربائية المزخرفة ككاثودات لتفاعل تطور الهيدروجين (HER) وتفاعل تطور الأكسجين (OER) في  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . وقد وجد أنه يمكن تعزيز كثافة التيار واستقرار رد فعل HER نتيجة لهذا الزخرفة. تم رصد تغير الكثافة الحالية مع تغير درجات الحرارة ووجد أنها تزداد عندما ترتفع درجة حرارة الإلكتروليت من 25 إلى 48 درجة مئوية، مما يشير إلى إمكانية حصاد الطاقة الحرارية الشمسية كمساعد في عملية تجزئة الماء

### الكلمات المفتاحية:

أكسيد النحاس، استخراج أوراق الزيتون، الجرافيت المعيب، تفاعل الهيدروجين

# Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b>	Nanomatériaux manufacturés, selon la norme ISO TS 80004 1&2.....	7
<b>Figure I.2 :</b>	Classification des nano-objets.....	8
<b>Figure I.3 :</b>	Classification des nano-objets : (a) 0D, (b) 1D, (c) 2D et (d) 3D.....	9
<b>Figure I.4 :</b>	Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de Nanomatériaux.....	11
<b>Figure I.5 :</b>	Diagramme de phase cuivre-oxygène.....	12
<b>Figure I.6 :</b>	L'oxyde cuivreux $Cu_2O$ .....	13
<b>Figure I.7 :</b>	La structure cristalline de $Cu_2O$ .....	14
<b>Figure I.8 :</b>	L'oxyde cuivrique $CuO$ .....	15
<b>Figure I.9 :</b>	La structure cristalline de $CuO$ .....	15
<b>Figure I.10 :</b>	Les différentes formes allotropiques du carbone.....	18
<b>Figure I.11 :</b>	Représentation de l'atome de carbone et de ses principales allotropies.....	18
<b>Figure I.12 :</b>	a) maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite.....	19
<b>Figure I.13 :</b>	Le système hexagonal détaillé du graphite.....	20
<b>Figure I.14 :</b>	Fonctions oxygénées portées par les feuillets après l'oxydation.....	20
<b>Figure I.15 :</b>	Domaines d'application de nanoparticules.....	21
<b>Figure I.16 :</b>	Schéma d'une cellule électrochimique.....	24
<b>Figure I.17:</b>	Principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse alcaline.....	25
<b>Figure I.18 :</b>	Présentation schématique de l'électrolyse à l'oxyde solide.....	27
<b>Figure I.19 :</b>	Illustration schématique de l'électrolyse de l'eau PEM.....	28
<b>Figure II.1 :</b>	Illustration de l'étape de nucléation.....	35
<b>Figure II.2 :</b>	Une représentation schématique du mécanisme de synthèse des nanoparticules métalliques dans un extrait végétal.....	36
<b>Figure II.3 :</b>	Image des feuilles d'oliviers.....	38
<b>Figure II.4 :</b>	Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles d'olivier.....	39
<b>Figure II.5 :</b>	Formule chimique d'une fonction phénol.....	40
<b>Figure II.6 :</b>	Principaux composés phénoliques des feuilles d'olivier.....	41
<b>Figure II.7:</b>	Dispositif expérimental de pulvérisation RF.....	42
<b>Figure II.8:</b>	Description de l'adaptateur d'impédance.....	43
<b>Figure II.9:</b>	Taux de pulvérisation de différents éléments métalliques en fonction de l'énergie des ions d'argons.....	45

<b>Figure II.10 :</b>	Principe de la diffraction et illustration de la Loi de Bragg.....	47
<b>Figure II.11 :</b>	Schéma explicatif du MEB.....	48
<b>Figure II.12 :</b>	Schéma de fonctionnement du microscope électronique en transmission.....	49
<b>Figure II.13 :</b>	(a) Diffusion de Rayleigh ; (b) Stokes ; (c) Anti-Stokes.....	50
<b>Figure II.14 :</b>	Dispositif du spectromètre Raman.....	51
<b>Figure II.15 :</b>	Schéma représentant le principe de base de la spectroscopie d'énergie dispersive (EDS).....	52
<b>Figure II.16 :</b>	Cellule électrochimique à trois électrodes.....	54
<b>Figure II.17 :</b>	Principe de fonctionnement d'une chaîne HPLC.....	58
<b>Figure II.18 :</b>	Les organes d'une chaîne HPLC.....	58
<b>Figure III.1 :</b>	Solution d'oxyde de cuivre à partir de AC 0.06M, préparée à 70 °C pendant 2h avec (a) EEFO, (b) EFOM, (c) EFOM pur préparé à 70 °C pendant 2h sans AC.....	66
<b>Figure III.2 :</b>	Analyse ESI-TOF-MS de l'oleuropéine et de ses principaux fragments (a) et (b) en combinaison avec l'hydrolyse de l'oleuropéine (c). L'hydrolyse peut donner lieu à des fragments hautement polarisables (Hydroxytyrosol) et moins polarisables (Acide Elénolique) comme le montre la figure de droite, ainsi qu'à d'autres fragments actifs à gauche.....	69
<b>Figure III.3 :</b>	Mécanisme de réduction des ions Cu en nanoparticules métalliques par EFO. Quatre glycosides et aglycones d'oleuropéine ou leurs fragments coordonnent un ion cuivre qui, par chauffage, peut conduire à la formation de Cu, puis de nanoparticules de Cu <sub>4</sub> O <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> O et CuO en fonction de la température et les concentrations.....	70
<b>Figure III.4 :</b>	(a) Diagrammes DRX de l'EFOE (modèle 1) et de l'EFOM (modèle 2) mélangés avec 0,06 M AC, puis chauffés à 70 °C/2h et 50 °C/2h, et séchés à 100 °C/1h sur un substrat en aluminium. (b) Diagrammes DRX de l'EFOM avec 0,06 M AC, chauffé à 70°C/2h, puis séché à 150 et 250 °C.....	71
<b>Figure III.5 :</b>	(a) Spectres Raman de solutions de EFOE + 0,06 M AC préparées à 70 °C/2h (spectre 1) et 50 °C/2h (spectre 2) puis séchées à 150 °C/1h sur substrat Al. Le spectre (2) ne contient pas de pic caractéristique de l'oxyde de cuivre. (b) Spectres Raman de solutions EFOM+ 0.1 M AC préparées à 70 °C et séchées à 65 °C (spectre 3) et 250 °C (spectre 4) sur substrat Si.....	73

<b>Figure III.6 :</b>	Images MEB de l'oxyde de cuivre synthétisé à 70 °C pendant 2h :(a) synthétisé avec 0,06 M AC et 30 ml de EFOE, puis séché à 100 °C pendant 1h, (b) synthétisé avec 20 ml de EFOE, lavé et soniqué, puis déposé sur du graphite et séché à 250 °C pendant 1h. Le fond sombre représente l'Al (à gauche) et le substrat en graphite (à droite).....	74
<b>Figure III.7 :</b>	Image SEM et EDX des composés de cuivre synthétisés avec 30 ml de l'EFOE et 0,06 M d'acétate de Cu à 70 °C/2h et séchés à 100 °C. L'EDX montre que seuls Cu et O sont des éléments majeurs.....	75
<b>Figure III.8 :</b>	Images MEB des matériaux en carbone recuits ; (a) ACND, (b) ANG, (c) Zone faiblement agrandie d'ACND et son analyse EDX localisée et (d) Image TEM révélant des feuilles de graphite et des sphères de carbone creuses dans ACND. Les barres d'échelle dans (a) et (b) mesurent 100 nm.....	76
<b>Figure III.9 :</b>	Spectres Raman d'échantillons de carbone ; ACND et ANG (a) et leurs diagrammes DRX. L'encart montre la division du pic d'ACND autour de $2\theta = 26.5^\circ$ .....	78
<b>Figure III.10:</b>	a) Images MEB de nanoparticules de CuO (points brillants) sur ACND, préparées avec 20 ml d'extrait de feuilles d'olivier à 70 °C pendant 2h et déposées sur ACND par 3 fois d'immersion répétée dans la solution de Cu <sub>2</sub> O suivie d'un séchage à 250 °C pendant 1h. b) Zone agrandie de (a). c) Analyse EDX d'une des particules, où C et S proviennent du substrat C. d) Agglomérats de nanoparticules de CuO préparés à 90 °C/2h, puis déposés sur ACND et séchés à 250 °C/1h. e) Image agrandie de (d).....	79
<b>Figure III.11</b>	a) Densité de courant en fonction du potentiel pour ACND et CuO/ACND dans un électrolyte 1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . b) Densité de courant pour ANG et CuO/ANG. c) Test de stabilité à -0,9 V par rapport à RHE pour CuO/ACND dans 1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . d) Photographie optique visualisant une évolution intense de H <sub>2</sub> (zone brillante à droite) à l'électrode CuO/ACND sous un potentiel appliqué de -0,9 V par rapport à RHE.....	82
<b>Figure III.12</b>	Variation de la densité de courant avec la variation de la température ambiante de 20 à 45 °C pour a) CuO/ACND et pour b) CuO/ANG.....	83
<b>Figure III.13</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à différentes températures d'électrolyte pour : a) CuO/ACND, b) CND tel que reçu, c) CuO/ANG. Z <sub>i</sub> est la partie imaginaire de EIS et Z <sub>r</sub> est sa partie réelle. (1MHz - 100 mHz, V=0V,	

	amplitude $v=10$ mV).....	84
<b>Figure III.14</b>	Spectres Raman des couches minces de Cu/FTO synthétisées sous différents temps de dépôt (1min, 1min30, 2min, 3min, 5min.) puis recuites à différentes températures : a) recuit à 250°/30min b) recuit à 350°/1h c) recuit à 500°/1h.....	85
<b>Figure III.15</b>	Images MEB des couches minces Cu/FTO relatives aux différent temps de dépôt ( $t_d$ )et différent températures de recuit ( $T_r$ ) pendant différent temps de recuit ( $t_r$ ): (a) 1min30, 250°C/30min, (b) 1min, 500°C/1h, (c) 2min, 250°C/30min, (d) 5min, 500°C/1h.....	87
<b>Figure III.16</b>	Spectres UV-Vis des couches minces Cu/FTO, (a) déposée par pulvérisation durant 1min 30 seconds puis recuit à 500°C pendant 1h. (b) déposée durant 5min puis recuit à 500°C pendant 1h.....	88



# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b>	Evolution des propriétés des particules à l'échelle nanométrique.....	10
<b>Tableau I.2</b>	Récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrolyse de l'eau.....	28
<b>Tableau II.1</b>	Tableau récapitulatif des paramètres réglables lors du dépôt de nos couches minces.....	44
<b>Tableau III.1</b>	Surface spécifiques des matériaux étudiés.....	78
<b>Tableau III.2</b>	modes Raman de Cu/Cu <sub>2</sub> O/CuO.....	86

# Liste des abréviations

<b>Cu</b>	Cuivre
<b>CuO</b>	Oxyde cuivrique
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	Oxyde cuivreux
<b>PEC</b>	Photoélectrochimique de l'eau
<b>OG</b>	Oxyde de graphite
<b>OGR</b>	Oxyde de graphite réduit
<b>GD</b>	Graphite défectueux
<b>FO</b>	Feuilles d'olivier
<b>EFO</b>	Extrait de feuilles d'olivier
<b>REH</b>	Réaction d'évolution de l'hydrogène
<b>EFOE</b>	Extrait de feuilles d'olivier préparé avec de l'eau ultra pure
<b>EFOM</b>	Extrait de feuilles d'olivier préparé avec méthanol
<b>AC</b>	Acétate de cuivre
<b>GN</b>	Graphite de qualité nucléaire
<b>ANG</b>	Graphite nucléaire recuit
<b>CND</b>	Conradty Carbon Noris D
<b>ACND</b>	Conradty Carbon Noris D recuit
<b>OLE</b>	Olive leaf extract
<b>DRX</b>	Diffraction à rayons X
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>MET</b>	Microscopie électronique à transmission
<b>SDE</b>	Spectroscopie à dispersion d'énergie
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>CPE</b>	Elément à phase constante
<b>Rs</b>	Résistance série
<b>PPV</b>	Dépôts physiques en phase vapeur
<b>CPV</b>	Dépôts chimiques en phase vapeur
<b>NPs</b>	Nanoparticules
<b>PEM</b>	Membrane échangeuse de proton (proton exchange membrane)
<b>SOE</b>	Electrolyse des oxydes solides
<b>HPLC</b>	Chromatographie liquide haute performance
<b>FTO</b>	Le verre enduit d'oxyde d'étain dopé au fluor (Fluorine-doped Tin Oxide)
<b>RF</b>	Radio fréquence

# Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Abstract

ملخص

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre I : Etat de l'Art</b>	
I.1. Introduction.....	06
<b>I.2. Généralité sur les nanoparticules</b> .....	07
I.2.1. Les nanomatériaux.....	07
I.2.2. Les nano-objets.....	07
I.2.3. Les nanoparticules.....	09
I.2.3.1. Les types des nanoparticules.....	09
I.2.3.2. Les propriétés des nanomatériaux.....	09
I.2.3.3. Comment les nanoparticules sont-elles fabriquées ?.....	10
<b>I.3. Les oxydes de cuivre et leurs propriétés</b> .....	12
I.3.1. Propriétés des oxydes de cuivre massifs.....	12
I.3.2. L'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	13
I.3.2.1. Définition de l'oxyde cuivreux.....	13
I.3.2.2. La propriété structurale du $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	13
I.3.2.3. Les propriétés physiques de l'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	14
I.3.2.4. Les applications de l'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	14
I.3.3. L'oxyde cuivrique $\text{CuO}$ .....	14
I.3.3.1. Définition de l'oxyde cuivrique.....	14
I.3.3.2. La propriété structurale du $\text{CuO}$ .....	15
I.3.3.3. Les propriétés physiques de l'oxyde cuivrique $\text{CuO}$ .....	15
I.3.3.4. Les applications de l'oxyde de cuivrique $\text{CuO}$ .....	16

I.3.4. Propriétés des oxydes de cuivre nanométriques.....	16
<b>I.4. Le graphite comme substrat.....</b>	<b>17</b>
I.4.1. Le carbone.....	17
I.4.2. Le graphite.....	19
I.4.3. L'oxyde de graphite .....	20
<b>I.5. Fonctionnalisation des nanostructures d'oxyde de cuivre.....</b>	<b>21</b>
I.5.1 Application de nanoparticules.....	21
I.5.1.1. Applications des nanoparticules de cuivre.....	21
I.5.1.2. Application de Cu <sub>2</sub> O.....	22
I.5.1.3. Application de nanoparticules de CuO.....	22
<b>I.6. L'hydrogène : un vecteur énergétique alternatif.....</b>	<b>23</b>
I.6.1. Electrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène.....	23
I.6.1.1. Principe.....	24
I.6.1.2. Différentes technologies d'électrolyse.....	25
I.6.1.3. Avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrolyse de l'eau .....	28
I.7. Conclusion.....	29
Références bibliographiques chapitre I	

## **Chapitre II : Techniques Expérimentales**

II.1. Introduction.....	33
<b>II.2. Méthodes de synthèse de nanoparticules de CuO.....</b>	<b>33</b>
II.2.1. Procédés par voie physique.....	33
II.2.2. Procédés par voie chimique.....	34
II.2.3. La synthèse verte.....	34
II.2.3.1. Mécanisme de la synthèse des nanoparticules de CuO.....	34
II.2.3.2. Facteurs influent sur la formation de NPS métalliques dans les plantes....	36
II.2.3.3. Avantages de l'utilisation de la chimie verte.....	37
II.2.4. L'olivier ( <i>Olea europaea</i> ).....	38
II.2.4.1. Feuille d'olivier.....	38
II.2.4.2. Polyphénols.....	39
II.2.4.3. Composés phénoliques des feuilles d'olivier.....	40
II.2.5. Elaboration de couches minces Cu/FTO obtenus par pulvérisation cathodique Radiofréquence.....	42
II.2.5.1. Description du dispositif de dépôt.....	42

II.2.5.2. Déroulement des expérimentations.....	44
II.2.5.3. Phases de dépôt des couches de Cu.....	45
II.2.5.4. Dépôt Cu/FTO.....	45
<b>II.3 . Techniques de caractérisation.....</b>	<b>46</b>
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	46
II.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	48
II.3.3. La microscopie électronique à transmission (MET).....	49
II.3.4. La spectroscopie Raman.....	50
II.3.5. La spectroscopie à dispersion d'énergie (SDE).....	51
II.3.6. Mesure de la surface spécifique par analyses BET.....	52
II.3.7. Caractérisation électrochimiques.....	54
II.4.3.1. Matériels.....	54
II.4.3.2. Méthodes d'analyse.....	56
II.3.8. Chromatographie liquide haute performance (HPLC).....	57
II.4. Conclusion.....	59
Références bibliographiques chapitre II	

## **Chapitre III : Résultats et Discussions**

III.1. Introduction .....	63
III.2. Matériel et méthodes.....	65
III.2.1. Préparation de l'extrait de feuille d'olive (EFO).....	65
III.2.2. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre.....	66
III.2.3. Préparation des substrats de carbone .....	66
III.3. Techniques de caractérisation.....	67
III.4. Résultats et discussion.....	68
III.4.1. Caractérisation des composés du cuivre.....	68
III.4.2. DRX des composés de cuivre.....	70
III.4.3. Spectroscopie Raman des composés du cuivre.....	72
III.4.4. Étude morphologique.....	73
III.4.5. MEB et TEM des substrats de carbone recuits .....	75
III.4.6. Spectroscopie Raman et DRX des matériaux en carbone .....	76
III.4.7. Surface spécifique des matériaux en carbone.....	78
III.4.8. Décoration avec CuO.....	79
III.4.9. Étude électrochimique.....	80
III.4.10. Spectroscopie d'impédance .....	83
III.4.11. Couches minces des oxydes de cuivre déposées par pulvérisation.....	85

III.4.11.1. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman.....	85
III.4.11.2. Résultats d'analyse par MEB.....	87
III.4.11.3. Résultats d'analyse par UV-Vis.....	88
III.5. Conclusion.....	89
Références bibliographiques chapitre III	
<b>Conclusion Générale</b> .....	<b>94</b>

# Introduction Générale

Actuellement, de nombreux rapports ou revues font état de l'avancée de la recherche sur les matériaux nanostructurés tant sur leurs synthèses, leurs caractérisations, leurs propriétés que sur leurs utilisations, dans des dispositifs nanotechnologiques.

Les nanosciences, les nanotechnologies et les nanomatériaux sont actuellement en plein essor et constituent un domaine transversal entre la physique, la chimie et bien d'autres domaines. La nanostructuration des semi-conducteurs permet l'obtention des tailles réduites susceptibles de leur attribuer de nouvelles propriétés (physiques, électroniques, magnétiques, optiques...) par comparaison à celles du matériau massif. Durant les deux dernières décennies, ils se sont imposés comme deux secteurs majeurs de la recherche, tant pour les sciences que pour les applications. La nanotechnologie recouvre toutes les techniques de miniaturisation qui permettent de fabriquer et d'exploiter les matériaux de taille nanométrique. Les nanosciences regroupent les disciplines scientifiques qui permettent de comprendre et de prévoir les nouvelles propriétés de ces matériaux. Les nanomatériaux constituent les briques élémentaires des matériaux du futur [1].

Parmi ces matériaux, les nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques suscitent de plus en plus d'intérêt. Ainsi, Les nanostructures d'oxydes métalliques qui ont été créées sont en nombre pléthorique, mais les plus couramment utilisées, car produites à très grande échelle, sont probablement, les oxydes de titane et les oxydes de fer. Les oxydes de cuivre sont bien placés avec des utilisations en tant que catalyseurs dans les combustibles de fusées [2], comme matériaux constitutifs de supraconducteurs [3], de thermoélectriques [4], de céramiques [5], etc. Ils sont aussi présents dans les mémoires magnétiques [6], dans certains capteurs de gaz [7], dans les batteries lithium-ion [8] ou dans les cellules solaires. Rappelons que, historiquement, la première cellule solaire à base de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été fabriquée dès 1920 [9].

L'oxyde de cuivre a deux phases thermodynamiquement stables. Il s'agit de l'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$  – la cuprite à l'état naturel) et de l'oxyde cuivrique ( $\text{CuO}$  – la ténorite à l'état naturel). Cela a été la première substance connue, avec le sélénium, à se comporter comme un semi-conducteur. Les diodes à redressement basées sur ce matériau ont été utilisées industriellement dès 1924 et la théorie des semi-conducteurs a été largement développée en utilisant les données disponibles sur  $\text{Cu}_2\text{O}$  [10].

Actuellement, des approches sont disponibles pour synthétiser divers types de nanoparticules métalliques, mais elles sont seulement limitées. Il y a plusieurs problèmes qui se posent lorsque les nanoparticules sont synthétisées par des méthodes chimiques qui comprennent l'utilisation de produits chimiques toxiques et dangereux. Cependant, la synthèse de nanoparticules métalliques à travers la voie verte est une méthode écologique et rentable sans utilisation de produits chimiques difficiles. Ces méthodes vertes sont peu coûteuses, rapides, efficaces et conduisent généralement à la formation de nanoparticules cristallines avec une variété de formes (sphères, tiges, prismes, plaques, aiguilles, feuilles ou dendrites), avec des tailles comprises entre 1 et 100 nm [11].

Les méthodes chimiques humides pour la préparation des nanoparticules, bien que particulièrement avantageuses, utilisent des produits chimiques qui sont, généralement, coûteux et toxiques. C'est pourquoi, ces dernières années, on a exploré la possibilité de remplacer les agents chimiques par des produits naturels. Les feuilles de thé vert, et d'autres feuilles vertes diverses qui sont plutôt riches en composés polyphénoliques, ont été largement utilisées, conduisant à une morphologie fortement agglomérée avec un stabilisateur externe. La synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre par des plantes comme le soja et l'algue brune ont été rapportées. Les feuilles d'olivier (*Olea europaea*) contiennent de nombreux composés potentiellement bioactifs qui peuvent avoir des antioxydants comme l'oleuropéine et l'hydroxytyrosol [12].

L'oxyde de graphite (OG) est un matériau carboné stratifié riche en oxygène. L'oxyde de graphite (OG) est un isolant, mais l'oxyde de graphite réduit (OGR) est un bon conducteur avec une conductivité de 4 à 6 ordres supérieure à celle de l'oxyde de graphite (OG) en raison de la restauration des réseaux de carbone  $sp^2$ . Par conséquent, l'oxyde de graphite réduit (OGR) pourrait être avantageusement utilisé comme support de catalyseurs électroniques ou de photoélectrocatalyseurs dans les applications de décomposition de l'eau ou d'électrolyse [13].

L'un des problèmes majeurs auquel le monde fait face aujourd'hui est celui des énergies renouvelables et leurs relations avec l'environnement. En effet, environ 80 % de la production mondiale en énergie primaire est basée sur des combustibles fossiles dont l'épuisement est prévu dans quelques décennies. Des efforts considérables ont été consentis pour l'étude de l'hydrogène ( $H_2$ ) en tant que vecteur d'une énergie propre, durable et sans pollution [14].

La quasi-totalité de l'hydrogène est actuellement obtenue par reformage ou gazéification des hydrocarbures. Toutefois, l'électrolyse de l'eau peut être considérée comme une alternative particulièrement intéressante pour la production de  $H_2$  pur à partir d'une source

d'énergie renouvelable par électrolyse de l'eau [15, 16]. Différents matériaux à base des métaux nobles ont été utilisés comme électrocatalyseurs pour la production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau mais leur coût élevé limite leurs applications à grande échelle [17]. Par conséquent, un intérêt croissant est porté au développement de nouveaux matériaux qui servent d'électrodes cathodiques à faible coût avec une surface active élevée, une bonne résistance à la corrosion, une excellente activité électrocatalytique et une grande production du gaz H<sub>2</sub> [18].

À cet égard, les revêtements à base de CuO ont été largement étudiés comme alternative potentielle aux métaux nobles pour une production durable de H<sub>2</sub> à grande échelle et à partir de l'eau. Nous cherchons à démontrer la possibilité de former des oxydes de cuivre nanométriques de manière contrôlée sur des surfaces. Le choix de l'oxyde de cuivre provient essentiellement de la capacité offerte par CuO de former assez facilement des nanostructures qui pourront servir ensuite de supports à des catalyseurs.

L'objectif de cette thèse a donc consisté à explorer les possibilités offertes de la synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par méthode verte, en utilisant l'extrait de feuille d'olive, et d'ouvrir des perspectives quant à leur utilisation dans un programme orienté davantage vers l'électrolyse de l'eau pour la production de l'hydrogène.

Le présent manuscrit est organisé en trois chapitres comme suit :

- ✓ Le chapitre I est constitué d'une introduction à la théorie générale des nanoparticules et des différents aspects et propriétés caractérisant ces nano particules par rapport aux matériaux massifs, d'une étude bibliographique sur les oxyde de cuivre et le graphite comme substrat. Ensuite, un état de l'art sur l'électrolyse de l'eau et aux différents procédés utilisés pour la production de l'hydrogène
- ✓ Le chapitre II fait état des moyens expérimentaux mis en œuvre pour conduire cette étude. Il sera réservé aux matériels et méthodes utilisés lors des expérimentations ainsi les différentes techniques de caractérisations.
- ✓ Le troisième chapitre présente les résultats de la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes de cuivre déposées sur du graphite défectueux ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs mesures électrochimiques.

Cette thèse s'achève par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives que suggère cette étude.

## **Références bibliographiques (introduction générale)**

- [1] E.L. Wolf, « Nanophysics and Nanotechnology an introduction to modern concepts in Nanoscience », Wiley Ed. (2004).
- [2] K. Kishore and M.R. Sunitha, « Effect of transition metal oxides on decomposition and deflagration of composite solid propellant systems: A survey », *AIAA Journal* (1979) 17:1118-1125
- [3] J.B. Goodenough, « Bond-length fluctuations in the copper oxide superconductors», *J. Phys.: Condens. Matter* (2003) 15:R257-R326
- [4] G.J. Snyder and E.S. Toberer, « Complex thermoelectric materials », *Nature materials*, (2008) 7:105-114
- [5] J.Kondo, Y. Asai and S. Nagai, « The Madelung energy in copper-oxide-based ceramics », *J. Phys. Soc. Japan*, (1988) 57:4334-4342
- [6] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura, « Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure », *Nature* (1996) 380:141-144
- [7] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu and O.I. Lupan, « Novel NO<sub>2</sub> gas sensor based on cuprous oxide thin films », *Sensors Actuators B*, (2006) 113:468 476
- [8] D.-W. Zhang, T.-H. Yi and C.-H. Chen, « Cu nanoparticles derived from CuO electrodes in lithium cells », *Nanotechnol.* (2005) 16:2338-2341
- [9] E. H. Kennard and E. O. Dieterich. « An Effect of Light upon the Contact Potential of Selenium and Cuprous Oxide» *Phys. Rev.* 9, 58–63 (1917)
- [10] N. chakraborty et al. Green synthesis of copper/copper oxide nanoparticles and their applications: a review *green chemistry letters and reviews*2022, vol. 15, no. 1, 187–215
- [11] S. E. Laouini et al. green synthesis of iron nanoparticules using leaf extract from phoenix dactylifera. *J Fundam Appl Sci.* 2019, 11(2), 978-993
- [12] Naziha ADDAB , Samira FETNI, Fatma HAMLAOUI, Abir ZERGUINE , Kalthoum MAHLOUL. Comparative evaluation of antioxidant activity of ethanolic extracts from leaves of *Olea europaea* L. from Eastern Algeria, (2020) *J Fac Med Or* 4(2):579- 586.
- [13] Sadiq, I.; Ali, S.A.; Ahmad, Graphene-Based Derivatives Heterostructured Catalytic Systems for Sustainable Hydrogen Energy via Overall Water Splitting , *Catalysts* (2023), 13, 109
- [14] S. Chu, A. Majumdar. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Journal of Nature*, 488 (2012) 294–303.
- [15] I. Vincent, D. Bessarabov. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis, A- review. *Journal of sustainable energy review*, 81(2018).

- [16] C. Hu, L. Zhang, J. Gong. Recent progress made in the mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting A- review. *Journal of Energy Environmental Science*, 12(2019) 2620-2645.
- [17] T. Chao, Y. Hu, X. Hong, Y. Li. Design noble metal electrocatalysts on an atomic level. *Journal of Chem. Electro. Chem*, 6(2019) 289–303.
- [18] Z. Chen, A. Savateev, S. Pronkin, V. Papaefthimiou, C. Wolff, M.G. Willinger, E. Willinger, D. Neher, M. Antonietti, D. Dontsova. The easier the better preparation of efficient photocatalysts-metastable poly(heptazineimide) salts. *Journal of Advanced Materials*, 29 (2017)32.

# Chapitre I : Etat de l'art

## I.1. Introduction

Ce chapitre I présente un état de l'art sur le sujet synthèse et fonctionnalisation des nanostructures d'oxyde de cuivre. Il se déroulera comme suit :

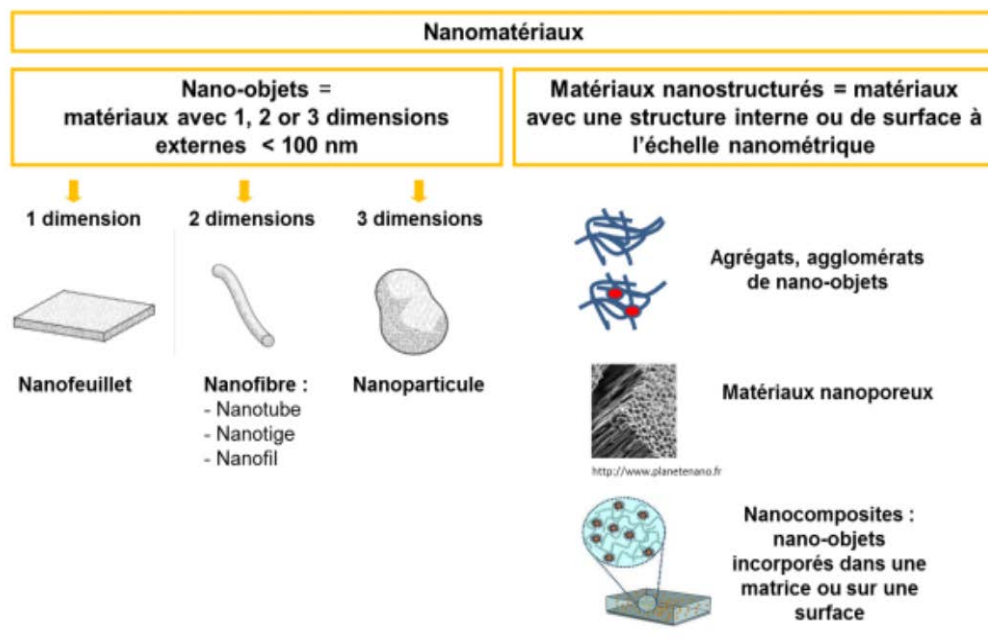
- ✓ La première partie répondra à la question « pourquoi s'intéresse-t-on aux nanoparticules ? » et de ce fait cette partie constitue d'une introduction à la théorie générale des nanoparticules, les différents aspects et les propriétés les caractérisant, en plus de quelques avantages et applications pratiques de ces nanoparticules dans les différents domaines.
  
- ✓ La deuxième partie répondra à la question « pourquoi avons-nous choisie l'oxyde de cuivre ? » et de ce fait cette partie décrit un état technique sur les oxydes métalliques, en particuliers les oxydes de cuivre, leurs propriétés fonctionnelles avec une courte présentation sur les propriétés des nanostructures de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ .
  
- ✓ La troisième partie répondra à la question « pourquoi avons-nous choisie le graphite comme substrat de dépôt ? » et de ce fait cette partie présente une étude théorique sur les matériaux en graphite et l'intérêt des composites oxyde de cuivre et graphite.
  
- ✓ La quatrième partie répondra à la question « quelle est la bonne fonctionnalisation des nanostructures d'oxyde de cuivre ? » et de ce fait cette partie présente les principaux domaines d'application des nanostructures d'oxyde de cuivre et nous nous intéresserons plus précisément à électrolyse de l'eau pour la production de l'hydrogène.

## I.2. Généralité sur les nanoparticules

### I.2.1. Les nanomatériaux

Le 18 octobre 2011, la Commission européenne publie ses recommandations relatives à la définition des nanomatériaux (recommandation 2011/696/UE) : « on entend par "nanomatériau" un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm » [01]. Il existe deux grandes familles de nanomatériaux [02] :

- Les nano-objets
- Les matériaux nano-structurés

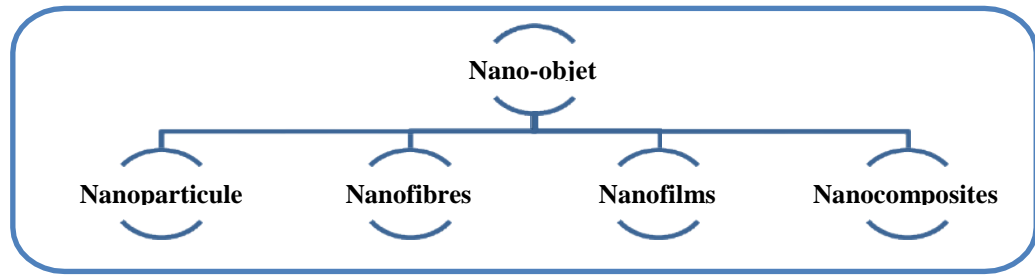


**Figure I.1:** Nanomatériaux manufacturés, selon la norme ISO TS 80004 1&2.

### I.2.2. Les nano-objets

Un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre. Plus spécifiquement, l'échelle dite nanométrique se situe entre 1 et 100 nm.

Il s'agit de l'ordre de grandeur caractéristique des processus nanométriques dans lesquels le ratio surface volume à un rôle prépondérant. En outre les particules dont les dimensions sont comprises entre 100 et 500 nm présentent également de potentielles caractéristiques nano-spécifiques.



**Figure I.2:** Classification des nano-objets [03].

➤ **Les nanoparticules** (Trois dimensions nanométriques 3D)

Les nanoparticules sont des nano-objets dont les trois dimensions sont comprises entre un et cent nanomètres. La forme n'a aucune importance dans cette définition. Seul le paramètre de taille doit être respecté. Ainsi, on rencontre des nanoparticules de formes sphériques, oblongues ou encore anguleuses aussi bien sous forme amorphe que cristalline. [03]

➤ **Les Nano-fibres** (Deux dimensions nanométriques 2D)

Les nano-fibres sont des nano-objets dont seulement deux des trois dimensions sont comprises entre un et cent nanomètres. On peut rencontrer plusieurs formes de nano-fibres. (Nanotube, nanofilament ou nanobâtonnet).

➤ **Les Nano-films** (Une dimension nanométrique 1D)

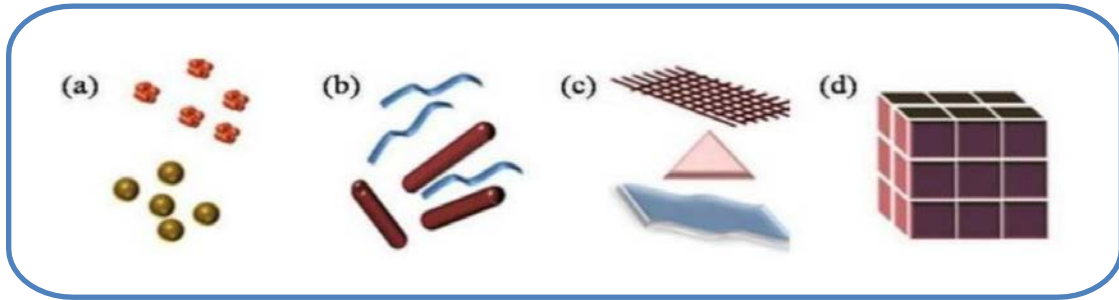
Les nano-feuillets sont des objets dont une seule dimension est comprise entre un et cent nanomètres. Bien des formes sont possibles. Il résulte toutefois de la définition que la plupart des nano-feuillets ressemblent à de petites plaques qui peuvent s'empiler ou se recouvrir les unes les autres. (Revêtement de surface d'épaisseur de quelques nanomètres).

➤ **Les nano-composites** (Aucune dimension nanométrique 0D)

Le terme nano-composite définit un matériau constitué d'une matrice solide (métal, céramique, polymère...) dans laquelle des nano-objets sont incorporés. La définition ne précise pas si la dispersion doit être homogène ou non. Il importe toutefois de signaler que les propriétés macroscopiques d'un nano-composite dépendent fortement du caractère homogène ou non de la dispersion. Les buts recherchés par l'incorporation de nano-objets sont multiples et variés. Il peut s'agir d'un renforcement du matériau par rapport à certaines dégradations dont notamment la corrosion ou l'abrasion, l'amélioration de propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction ou bien la dureté, ou encore l'amélioration de propriétés comme la

conductivité électrique ou thermique. Ces améliorations rendent les nano-composites intéressants et prometteurs pour les applications présentes et futures.

Les nano-objets sont donc classés selon la Figure I.3 ci-dessous :



**Figure I.3** : Classification des nano-objets : (a) 0D, (b) 1D, (c) 2D et (d) 3D. [03]

### I.2.3. Les nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet de taille nanométrique (1 à 100 nm). Là encore, la définition n'est pas arrêtée. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes [04].

#### I.2.3.1. Les types des nanoparticules

Une nanoparticule peut être organique ou inorganique. Pour résumer, il existe [5] :

- Les naturelles (ex : résultant essentiellement des phénomènes de nucléation et de condensation des gaz et vapeurs dans l'atmosphère).
- Les sous-produits (ex : provenant d'une soudure ou de la combustion du diesel).
- Les traditionnelles (ex : oxyde de titane, silice, noir de carbone...).
- Les synthétiques (ex : les nanotubes, les fullerènes...).

#### I.2.3.2. Les propriétés des nanomatériaux

Les nanomatériaux ont des propriétés très différentes de celles des autres matériaux. Elles leur sont spécifiques, et nous permettent de les classer. Les principales propriétés des nanomatériaux sont : Les propriétés physiques et les propriétés chimiques.

##### ➤ Les propriétés physiques

Les propriétés physiques importantes sont incluses dans des propriétés électriques, optiques magnétiques et mécaniques. Le Tableau I.1 énumère quelques propriétés pertinentes des nanoparticules [6]:

**Tableau I.1 :** Evolution des propriétés des particules à l'échelle nanométrique [6]

Propriétés	Exemple
Catalytique	Efficacité catalytique élevé due au rapporte surface/volume élevé.
Electronique	Augmentation de la conductivité électrique des céramiques et des nanocomposites magnétiques, Augmentation de la résistance électrique des métaux.
Magnétique	Augmentation de la coercivité magnétique, comportement super-paramagnétique.
Mécanique	Augmentation de la dureté et la solidité des métaux et des alliages, de la ductilité et de la superplasticité des céramiques.
Optique	Changement spectral de l'absorption optique et des propriétés fluorescentes, augmentation de l'efficacité quantique des cristaux semi-conducteurs.

### ➤ Les propriétés chimiques

Un nanomatériau est formé d'au moins un groupe d'atomes, souvent un groupe de molécules. Il s'ensuit que tous les types de liaison qui sont importants en chimie sont également importants en nanoscience. Ils sont généralement classés comme suit [6] :

- **Liaison intramoléculaire** (Interactions chimiques) : ce sont des liaisons qui impliquent des changements dans la structure chimique des molécules et comprennent des liaisons ioniques, covalentes et métalliques.
- **Liaison intermoléculaire** (Interaction physique) : ce sont des liaisons qui n'impliquent pas de changements dans la structure chimique des molécules et qui incluent les interactions ion-ion et ion-dipôle ; les interactions de Van der Waals ; des liaisons hydrogène ; les interactions hydrophobes ; forces répulsives (telles que les répulsions stériques).

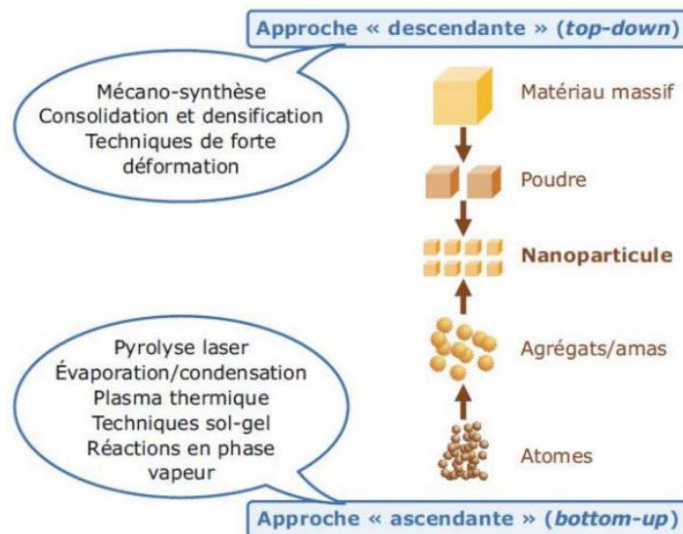
### I.2.3.3. Comment les nanoparticules sont-elles fabriquées ?

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon différentes approches. Ils peuvent être obtenus par une approche ascendante (Bottom-up), un assemblage atome par atome, ou par une approche descendante (Top-down), une déstructuration d'un matériau massif par

attaque physique ou chimique [7].

- **L'approche descendante, ou top down** : Regroupant essentiellement physiques (Le broyage à haute énergie, évaporation - condensation, procédé d'ablation laser...), consiste en la diminution graduelle de la taille des systèmes actuels jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.
- **L'approche ascendante, ou bottom up** (méthodes chimiques) Les nanoparticules sont préparées en utilisant des atomes, des molécules ou des agrégats comme entités de départ. Cette voie nécessite l'utilisation de trois composants indispensables Un précurseur, un agent réducteur et un agent stabilisant. Le contrôle précis de la taille, de la distribution de taille, de la forme et de la composition des nanoparticules passe par le contrôle et l'ajustement des divers paramètres de réaction. La température, la nature et la concentration des réactifs et des agents stabilisants sont autant de paramètres modulables.

Ces deux approches sont représentées dans la Figure I.4.



**Figure I.4** : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de Nanomatériaux [9].

Ces deux approches regroupent à l'échelle industrielle peuvent être séparés en cinq (05) grands types de production selon les procédés physiques, chimiques et mécaniques utilisés [3] :

- 1- Les procédés physiques par évaporation/condensation en phase gazeuse basés sur une nucléation de vapeur sursaturée suivie d'une croissance de particules par

condensation, coagulation et capture. Ils regroupent entre autres : la pyrolyse laser, la pyrolyse de flamme, l'évaporation à haute température et les synthèses dans un plasma (plasma de micro-ondes, plasma thermique).

2- Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD).

3- Les procédés chimiques par réactions et précipitations en milieu liquide et en milieu solide (la plupart des métaux et oxydes), les procédés sol-gel (la plupart des polymères) en microémulsion (le solvant permet la formation de micelle encapsulâtes où va se produire la polymérisation en chaîne), les fluides supercritiques avec réaction chimique.

4- Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).

5- Les procédés mécaniques par attrition (torsion, friction, laminage) qui consistent en une réduction mécanique de la taille du matériau à l'aide de frottements et d'impacts à haute énergie. Les procédés 1, 2, 3 et 4 sont des approches ascendantes et le procédé 5 est une approche descendante

### I.3. Les oxydes de cuivre et leurs propriétés

#### I.3.1. Propriétés des oxydes de cuivre massifs

Le système Cu-O comporte de nombreuses phases distinctes mais deux seulement sont thermodynamiquement stables. Il s'agit de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de  $\text{CuO}$  qui sont des composés présentant un écart quasi-nul à la stœchiométrie (figure I.5). De plus, la solubilité de l'oxygène dans le cuivre est quasi-nulle.

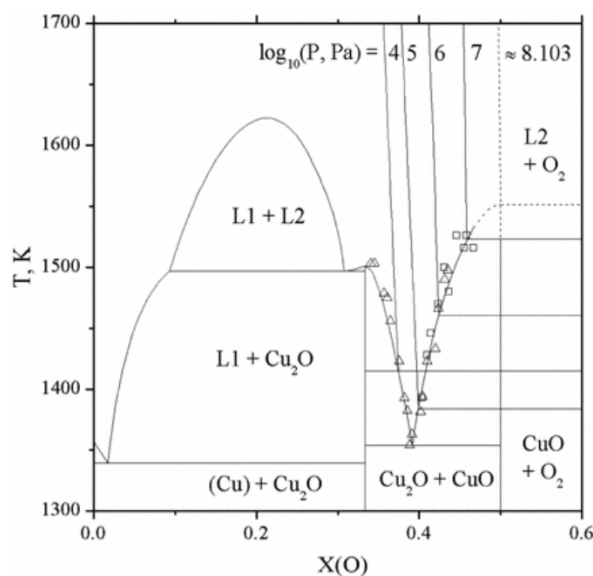


Figure I.5 : Diagramme de phase cuivre-oxygène [10]

On remarque que CuO est séparé de Cu par Cu<sub>2</sub>O. Ainsi, lorsque le cuivre est oxydé, il n'est jamais en contact avec l'oxyde le plus riche en oxygène. Il s'agit de ce que l'on nomme alors un « oxyde en échelle ».

Il existe d'autres phases métastables de l'oxyde cuivre. On trouve ainsi [11] Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub> et la paramélaconite Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>.

Nous allons nous focaliser sur Cu<sub>2</sub>O et sur CuO qui sont les seuls oxydes que nous avons formés au cours de cette étude.

Ils existent deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cu<sub>2</sub>O) et à l'état d'oxydation II (CuO). Les deux matériaux sont deux semi-conducteurs de type p avec une bande interdite 1,2 eV pour le Cu<sub>2</sub>O et 2,09 eV pour CuO [12].

### I.3.2. L'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O

#### I.3.2.1. Définition de l'oxyde cuivreux

L'oxyde de cuivre (I), ou oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O est un solide rouge, il existe sous forme naturelle la cuprite. Le cuivre s'oxyde en Cu<sub>2</sub>O sous air entre 170 et 200 °C, la phase cuprite ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [13].

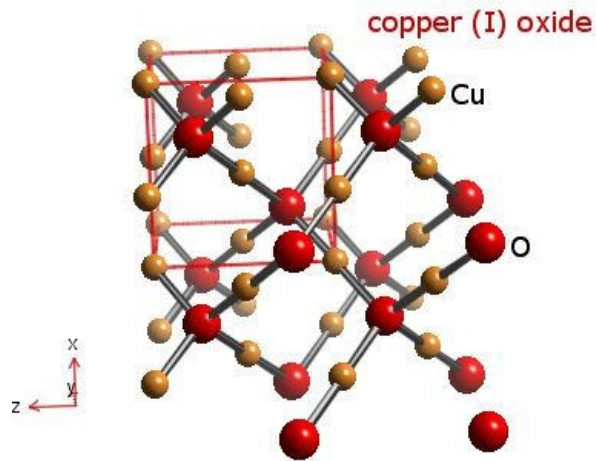


**Figure I.6 :** L'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O [23].

#### I.3.2.2. La propriété structurale du Cu<sub>2</sub>O

L'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O a une structure cubique assez simple (Figure I.7). Il peut être décrit comme une cellule cubique avec une constante de réseau  $a = 0.427$  nm, dont les atomes d'oxygène sont aux angles.

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 I.7:** La structure cristalline de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [23].

### I.3.2.3. Les propriétés physiques de l'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}$

L'oxyde cuivreux est un solide rougeâtre avec une densité de  $6,0 \text{ g.cm}^{-3}$ . Il a un point de fusion de  $1235^\circ \text{C}$  et ne se dissout pas dans l'eau. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques,  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un semi-conducteur de type p. Il a une bande d'énergie interdite directe de  $1,9 \sim 2,1 \text{ eV}$  et peut être préparé par oxydation thermique, par oxydation anodique, dépôt par pulvérisation et par déposition électrochimique. Les propriétés électriques de l'oxyde cuivreux varient considérablement avec les méthodes de préparation, qui résultent de la grande variation de la résistivité [14].

### I.3.2.4. Les applications de l'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}$

Les applications de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont principalement en photovoltaïque et en électronique. La bande interdite de ce matériau favorise son utilisation dans les applications orientées vers la photoconduction, la photothermie et les photo-électrodes.

Elles concernent divers domaines de la technologie grâce à son inertie chimique et une excellente stabilité, son faible coût de production, de bonnes propriétés électriques.

## I.3.3. L'oxyde cuivrique $\text{CuO}$

### I.3.3.1. Définition de l'oxyde cuivrique

L'oxyde cuivrique, de formule chimique  $\text{CuO}$  (le cuivre y est à son état d'oxydation +2) est un solide noir de structure ionique, qui fond vers  $1200^\circ \text{C}$  en dégageant un peu d'oxygène, Il existe sous forme naturelle la ténorite [15].



Figure I.8 : L'oxyde cuivrique CuO [15].

### I.3.3.2. La propriété structurale du CuO

L'oxyde cuivrique forme un cristal ténorite beaucoup plus compliqué. La maille monoclinique contient quatre molécules de CuO. Ces constantes de réseau sont (Figure I.9) :  $a = 0,47 \text{ nm}$ ,  $b = 0,34 \text{ nm}$ ,  $c = 0,51 \text{ nm}$  et  $\beta = 99,54^\circ$

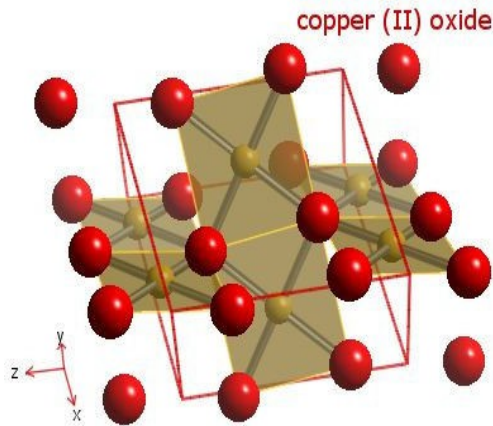


Figure I.9 : La structure cristalline de CuO [17].

Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan (110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé [16].

### I.3.3.3. Les propriétés physiques de l'oxyde cuivrique CuO

L'oxyde cuivrique est un solide noir avec une densité de  $6,4 \text{ g.cm}^{-3}$ . Il dispose également d'un point de fusion élevé ( $1330^\circ \text{ C}$ ) et est insoluble dans l'eau de même que l'oxyde cuivreux, il constitue un semi-conducteur de type p. Contrairement à l'oxyde cuivreux, il dispose d'une large bande d'énergie (1,4 eV à 1,9 eV) [18 ,19].

Nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitations, pulvérisation et déposition électrochimique [19].

### **I.3.3.4. Les applications de l'oxyde de cuivrique CuO**

Le développement important d'appareils électroniques, la multiplication de leurs fonctionnalités et leur miniaturisation explique l'intérêt croissant porté aux micro sources d'énergie parmi lesquelles figurent les micro batteries au lithium. Les applications de CuO sont principalement envisagées pour les microbatteries sont nombreuses, telles que l'alimentation de systèmes permettant le stockage de données, l'alimentation des étiquettes dites intelligentes, la sécurisation des cartes à puce, l'alimentation de microcapteurs autonomes. De plus, les microbatteries sont principalement conçues pour une utilisation rechargeable, mais des systèmes non rechargeables (micropiles) à plus forte capacité spécifique peuvent être envisagés pour certaines applications (suivi de colis, alimentation d'horloge à temps réel,...).

### **I.3.4. Propriétés des oxydes de cuivre nanométriques**

Les oxydes de cuivre acquièrent des propriétés spécifiques lorsque leur taille devient inférieure à la dizaine de nanomètres typiquement. Dans cette partie, nous présentons quelques exemples de changements de propriétés qui ont pu être observés.

Cu<sub>2</sub>O et CuO sont des semi-conducteurs naturellement de type p. Balamurugan et al [20] ont rapporté que la semi-conductivité de nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O est modifiée du type p au type n lorsque leur taille devient inférieure à 10 nm. En outre, les nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O ont fait l'objet d'une attention considérable en raison de leur utilisation potentielle dans les dispositifs optoélectroniques opérant dans la région jaune-vert du spectre visible [21].

Le comportement quantique des nanoparticules d'oxyde de cuivre peut être exploité pour réaliser la photolyse de l'eau. La décomposition photocatalytique de l'eau en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> sous irradiation visible est possible sitôt que la taille de la nanoparticule est suffisamment petite pour permettre une augmentation de son gap optique par confinement quantique [22].

Cu<sub>2</sub>O a une énergie de liaison excitonique élevée (140 meV) qui permet l'observation à basse température de séries bien définies de caractéristiques excitoniques dans le spectre d'absorption et de luminescence du Cu<sub>2</sub>O massif. Le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence ont la même parité, de sorte que la transition dipolaire électrique de l'un à l'autre est interdite. La synthèse de nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O présentant un comportement quantique est difficile en raison du faible rayon de Bohr de l'exciton,

lequel n'est que 0,7 nm [23].

Les études en spectroscopie UV-Visible de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dispersées dans des films minces de Nylon 11 ont révélé que l'absorption de  $\text{Cu}_2\text{O}$  augmentait dès 600 nm (région où se produit l'absorption du matériau massif à température ambiante) avec l'augmentation de la taille et de la concentration des particules dispersées [24]. Ces auteurs ont aussi montré que le spectre d'absorption du composite avec des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de 6,7 nm de taille moyenne, présentait un large épaulement vers 350 nm, décalage vers les énergies plus faibles qu'ils associent à un effet de diffusion de la lumière à cause de l'agglomération des particules de grosses tailles.

Fan et al ont élaboré des nanocristaux de  $\text{CuO}$  par une méthode de précipitation– pyrolyse avec des distributions monodisperses entre 7 et 30 nm [25]. La bande d'absorption UV-Visible correspondante montre un décalage vers le bleu. Ce phénomène optique indique que les nanocristaux ont une taille suffisamment petite pour permettre un effet de taille quantique similaire à celui observé pour des oxydes de métaux de transition.

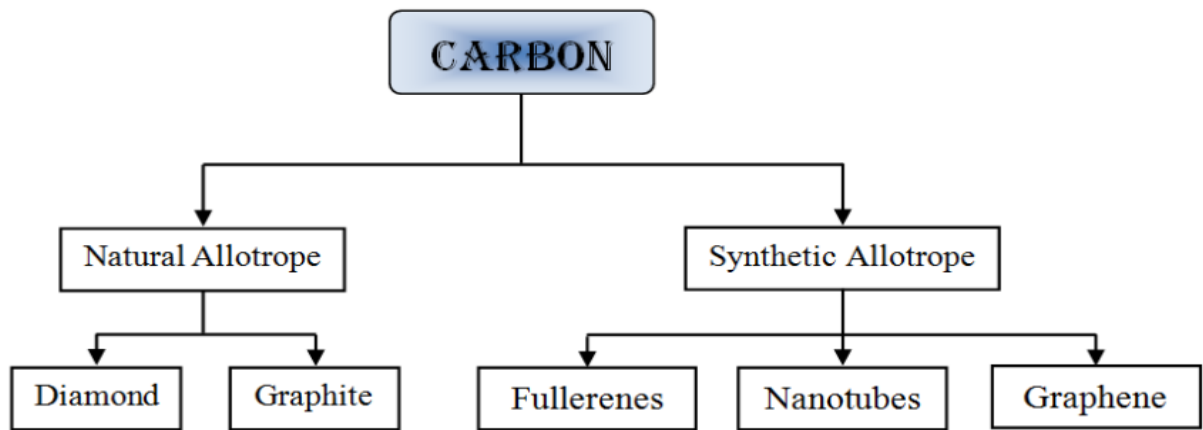
### **I.4. Le graphite comme substrat**

#### **I.4.1. Le Carbone**

Le carbone est le quatrième élément le plus abondant dans notre système solaire, après l'hydrogène l'hélium et l'oxygène son symbole chimique est le C, de la famille cristallogènes son numéro atomique est le 6, sa masse volumique est de  $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ , et sa masse molaire est de  $12.0107 \text{ g.mol}^{-1}$  ; Il contient 4 électrons sur sa couche externe, il peut former de multiples liaisons carbone-carbone par hybridation de ses orbitale.

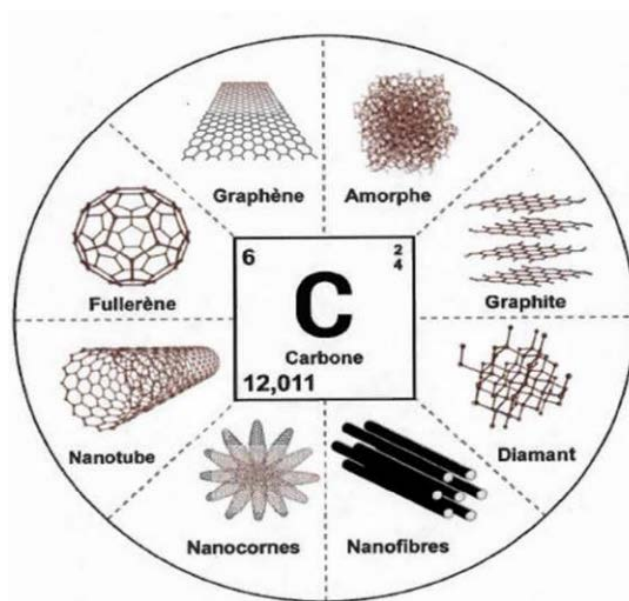
Ce rôle important du carbone est dû à sa tétravalence et sa haute capacité de continuité qui permet la formation de longues structures par le biais de liaisons covalentes fortes. Ainsi, le carbone peut créer trois types de liaisons chimiques, simples, doubles ou triples avec des géométries et de longueurs différentes. Ces trois différentes liaisons entraînent la formation des diverses structures allotropiques du carbone, sous forme de carbone amorphe (charbon) et cristallisé, le diamant et le graphite étant les plus communs.

Parmi les éléments observables dans la nature, le carbone est l'un des plus abondants, se trouvant dans de nombreux composés organique (notamment dans les hydrocarbures et les molécules organique), et existant également sous deux formes allotropiques cristallines naturelles : le graphite et le diamant. En 1985, l'intérêt pour le carbone renaît avec la découverte d'une nouvelle forme allotropique synthétique : le fullerène. D'autres formes du carbone ont par la suite été découvertes : les nanotubes de carbone et le graphène (Figure I.10).



**Figure I.10:** Les différentes formes allotropiques du carbone

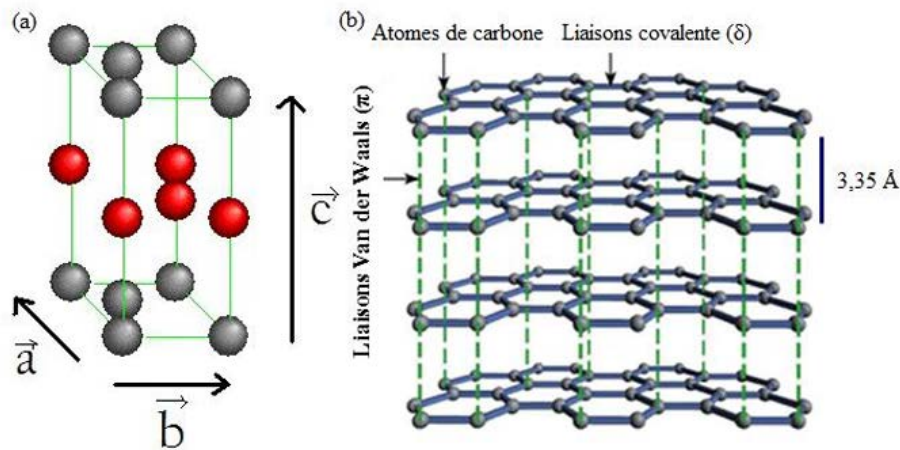
Depuis plus de 100 ans, les chimistes s'efforcent à synthétiser des molécules à base de carbone ayant différentes formes et propriétés physico-chimiques. Parmi les plus connues, on retrouve le carbone amorphe (Jenkins, 1973), le graphite (Acheson, 1896), le graphène (Novoselov, 2004-2005), le fullerène (Kroto, 1985), le nanotube de carbone (Iijima, 1991) et le diamant (Moissan, 1894). Aussi, des formes plus sophistiquées comme les nanorubans de graphène (Wakabayashi, 1999), les nanocornes (Iijima, 1999), les nanocônes (Naess, 2009) et les nanofibres de carbone (Morgan, 2005) ont été développées plus récemment. En général, ces molécules sont reconnues pour leurs propriétés électriques, leur dureté et leur résistance mécanique élevée, ainsi que pour leur stabilité chimique et thermique.



**Figure I.11:** Représentation de l'atome de carbone et de ses principales allotropies.

### I.4.2. Le graphite

A pression et température ambiantes, le graphite est la forme la plus stable du carbone et, par conséquent la forme allotropique la plus répandue sur Terre. Sa structure cristalline a été identifiée par John Desmond en 1924 (par analyses DRX). Cette forme présente une structure lamellaire (Figure I.12), formée de plans, appelés graphène, qui sont, chacun, composés d'un réseau hexagonal (nid d'abeille) de carbones  $sp^2$ . Les atomes qui composent ces plans sont liés de façon covalente entre eux. Les plans sont quant à eux liés par des interactions faibles de type van der Waals, permettant un effeuillage facile du graphite. C'est grâce à cette propriété que le graphite est notamment utilisé comme base pour les mines de crayon, mais également dans l'industrie en tant que lubrifiant ou matériau réfractaire.



**Figure I.12 :** a) maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite [26]

La structure du graphite est constituée de couches d'atomes de carbone arrangés en anneaux hexagonaux qui sont empilés successivement en plan ABAB... où le déplacement latéral entre le plan A et B est  $\vec{AB} = (1/3)\vec{a}_1 + (2/3)\vec{a}_2$  ;  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_G = 2.46 \text{ \AA}$ . Les liaisons C-C mesurent  $1.42 \text{ \AA}$  et la distance inter-plan  $3.34 \text{ \AA}$ . La densité théorique du graphite est de  $2.25 \text{ g/cm}^3$ . Chaque atome de carbone est lié à ses trois plus proches voisins par une liaison coplanaire  $sp^2$ .

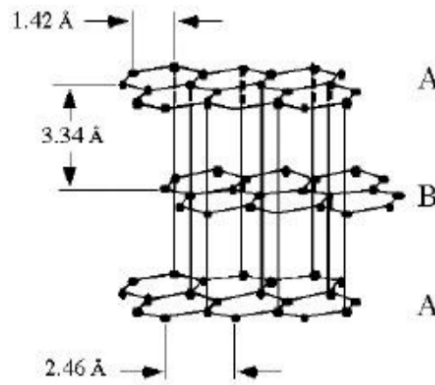


Figure I.13: Le système hexagonal détaillé du graphite [26]

Le graphite peut également être synthétisé par un traitement thermique à partir d'un matériau carboné graphitisable dans un four à une température de 2000-2500 °C (graphitisation). C'est le cas par exemple des noirs de carbone. Du graphite synthétique où bien du graphite pyrolytique peut enfin être obtenu par craquage d'hydrocarbures à haute pression et haute température. Ce matériau bidimensionnel à base de carbone présente une faible mosaïcité et une grande qualité cristalline [26].

### I.4.3. L'oxyde de graphite

L'oxyde de graphite (OGt) est le dérivé du carbone obtenu lors de l'étape d'oxydation et avant l'exfoliation, il est donc constitué d'un ensemble de feuillets de graphène portant divers types de fonctions oxygénées (alcool, carbonyle, carboxyle, etc.). La Figure.I.14 représente les différentes fonctions oxygénées que représente un matériau carboné oxydé. Ces fonctions sont capables aussi de former des liens covalents avec une séquence d'autres molécules.

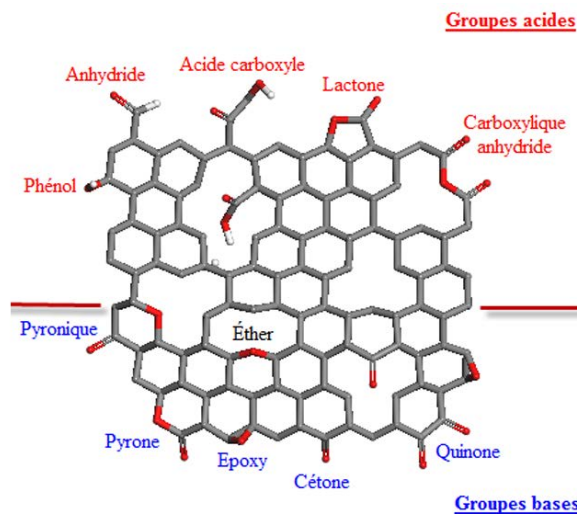


Figure I.14 : Fonctions oxygénées portées par les feuillets après l'oxydation [27]

Il s'agit de graphite naturel ayant subi un traitement d'oxydation en milieu acide. Sa structure dépend du traitement d'oxydation subi et de la qualité cristalline du graphite naturel. Ce traitement conduit également à la dégradation du réseau  $sp^2$ . Il est donc difficile d'établir une structure type pour ce genre de matériau [26].

### I.5. Fonctionnalisation des nanostructures d'oxyde de cuivre

#### I.5.1. Application de nanoparticules

Les domaines d'application potentiels des nanoparticules sont très nombreux. Le schéma présenté par la figure I.15 regroupe quelques applications essentielles

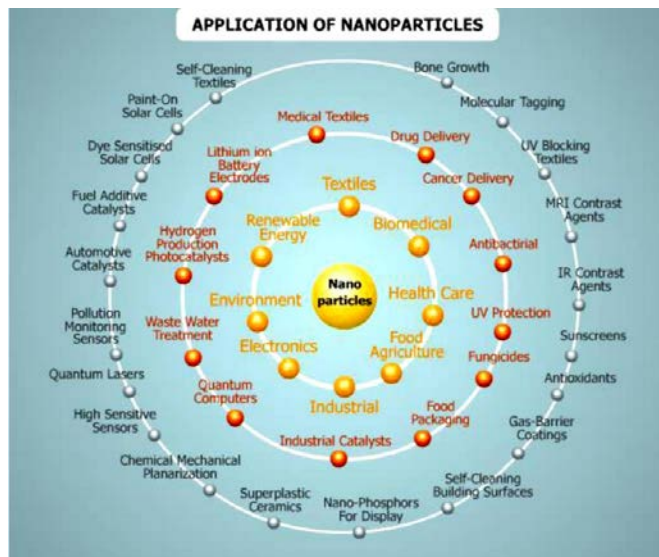


Figure I.15: Domaines d'application de nanoparticules.

##### I.5.1.1. Applications des nanoparticules de cuivre

Les nanoparticules de cuivre ont attiré de plus en plus l'attention en raison de l'effet de leur structure nanométrique et leurs propriétés électriques. Les études ont montré que les nanoparticules de cuivre ont des qualités uniques dues à l'importante surface spécifique, elles sont donc des candidats potentiels pour des applications dans le domaine des capteurs.

Elles sont aussi connues pour leur pouvoir antibactérien. Les nanoparticules de cuivre sont efficaces comme agents antifongiques, antiviraux et anti-inflammatoires [28]. Les nanoparticules de cuivre sont intéressantes pour des applications électriques, telles que les films, pâtes, encres ou enduits conducteurs utilisés notamment en micro-électronique, cellules photovoltaïques mais aussi dans l'industrie automobile.

Le cuivre est l'un des catalyseurs qui a été largement étudié en raison de ces propriétés physiques et chimiques comme, le contrôle de sa morphologie, son activité catalytique élevée et sa facilité de fonctionnalisation. L'efficacité photo catalytique de cuivre dépend de son mode de préparation. Il peut être utilisé sous forme de particules en suspension ou supportées. Le cuivre ainsi que leurs applications majeures dans divers domaines en électriques, catalyse, biomédecines lui permet de remplacer des métaux plus précieux, notamment l'argent [29].

### **I.5.1.2. Application de Cu<sub>2</sub>O**

L'oxyde cuivre, a reçu un grand intérêt pour la recherche en raison de ses nombreux avantages tels que la non-toxicité, un faible coût, la disponibilité facile et un coefficient d'absorption optique élevé, ce qui en fait un matériau intéressant pour divers types d'applications. Il a le potentiel de former des cellules solaires à haute efficacité avec une tension de circuit ouvert élevée par combinaison avec un semi-conducteur de type capable de convertir l'énergie solaire en électricité ou énergie chimique. Il a été rapporté qu'il agissait comme un bon catalyseur pour l'eau lorsqu'elle est irradiée par la lumière visible. Il est utilisé dans la technologie des capteurs de gaz pour détecter divers types de molécules. Plusieurs rapports récents ont prouvé que les nanomatériaux Cu<sub>2</sub>O peuvent être utilisés comme matériau d'électrode négative dans les batteries lithium-ion.

### **I.5.1.3. Application de nanoparticules de CuO :**

Les nanoparticules de CuO peuvent avoir différentes applications, cette différence est due aux propriétés qu'elles présentent, qui sont fortement influencées par leur taille, leurs propriétés de surface, leurs propriétés optiques et magnétiques. Par conséquent, il comprend de nombreuses applications tels que les agents antimicrobiens, les catalyseurs chimiques, les formulations anticancéreuses, les matériaux de revêtement etc. [30].

#### **➤ Applications médical**

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre ont attiré l'intention particulière en raison de leurs propriétés et applications multiples dans divers domaines, notamment en nano médecine et en sciences biomédicales [31], et pourrait offrir des applications potentielles dans de nombreux autres domaines, par exemple, dans la détection de virus dans le corps humain [30].

#### **➤ Cellules solaires :**

Les oxydes métalliques ont gagné en intérêt en raison de leurs énormes avantages tels que les capacités de transfert d'électrons, une bonne activité électrocatalytique, de grandes surfaces et une accessibilité facile, Parmi ces oxydes, les matériaux à base de CuO en tant que semi-

conducteur de type p ont été largement explorés en raison de leur bande interdite (1,2–2,1 eV) et de leur facilité de sensibilisation [32], il est largement étudiés pour les applications photovoltaïques en raison de son faible coût, absorbance solaire élevée, faible émittance thermique, non toxicité et de simple procédé de fabrication. De plus, le CuO est un très prometteur solaire photovoltaïque en raison de son excellente stabilité, de ses bonnes propriétés électriques et la concentration de porteurs élevée en CuO.

### ➤ Application en catalyse :

Les nanocatalyseurs à base de cuivre ont connu un grand intérêt pour une utilisation dans des applications synthétiques, le cuivre est un métal abondant sur terre avec une faible toxicité, conduisant à des matériaux catalytiques peu coûteux et respectueux de l'environnement. Le CuO est l'un des catalyseurs les plus importants et les plus largement utilisés dans la catalyse. Les nanostructures CuO ont généralement une activité catalytique supérieure à celle de CuO massif à cause à sa surface spécifique.

## I.6. L'hydrogène : un vecteur énergétique alternatif

L'hydrogène est l'une des sources d'énergie les plus importantes du futur. IL L'hydrogène représente la forme énergétique la moins nocive pour l'environnement. Muni d'un cycle énergétique fermé, il rentre dans diverses applications, tels que la production d'électricité, le chauffage des habitats et la fourniture de carburant pour le transport. Les réserves d'énergies fossiles étant très limitées, l'hydrogène se présente comme un excellent alternatif dans un premier temps et un substitut par la suite. Il peut jouer un rôle même plus important que les énergies conventionnelles. En effet, il présente l'avantage d'être non polluant et il peut utiliser les mêmes moyens de transport que les énergies conventionnelles. Non seulement il peut subvenir aux besoins énergétiques locaux mais il peut aussi être une importante commodité d'exportation.

### I.6.1. Electrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène

L'électrolyse de l'eau pour la production de l'hydrogène présente de nombreux avantages, car c'est un processus simple sans aucune pollution permettant la production de l'hydrogène de grande pureté. Cependant, l'électrolyse de l'eau n'est utilisée que dans des cas particuliers nécessitant de l'hydrogène de haute pureté. Cette technologie est considérée comme le complément mais pas l'alternative aux sources d'hydrocarbures pour la production d'hydrogène au cours des dernières décennies. De plus, l'efficacité de la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est très faible pour être économiquement compétitive en

raison de la consommation d'énergie élevée et du faible taux de dégagement d'hydrogène. Par conséquent, afin d'augmenter l'efficacité et de réduire la consommation d'énergie, de nombreux travaux ont été consacrés au développement d'électrocatalyseurs à faible coût et à faible consommation d'énergie [33].

### I.6.1.1. Principe

L'électrolyse de l'eau est basée sur une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène, selon l'équation 1, par application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique.



Le noyau d'une unité d'électrolyse est une cellule électrochimique (figure I.16) qui est remplie d'eau pure et deux électrodes connectées à une alimentation externe. À une certaine tension entre les deux électrodes, appelée tension critique, les électrodes commencent à produire de l'hydrogène gazeux au niveau de l'électrode polarisée négativement et de l'oxygène gazeux au niveau de l'électrode polarisée positivement.

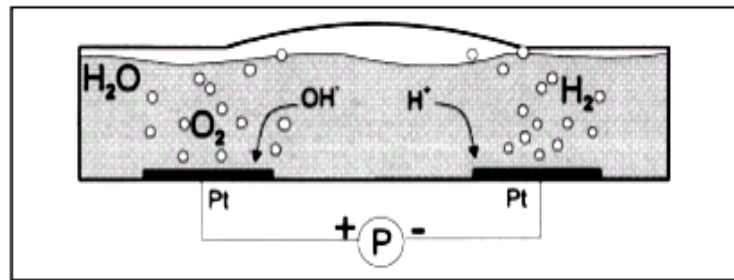
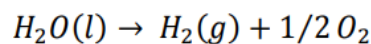


Figure I.16 : Schéma d'une cellule électrochimique

À la température ambiante, la division de l'eau est très faible, environ  $10^{-7}$  moles / litre car l'eau pure est de très faible conductivité. Par conséquent, un acide ou une base est utilisé pour améliorer sa conductivité. En pratique, deux procédés principaux peuvent être utilisés : (i) le procédé alcalin où l'électrolyte est de la potasse KOH, (ii) le procédé acide où l'électrolyte est de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

La réaction chimique globale de l'électrolyse de l'eau sans les valeurs d'énergie thermodynamique requises peut être écrite comme suit :



I.6.1.2. Différentes technologies d'électrolyse

➤ Electrolyse alcaline

La production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau alcaline est une technologie ancienne et bien établie, c'est aussi l'une des méthodes les plus faciles, les plus simples et les plus appropriées pour la production d'hydrogène. Mais l'électrolyse de l'eau alcaline fait face à la crise de la consommation d'énergie, du coût d'installation et du coût de maintenance.

Cette technologie utilise une solution aqueuse contenant soit NaOH soit KOH avec une concentration typique de 20 à 40% en masse et des températures de fonctionnement comprises entre 343 et 363 K à une pression de 3 MPa [34]. Le principe de l'électrolyse de l'eau alcaline est schématisé sur la figure I.5 dans l'exemple de l'électrolyseur à disposition monopolaire. Selon le schéma, les deux électrodes sont séparées par un diaphragme qui a pour fonction de séparer les gaz produits. Ce dernier n'étant pas complètement imperméable aux gaz, le mélange gazeux peut conduire à des conditions potentiellement dangereuses d'inflammabilité ou d'explosivité. Ce diaphragme doit permettre uniquement la perméation de l'eau, tout en ayant une faible résistance électrique [35]. Lors de son fonctionnement, deux molécules d'eau sont réduites à une molécule d'hydrogène ( $H_2$ ) et deux ions hydroxyles ( $2OH^-$ ) à la cathode. L'hydrogène s'échappe de la surface de la cathode recombinaé sous forme gazeuse et les ions hydroxyles migrent sous l'influence du champ électrique entre la cathode et l'anode à travers le diaphragme poreux jusqu'à l'anode, où ils sont déchargés vers  $1/2$  molécule d'oxygène ( $1/2 O_2$ ) et une molécule d'eau ( $H_2O$ ) [36].

Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites comme suit :

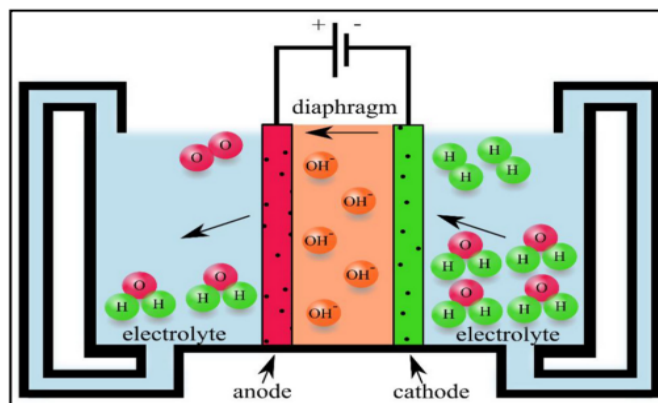
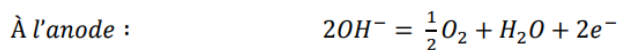


Figure I.17: Principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse alcaline.

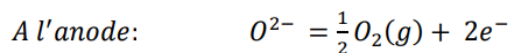
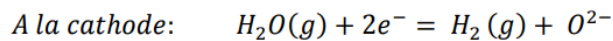
### ➤ Electrolyse des oxydes solides

L'électrolyse des oxydes solides (SOE) suscite un intérêt croissant en raison de son efficacité dans la production d'hydrogène pur, de convertir l'énergie électrique en énergie chimique et aussi en raison de son potentiel d'accroître l'efficacité de l'électrolyse de l'eau. Cette technique, fonctionne à haute pression et à haute température généralement de 700 à 1000°C et utilise l'eau sous forme de vapeur. Cependant, le procédé (SOE) utilise classiquement les conducteurs  $O^{2-}$  qui sont majoritairement en zircone stabilisée au Nickel/Yttria.

De nos jours, certains des matériaux céramiques conducteurs de protons ont été développés et étudiés dans les piles à combustible à oxyde solide.

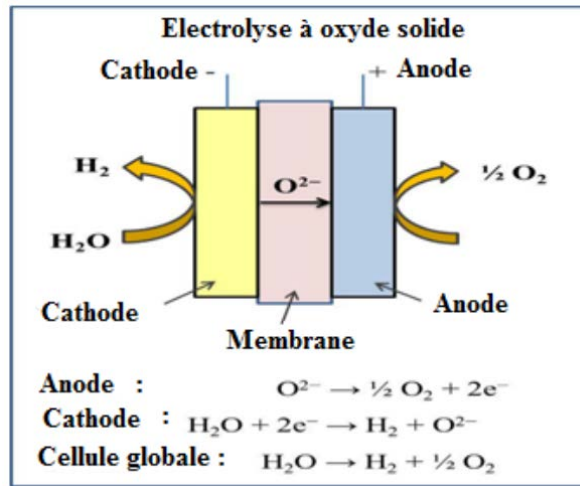
Toutefois, l'attention croissante portée aux matériaux céramiques conducteurs de protons pour le processus d'électrolyse SOE, en raison de ces matériaux, démontre un rendement élevé et une conductivité ionique supérieure à celle des conducteurs  $O^{2-}$  à une température de fonctionnement de 500 à 700 °C [33].

Les réactions chimiques qui se déroulent dans l'électrolyse SOE à la cathode et à l'anode, sont les suivantes :



La vapeur d'eau est acheminée vers la cathode où elle est décomposée en hydrogène selon l'équation (à la cathode). Ensuite, les ions oxydes migrent à travers l'électrolyte vers l'anode où ils se recombinent en molécules d'oxygène selon l'équation (à l'anode) [37].

Le principe de fonctionnement de l'électrolyse à oxyde solide est illustré à la figure suivante.



**Figure I.18** : Présentation schématique de l'électrolyse à l'oxyde solide [33].

➤ **Electrolyse à membrane échangeuse de proton (PEM)**

L'électrolyse de l'eau par membrane échangeuse de protons est basée sur l'utilisation d'une membrane polymère échangeuse de protons comme électrolyte solide. Cette technique a été proposée pour la première fois par General Electric pour les piles à combustible, puis pour les applications d'électrolyseurs.

La cathode d'un tel électrolyseur est constituée d'un collecteur de courant en graphite poreux avec soit du Pt, soit un oxyde mixte comme électrocatalyseur [36]. Cela rend l'électrolyse de l'eau plus coûteuse que l'alcaline. Par conséquent, l'un des principaux défis de l'électrolyse de l'eau PEM est de réduire le coût de production et d'augmenter le rendement [33, 38]. Cependant, les cellules individuelles sont empilées dans des modules bipolaires avec des plaques de séparation à base de graphite fournissant les collecteurs pour l'alimentation en eau et l'évacuation des gaz. Les électrolyseurs à PEM sont très prometteurs pour la production d'hydrogène : ils sont compacts, performants électriquement (1 à 4 A cm<sup>-2</sup>), une conductivité protonique élevée (0.1 ± 0.02 S cm<sup>-1</sup>), une épaisseur inférieure (20–300 μm), produisent de l'hydrogène très pur (pas ou peu de pollution par l'électrolyte), fonctionnement à haute pression, nécessitent peu de maintenance et peuvent être alimentés par de l'électricité provenant des énergies renouvelables [33].

Le principe de fonctionnement de l'électrolyse à (PEM) est illustré à la figure I.19. Dans ce cas, l'eau est divisée électrochimiquement en hydrogène et en oxygène au niveau des électrodes, telles que l'hydrogène à la cathode et l'oxygène à l'anode. Dans ce procédé, l'eau est injectée dans le compartiment anodique afin d'être oxydée et ainsi produire l'oxygène et



### **I.7. Conclusion**

Grace à ce chapitre représentant l'Etat de l'Art de la thèse, on a pu peaufiner son titre qui été « synthèse et fonctionnalisation des nanostructures à base d'oxyde métallique » en se posant les bonnes questions et réussir à répondre à celles-ci.

Et de ce fait, on va synthétise des nanostructures à base d'oxyde de cuivre déposé sur du graphite afin de l'appliquer dans l'Electrolyse de l'eau (décomposition de l'eau) pour produire l'hydrogène (nouveau potentiel énergétique).

## Références bibliographiques chapitre I

- [01] M. Ricaud et O. Witschger, « LES NANOMATERIAUX. DEFINITIONS, RISQUES TOXICOLOGIQUES, » Inst. Natl. Rech., pp. 1-52, 2012.
- [02] Journal Officiel de l'Union Européenne. Recommandation de la commission du 18 octobre relative à la définition des nanomatériaux. (2011/969/UE) Consultable sur <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:FR:PDF>, 2011.
- [03] Stéphanie GEORGE, Nicolas LAMPROYE, « Caractérisation des nano-objets ». Tech L'ingénieur.
- [04] V. Pokropivny, R. Lohmus, I. Hussainova et A. Pokropivny ; « Introduction to nanomaterials and nanotechnology, University of Tartu Institute of Physics», 2007, page 17,18.
- [05] J. Minker « Les nanoparticules et leurs déchets », Projet de recherche, Laboratoire de génie chimique de l'Ensiacet, 2013.
- [06] F. Monfort, J. Lecomte « Les applications des nanotechnologies », Revue Sirris driving industry by technology 2 Bruxelles, Janvier 2008.
- [07] C. Ostiguy, B. Roberge, C. Woods, B. Soucy « Les nanoparticules de synthèse, Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST », Rapport – 646, Université de Montréal, 2010.
- [08] D. Ung « Nanoparticules métalliques anisotropes synthétisées par voie chimique : fils, plaquettes et particules hybrides de cobalt-nickel, propriétés structurales et magnétiques ; fils d'argent auto-organisés », Thèse de Doctorat, Université Paris 7, (2005).
- [09] I. Khan, « Nanoparticles : Properties, applications and toxicities », Center of Research Excellence in Nanotechnology (CENT), King Fahd University of Petroleum and Minerals (KFUPM), Saudi Arabi, 2017, page3.
- [10] L. Schramm, G. Behr, W. Löser and K. Wetzig, « Thermodynamic Reassessment of the Cu-O Phase Diagram », J. Phase Equilibria Diff. (2005) 26:605-612
- [11] G. K. Moiseev and A. L. Ivanovskii « Products of CuO Heating in Argon », Inorg. Mater. (2006) 42:632-634
- [12] [22] R. Behera, G.S. Roy. "Characterization of Copper Oxide Nanocrystal by TEM, XRD and FTIR". Researcher 2012 ; 4(12):26-29. ISSN : 1553-9865
- [13] P. Korzhavyi, B. Johansson « Literature review on the properties of cuprous oxide Cu<sub>2</sub>O and the process of copper oxidation » Technical Report SKB TR-11-08, Institute royale de technologie de suède, 2011.
- [14] J.K. Rajput, P. Arora, G. Kaur, M. Kaur « Cu<sub>2</sub>O heterogeneous nanocatalyst : Low power sonochemical-coprecipitation preparation and applications in synthesis of 4H-chromene-3-carbonitrile scaffolds» Ultrasonics Sonochemistry 26 (2015) 229–240 page
- [15] Y. Ohya, S. Ito, T. Ban and Y. Takahashi (2000) Preparation of CuO thin films and their electrical conductivity. Eng. Mater, 181, 113-116.

- [16] M. Kidwai, S. Bhardwaj, R. Poddar. (2010), C-Arylation reactions catalyzed by CuO nanoparticles under ligand free conditions, Beilstein Journal of Organic Chemistry 2010, 1-6, Hydrogen storage ability, journal of nanomaterials vol 2011, 43916, page 6.
- [17] C.M. Shen, Z.X. Zhang, J.X. Gong and T. Yu. (2009) Multifunctional CuO nanowires devices: p-type field effect transistors and selective CO gas sensors Nanotechnology.
- [18] G. Amin « ZnO and CuO Nanostructures : Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications” institute de Technologie (ITN), Sweden, 2012.
- [19] Y. Nan, A. Chang et al, the toxic effects and mechanics of CuO and ZnO nanoparticles materials 2012,2850-2871.
- [20] B. Balamurugan, I. Aruna and B. R. Mehta, « Size-dependent conductivity-type inversion in Cu<sub>2</sub>O nanoparticles », Phys. Rev. B (2004) 69 :165419
- [21] J.H. Jung, T.W. Kim, M.S. Song, Y.-H. Kim and K.H. Yoo, « Optical properties of self-assembled Cu<sub>2</sub>O nanocrystals embedded in a polyimide layer », J. Appl. Phys. (2007) 101 :093708
- [22] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J.N. Kondo and K. Domen, « Cu<sub>2</sub>O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light Irradiation », Chem. Commun. (1998) 3 : 357-358
- [23] K. Borgohain, N. Murase and S. Mahamuni, « Synthesis and properties of Cu<sub>2</sub>O quantum particles », J. Appl. Phys. (2002) 92 :1292-1297
- [24] S. Deki, K. Akamatsu, T. Yano, M. Mizuhata and A. Kajinami, « Preparation and characterization of copper (I) oxide nanoparticles dispersed in a polymer matrix », J. Mater. Chem. (1998) 8:1865-1868
- [25] H. Fan, L. Yang, W. Hua, X. Wu, Z. Wu, S. Xie and B. Zou, « Controlled synthesis of monodispersed CuO nanocrystals », Nanotechnol. (2004) 15 :37- 42
- [26] N. H. Khadry et M. E. Abdelsalam « Borophene as a prototype for synthetic 2D materials development | Nature Nanotechnology ». arab jour of chem, vol. 13, n° 1, p. 557-567, Janu. 2020.
- [27] Y.-J. Heo et S.-J. Park, « H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/steam activation as an eco-friendly and efficient top-down approach to enhancing porosity on carbonaceous materials: the effect of inevitable oxygen functionalities on CO<sub>2</sub> capture », Green Chem., vol. 20, no 22, p. 5224 5234, nov. 2018
- [28] P.Zhang ; synthesis of Cu nanoparticles hybridized with carbon quantum dots spectrum photocatalyst for improvement of photocatalytic H<sub>2</sub> evolution applied catalysis.2017.S0926- 3373(17)30068-1.
- [29] Y. Kabouzi, D. B. Graves, E. Castañós-Martínez et M. Moisan, « Modeling of atmospheric pressure plasma columns sustained by surface waves », Phys. Rev. E (2007) 75:016402
- [30] Grigore, M.E., et al., Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles. Pharmaceuticals, 2016. 9(4): p. 75.
- [31] Waris, A., et al., A comprehensive review of green synthesis of copper oxide nanoparticles

and their diverse biomedical applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021. 123: p. 108369. 2

- [32] Mazloum-Ardakani, M. and R. Arazi, Amélioration des performances photovoltaïques à l'aide d'une nouvelle photocathode à base de nanocomposite de poly (3, 4 éthylènedioxythiophène)/Ag–CuO dans des cellules solaires à colorant. *Comptes Rendus. Chimie*, 2020. 23(2): p. 105-115.
- [33] S.S.Kumar, V. Himabindu. Hydrogen production by PEM water electrolysis A review. *Journal of Materials Science for Energy Technologies*, 2 (2019) 442–454.
- [34] M. Mamoon Rashid, M.K. Al Mesfer, H. Naseem, M. Danish. Hydrogen production by water electrolysis: A Review of alkaline water electrolysis, PEM Water electrolysis and high temperature water electrolysis. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, 4 (2015)2249 – 8958.
- [35] V.M. Rosa, M.B.F. Santos, E.P. Da Silv. New materials for water electrolysis diaphragms. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20(1995)697-700.
- [36] E. Zoulias, E. Varkaraki, N.Lymeropoulos, C. N. Christodoulou, G. N. Karagiorgis. A review on water electrolysis. Centre for Renewable Energy Sources (CRES), Pikermi, Greece. Frederick Research Center (FRC), Nicosia, Cyprus(2004).
- [37] J. Koponen. Water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems– A Review, Lappeenranta University of Technology, LUT School of Energy Systems(2015).
- [38] M. Xia, T. Lei, N. Lv, N. Li. Synthesis and electrocatalytic hydrogen evolution performance of Ni-Mo-Cu alloy coating electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(2014) 4794-4802.

# Chapitre II :

## Techniques Expérimentales

### II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de techniques expérimentales utilisées lors de l'élaboration et la caractérisation des nanostructures d'oxyde de cuivre, donc il est apparu important d'en exposer brièvement le principe de fonctionnement et le dispositif expérimental de chaque technique.

Son orientation est donc essentiellement technologique et qualitative, l'aspect quantitatif sera abordé dans le chapitre III.

### II.2. Méthodes de synthèse de nanoparticules de CuO :

#### II.2.1. Procédés par voie physique :

Généralement, les méthodes physiques sont utilisées commercialement pour la synthèse des NPs [1]. La synthèse par voie physique est basée sur une nucléation homogène de vapeur sursaturée suivie d'une croissance des particules par condensation. Ainsi, en fonction de la nature chimique du matériau [2], les vapeurs saturés peuvent être générées de diverses manières.

La synthèse des nanoparticules par voie physique peut s'effectuée partant de précurseurs solides, liquides ou gazeux [3], Les nanoparticules obtenues par synthèse physique ne présentent aucune contamination par des solvants et ont une distribution uniforme, ce qui constitue une amélioration par rapport à la synthèse chimique. De très petites nanoparticules peuvent être obtenues par évaporation-condensation [3].

Les avantages de la méthode physique sont la production de NPs CuO avec une pureté uniforme, de taille contrôlée. Malgré l'avantage évident, le coût infectieux, les compétences opérationnelles, la puissance et l'énergie élevées requises offrent un grand recul à la méthode physique de synthèse des NPs CuO [4].

Les méthodes de synthèse physique les plus utilisés sont l'évaporation, condensation, l'ablation au laser et le broyage mécanique [3].

### **II.2.2. Procédés par voie chimique :**

Les méthodes chimiques sont les plus utilisées pour obtenir des nanoparticules de cuivre, considérant que les nanoparticules sont de plus en plus utilisées. Diverses méthodes chimiques sont utilisées pour obtenir des nanoparticules, telles que la réduction sonochimique, la synthèse hydrothermale, l'électrochimie, la réduction chimique et la méthode sol-gel [3].

Un inconvénient majeur est l'utilisation de matériaux toxiques lors de la phase de synthèse, plusieurs rapports ont montré qu'une grande consommation d'énergie et la pollution de l'environnement, l'utilisation de produits chimiques à haute pression et à haute température, coûteux et toxiques constituaient d'énormes limitations de la méthode chimique de synthèse des nanoparticules de CuO et d'autres nanoparticules d'oxyde de métal de transition [5].

### **II.2.3. La synthèse verte :**

La synthèse verte de nanoparticules à l'aide de matériaux biodégradables naturels tels que des enzymes, des vitamines, des polysaccharides, des extraits de plantes, des polymères biodégradables et des micro-organismes est un domaine très prometteur en nano biotechnologie et en nanotechnologie verte [6].

La biosynthèse des nanoparticules métalliques est une méthode respectueuse de l'environnement sans recours à des produits chimiques toxiques et coûteux [7].

La synthèse verte de nanoparticules offre des avantages distincts, en raison de l'utilisation directe des ressources naturelles et biologiques par des voies de synthèse plus simples, non toxiques, biocompatibles et peu coûteuses [8], la synthèse verte de nanoparticules d'oxydes métalliques à partir d'extraits végétaux par exemple peut être mise en avant comme une méthode simple, économique et écologique [9], les extraits de plantes contiennent des composés bioactifs tels que les polyphénols, l'acide ascorbique, les flavonoïdes, les polyphénols, l'acide citrique, les alcaloïdes, terpènes et réductase [10], ces composés biologiquement actifs agissent comme des agents réducteurs et stabilisants, qui contribuent à la réduction des précurseurs d'ions métalliques et à la formation des structures de nanoparticules souhaitées [11].

La synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques attire l'intention en raison de la possibilité de passer à l'utilisation de sources vertes et durables [12].

#### **II.2.3.1. Mécanisme de la synthèse verte des nanoparticules de CuO :**

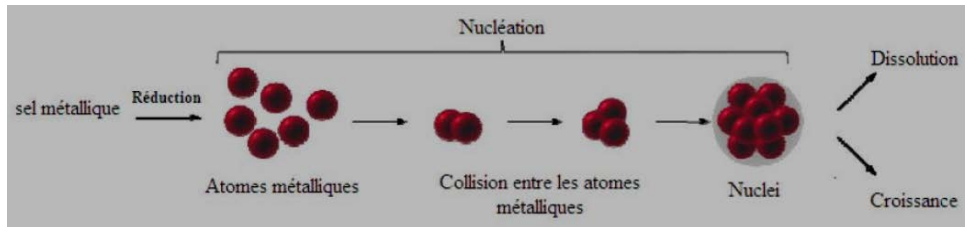
Le processus de synthèse des nanoparticules en solution est si complexe que la formation de nanoparticules métalliques dans les plantes et les extraits des plantes se déroule en trois étapes

principales et de nombreux paramètres peuvent interagir avec la formation des nanoparticules : température, concentration et nature des réactifs et agent réducteur [13].

### ❖ La Nucléation

La nucléation est une étape d'activation au cours de laquelle se produit la réduction des ions métalliques et la nucléation des atomes métalliques réducteurs.

Elle correspond à la formation in situ d'une nouvelle phase solide thermodynamiquement stable au sein de la phase liquide. La formation de noyaux après un certain intervalle de temps entraîne une diminution de la sursaturation. Ainsi, la vitesse de nucléation diminue et le nombre de particules dans le système devient constant [13].



**Figure II.1** : Illustration de l'étape de nucléation. [18]

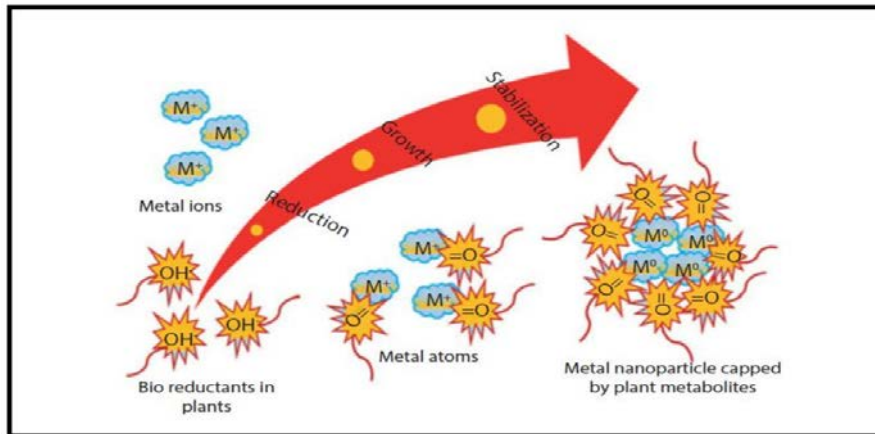
### ❖ La croissance

Les nucléons ayant atteint un rayon critique vont pouvoir croître par consommation des monomères se trouvant en solution [13], de petites nanoparticules adjacentes fusionnent spontanément en particules plus grosses, cette étape de croissance est thermodynamiquement favorisée. Plus la concentration en atomes est importante plus les particules vont croître rapidement [14].

### ❖ Le murissement

Le murissement au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le taux de sursaturation continu à diminuer, la croissance ne peut plus se poursuivre, et une dernière étape peut intervenir : C'est le phénomène de murissement d'Oswald, le processus déterminant la forme finale des nanoparticules [13].

Le procédé de formation des nanoparticules d'argent avec l'extrait de plantes peut être expliqué par le schéma suivant : [15]



**Figure II.2 :** Une représentation schématique du mécanisme de synthèse des nanoparticules métalliques dans un extrait végétal.

Les ions métalliques se lient aux métabolites réducteurs et aux agents stabilisants et sont réduits en atomes métalliques. Le complexe résultant de l'ion métallique et du métabolite interagit avec des complexes similaires formant une petite nanoparticule métallique. Ensuite, la croissance et la coalescence de petites particules séparées en particules plus grandes se produisent au cours du processus de grossissement. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que les particules prennent une forme et une taille stables.

### II.2.3.2. Facteurs influent sur la formation de NPs métalliques dans les plantes

Par conséquent, le processus de réduction des ions métalliques avec la formation de nanoparticules est affecté par un grand nombre de facteurs ; En plus de la nature d'un extrait végétal contenant des biomolécules actives dans différentes combinaisons et concentrations (dont les effets sont décrits ci-dessus), ceux-ci comprennent le pH du mélange réactionnel, la température d'incubation, le temps de réaction, la concentration et le potentiel électrochimique d'un ion métallique [16- 17].

#### a. Effet de la température

Le taux de formation de nanoparticules peut également augmenter avec l'augmentation de la température.

#### b. Effet du pH

Cet effet été étudié à trois conditions différentes, y compris les formes acides, neutres et basiques. Le résultat montre que la synthèse des nanoparticules effectuée à un état neutre et avec une augmentation du pH ne peut pas montrer de bouleversement dans les spectres UV-vis pour les nanoparticules. D'autre part, dans l'état acide, aucune bande d'absorbance ne peut

être observée. L'agrégation des nanoparticules pour former de plus grandes nanoparticules est favorisée par la nucléation.

**c. Effet du temps de contact**

Comme nous le savons, le temps est l'un des facteurs les plus importants dans la formation de nanoparticules au cours des techniques de biosynthèse. À mesure que la durée de la réaction augmente, plus de nanoparticules sont formées.

**d. Effet de la concentration de l'extrait végétal**

La concentration de matière végétale et les ions métalliques joue un rôle critique dans la taille et la dispersion des NPs [19].

**II.2.3.3. Avantages de l'utilisation de la synthèse verte**

- ✓ Facilement mise à l'échelle pour une synthèse à grande échelle de nanoparticules.
- ✓ Les nanoparticules métalliques produites par les plantes sont plus stables.
- ✓ Le taux de synthèse est plus rapide.
- ✓ Les nanoparticules produites sont de formes et des tailles plus variées : leurs tailles et morphologies peuvent être contrôlées en faisant varier des conditions de synthèse critiques. Telles que la concentration du sel métallique, le temps de contact, le rapport de mélange, le pH et la température d'incubation.
- ✓ Rentable : élimine l'utilisation de produits chimiques coûteux.
- ✓ Pas besoin d'utiliser de haute pression, énergie ou température.
- ✓ Minimise les risques pour l'environnement et la santé humaine en éliminant l'utilisation de réactifs corrosifs ou toxiques lors de la synthèse.
- ✓ Produits et sous-produits biodégradables (puisqu'ils proviennent de plantes ou de microorganismes).
- ✓ Biocompatibles
- ✓ Résultats en nanoparticules à haut rendement et plus stables.

## II.2.4. L'olivier (*Olea europaea*)

L'olivier aussi appelé *Olea europaea* est un arbre cultivé en abondance dans les régions méditerranéennes. Il est apprécié pour son fruit l'olive et son huile, L'olivier est cultivé dans toutes les régions tropicales et tempérées ou chaudes du monde qui se situent entre les latitudes 30° et 45° des deux hémisphères [21]. Sur les 830 millions d'oliviers cultivés à travers le monde, 90% se distribuent dans les régions côtières du bassin méditerranéen et concernent essentiellement des pays de l'Union européenne. En Afrique, l'olivier est cultivé par ordre d'importance en Tunisie, Maroc, Algérie, Libye, Egypte, Afrique du Sud et Angola [22]. L'implantation actuelle est située dans les pays autour de la Méditerranée [23]. L'oléiculture traditionnelle qui constitue près de 90% du verger national s'étend principalement sur les régions montagneuses défavorisées de la Kabylie, Sétif, Constantine, Guelma et Tlemcen [24].

### II.2.4.1. Feuille d'olivier

#### a. Propriétés des feuilles d'olivier

Le terme "feuilles d'olivier" indique qu'il s'agit d'un mélange de feuilles et de branches obtenues à partir de la taille des oliviers et de la récolte et du nettoyage des olives. Il représente environ 10% du poids des olives. Les feuilles d'olivier (FO) sont opposées, ovales allongées, portées par un court pétiole, Coriaces, entières, enroulées sur les bords, d'un vert foncé luisant sur la face supérieure, et d'un vert clair argenté avec une nervure médiane saillante sur la face inférieure [22].



**Figure II.3 :** Image des feuilles d'oliviers.

## b. Biomasse

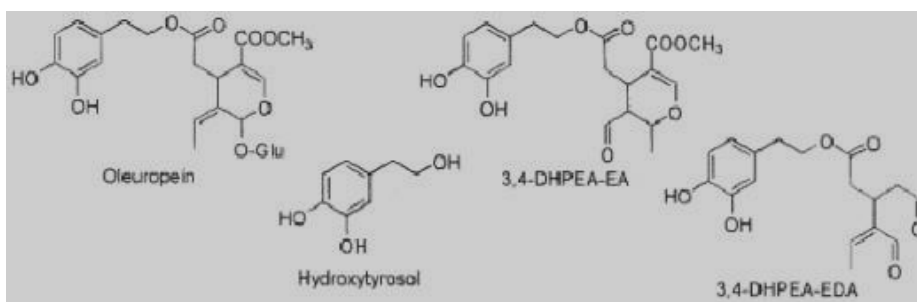
En plus de l'huile et des olives qui sont parmi les produits principaux, l'industrie oléicole engendre des grandes quantités de sous-produits tels que les feuilles d'olivier (10% du poids total des olives) et le grignon pendant la récolte [25]. Un olivier laisse en moyenne 25 Kg des feuilles, environ 15 millions de tonnes dans le monde [26].

## c. Pourquoi les feuilles d'olivier ?

Parallèlement à l'huile, les feuilles d'olivier contiennent les mêmes antioxydants qui appartiennent à différentes familles chimiques :

- Les polyphénols, avec l'hydroxytyrosol, le tyrosol et l'oleuropéine.
- Les stérols, avec en particulier le bêta-sitostérol.
- Les tocophérols, avec une place de choix pour l'alphatocophérol, plus connu sous le nom de vitamine E.

De ce fait, les feuilles d'olivier sont extrêmement riches en polyphénols (figure II.4)



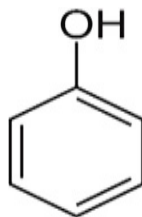
**Figure II.4 :** Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles d'olivier

### II.2.4.2. Polyphénols

Tous les composés phénoliques forment le groupe des composés organiques phytochimiques le plus important dans le royaume des végétaux avec plus de 8000 structures phénoliques présents dans tous les organes de la plante, sont des composés qui ont un ou plusieurs groupes d'hydroxyles liés directement à un cycle aromatique, qu'est représenté par le benzène [28].

Le groupe hydroxyle peut être libre ou engagé dans une autre fonction chimique (éther, méthylique, ester, sucre...). Les polyphénols constituent le groupe de métabolites le plus large

et le plus répandu du règne végétal et font partie intégrante de l'alimentation humaine et animale [29].



**Figure II.5 :** Formule chimique d'une fonction phénol [22].

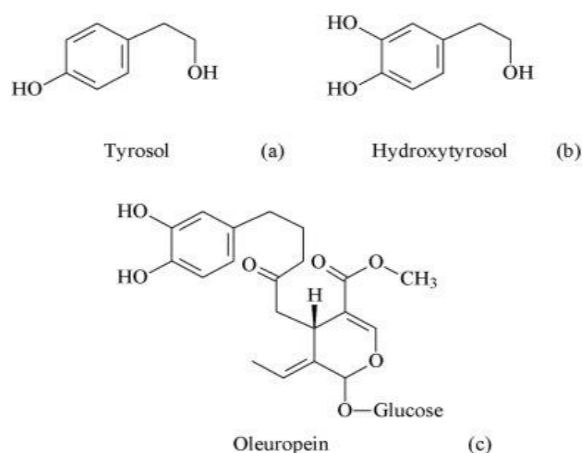
### II.2.4.3. Composés phénoliques des feuilles d'olivier

La teneur en composés phénoliques dans les feuilles d'olivier varie entre 2,8 mg/g et 44,3 mg/g de matière sèche [30]. Elle peut même dépasser les 250 mg/g de matière sèche [31].

La différence entre les concentrations des composés phénoliques dans les feuilles d'olivier tout dépend de la variété de l'olivier, des conditions climatiques, de l'époque de prélèvement des feuilles et de l'âge des arbres d'olives. En plus de ces facteurs, il s'ajoute l'effet de la méthode de préparation des feuilles d'olivier (lavage, séchage, broyage...) ainsi que les techniques d'analyses qualitative et quantitative. Les feuilles d'olivier contiennent des monomères et des polymères phénoliques.

Les polymères phénoliques sont représentés par les tannins hydrolysables et condensés et principalement par la lignine. Les teneurs en lignine varient de 14,2% à 30,4% par rapport à la matière sèche [32]. Les tannins condensés possèdent une teneur de 1%, alors que les tannins solubles sont de 0,3% par rapport à la matière sèche [33]. Les monomères phénoliques sont représentés par des acides phénoliques, des alcools phénoliques, des triterpènes et des flavonoïdes sont aussi présents dans les feuilles d'olivier [27] [20].

Comme on peut classer les composés phénoliques en cinq groupes qui sont principalement présents dans les feuilles d'olivier : sécoiridoïdes (oleuropéine, diméthyloleuropéine...ect), acide phénolique et ses dérivés (acide vanique, acide caféique...ect), alcools phénoliques (tyrosol, hydroxytyrosol) et flavones (lutéoline-7 - glycoside, diosmétine-7-glycoside...ect), flavonols (quercétine, isoramnetine, routine) et flavonoïdes contenant des flavanols (catéchine, gallocatéchine) [27] [20].



**Figure II.6 :** Principaux composés phénoliques des feuilles d'olivier

### a. L'oleuropéine

L'oleuropéine est le principal composé phénolique naturel bioactif présent dans l'extrait de feuille d'olivier avec un pourcentage variant entre 30,8 à 57,2 mg / g. Il appartient à un groupe très spécifique de composés de type coumarine appelés secoiridoïdes. La formule moléculaire de l'oleuropéine est C<sub>25</sub> H<sub>32</sub> O<sub>13</sub> et son poids moléculaire est de 540,518 g / mol [27] [20]

L'oleuropéine possède diverses propriétés et favorise la santé notamment comme antioxydant et antimicrobien contre les virus, rétrovirus, bactéries, levures, champignons et autres parasites, il peut être utilisé comme additif alimentaire. Il est aussi : antidiabétique, anticancéreux, anti-inflammatoire, hypocholestérolémiant, protégeant le système cardiovasculaire, prévenant l'obésité, cardioprotecteur (en inhibant l'oxydation des lipoprotéines), hypotensive et anti-inflammatoire (responsable de l'inhibition de l'enzyme 5-lipoxygénase), antivirale (même contre le VIH) [20] [34].

L'oleuropéine a la capacité de :

- Transformer en aglycone de glucose en présence d'enzyme β-glucosidase.
- Catalyser les réactions de génération de radicaux libres (comme l'oxydation des lipides), à cause de sa capacité à chélater des métaux (le cuivre et le fer).
- Neutraliser directement les radicaux en fournissant des groupes hydroxyle [34]

**b. Dérivés de l'oleuropéine**

• **L'hydroxytyrosol**

Des grandes quantités de l'hydroxytyrosol peuvent être obtenues par hydrolyse de l'oleuropéine. L'hydroxytyrosol (HT) est le principal produit de dégradation de l'oleuropéine. Sa formule chimique est  $C_8 H_{10} O_3$ . L'augmentation de la concentration de HT et la diminution de la concentration d'oleuropéine se produisent en raison d'hydrolyse enzymatique ou chimique, en présence de la  $\beta$ -glycosides et l'estérase natives spécifiques dans la réaction enzymatique pour la production de HT libre dans le mécanisme naturel. Au contraire, le mécanisme le plus utilisé, dans les processus industriels et dans les laboratoires, est le mécanisme hydrolyse acide [27]

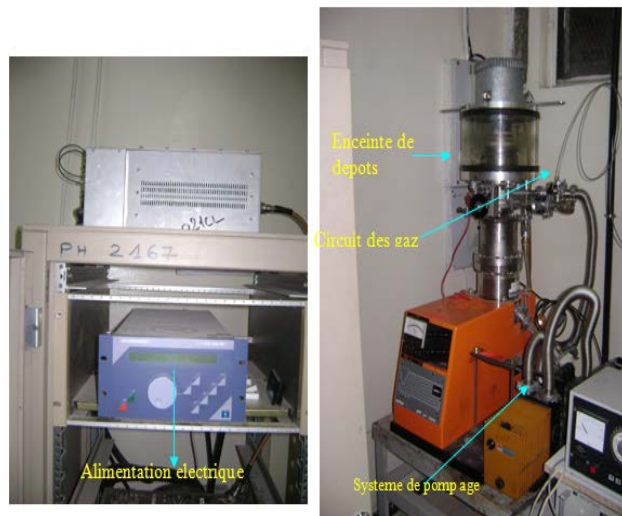
• **Tyrosol**

Le tyrosol est un dérivé de l'oleuropéine. Il a un goût et une odeur doux, et sa formule chimique est  $C_8H_{10}O$

**II.2.5. Elaboration de couches minces Cu/FTO obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence**

**II.2.5.1. Description du dispositif de dépôt**

L'appareil que nous avons utilisé pour l'élaboration des couches minces de Cu est un pulvérisateur radio fréquence représenté dans la figure II.7



**Figure II.7** : Dispositif expérimental de pulvérisation RF

Ce dispositif est constitué de quatre parties :

➤ Une enceinte de dépôt

A l'intérieur de la chambre de pulvérisation sont disposés :

- une cathode simple plane et circulaire, où loge la cible de 5 cm de diamètre.
- quatre postes porte-substrats situés sur un plateau circulaire qui est réglable en hauteur.
- un cache déplaçable situé entre le porte-substrat et la cathode.

➤ Un groupe de pompage

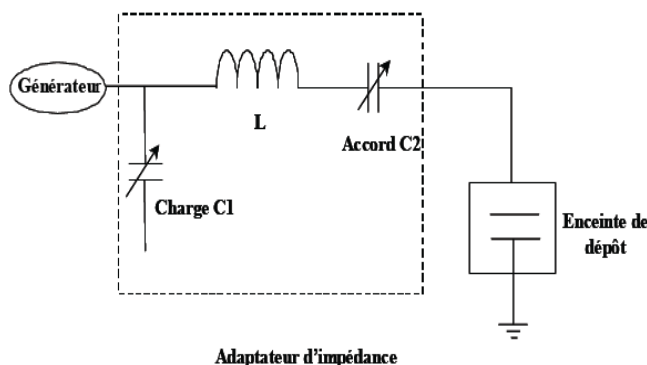
Le groupe de pompage comporte une pompe primaire de marque Alcatel assurant un vide primaire ( $10^{-3}$  mbar), une pompe turbo moléculaire de marque Alcatel pour effectuer un vide secondaire ( $3.10^{-5}$  mbar) et deux jauges permettant la mesure des pressions (primaire et secondaire) à l'intérieur de l'enceinte.

➤ Un circuit d'alimentation électrique de la décharge

Le circuit d'alimentation électrique est composé d'un générateur radiofréquence PFG 300RF pouvant délivrer une puissance maximale de 300 W à une fréquence de 13,56 Mhz.

Ce générateur est relié à un adaptateur d'impédance (Figure II.8) qui permet d'ajuster l'impédance du circuit d'utilisation, de façon à obtenir le minimum de puissance réfléchi du générateur RF. Il est constitué d'un filtre LC avec L fixe et deux capacités variables.

$C_1$ ,  $C_2$ : représentent respectivement, la capacité de charge  $C_L$  et la capacité d'accord  $C_T$



**Figure II.8** : Description de l'adaptateur d'impédance

➤ Le circuit de refroidissement : Sous l'effet du bombardement ionique, une forte proportion de l'énergie des ions se transforme en chaleur et la cible s'échauffe. Pour cette raison on

est obligé de la refroidir en utilisant un circuit d'eau provenant d'un système relié directement à la cathode.

### II.2.5.2. Déroulement des expérimentations

Paramètres de dépôt des couches de Cu

- Substrats

Le porte-substrats comporte quatre emplacements dans lesquels prennent place des substrats. Ces derniers représentent substrat FTO. Les substrats se présentent sous la forme de rectangles de 8 mm par 12 mm ou de carrés de côté 10 mm. Ils sont nettoyés au préalable l'acétone puis à l'eau distillée puis sécher. Ce traitement permet d'éliminer les graisses, poussières et contaminants divers.

- Cible de pulvérisation

La cible métallique utilisée dans cette manipulation est celle du Cuivre pur à 99.8 %, de forme circulaire de diamètre Ø5 cm. La distance entre la cible et substrat a été fixée à 3 cm afin que la majorité des atomes de la cible se déposent sur le substrat

- Générateur radiofréquence et adaptateur d'impédance

Pour alimenter la cathode magnétron, nous avons choisi le générateur radiofréquence comportant un cristal piézoélectrique oscille à la fréquence de 13,56 MHz. L'adaptateur d'impédance est constitué d'un jeu de capacités variables (notées  $C_T$  et  $C_L$ ) ainsi que d'inductances (notées  $L$ ). Il permet en effet d'empêcher le reflux de l'énergie électromagnétique, de sorte que la puissance reçue par le générateur est quasi-nulle.

- Introduction du gaz

Dans la pulvérisation non réactive est chimiquement neutre, c'est-à-dire qu'après avoir produit le vide, on injecte le gaz d'argon pur (pureté 99.995 %) pour créer le plasma.

**Tableau II.1** : Tableau récapitulatif des paramètres réglables lors du dépôt de nos couches minces

paramètres de dépôt		
Pression de base	$P_B$	$2.10^{-5}$ mbar
Pression totale	$P_T$	$3.10^{-2}$ mbar
Puissance RF		150 W
DC BIAS		520 V
$C_L$		960 $\mu$ F
$C_T$		750 $\mu$ F
Temps de dépôt		1- 1.30 - 2 – 3 - 5 min
Temps d' Etching		15 min

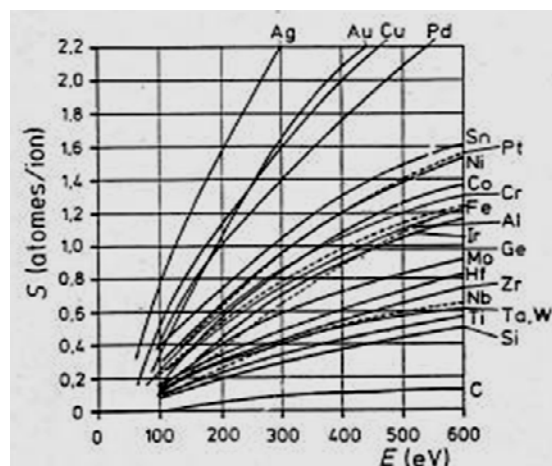
### II.2.5.3. Phases de dépôt des couches de Cu

- **Phase Etching** Avant toute pulvérisation d'un matériau cible, il est nécessaire d'effectuer une pré pulvérisation afin d'assurer d'une part, un décapage de la cible (c'est à dire nettoyer la surface de la cible et éliminer les éventuels polluants présents) et d'autre part, d'atteindre un régime de pulvérisation constant et homogène. Le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre peut varier de quelques minutes à plusieurs heures selon le matériau étudié et les conditions d'expérience. En ce qui concerne Cu et l'alliage Cu, diverses expériences nous ont montré qu'une durée de 15 min pour la pré pulvérisation était suffisante.

- **Phase de dépôt** Avant la phase de dépôt proprement dite, il faut amorcer une décharge dans l'argon, préalablement introduit dans l'enceinte à vide. Une pression minimale de 3.10-2mbar est nécessaire pour créer un plasma ; on diminue ensuite le flux gazeux afin d'atteindre la pression de dépôt souhaitée. Les substrats sont alors protégés par le cache. Ce n'est qu'ensuite que le cache est retiré : la décharge existe alors entre la cathode et le porte-substrats et le dépôt commence à cet instant-là.

### II.2.5.4. Dépôt Cu/FTO

Lors de la pulvérisation d'une cible homogène formée d'espèces de rendements de pulvérisation différents (figure II.9), la phase vapeur est plus riche de l'un des constituants. Il en découle donc un appauvrissement de la cible en cet élément. Ainsi, la composition d'équilibre ne sera obtenue qu'au bout d'un certain temps (temps de pré-pulvérisation) lorsque la composition superficielle des espèces sera telle que le rendement de pulvérisation combiné à la constitution des espèces par unité de surface sera représentatif de la constitution volumique.



**Figure II.9 :** Taux de pulvérisation de différents éléments métalliques en fonction de l'énergie des ions d'argons

### II.3. Techniques de caractérisation

Compte tenu du caractère nanométrique et cristallin des matériaux synthétisés dans cette étude, l'utilisation de nombreuses méthodes expérimentales a été nécessaire.

Plusieurs techniques d'analyses sont disponibles pour effectuer la mission de caractérisation et parmi celles-ci on trouve la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET). Dans cette synthèse bibliographique est abordé le principe de fonctionnement de chacune de ces quatre techniques de caractérisation.

#### II.3.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'identification des structures cristallines. Lorsqu'on irradie la matière avec un faisceau de rayons X, différentes interactions vont se produire. Parmi ces interactions on notera la diffusion élastique des photons incidents par les atomes.

Or dans un cristal, l'organisation périodique des atomes va conduire à la formation d'interférences entre les ondes diffusées par les atomes, on notera donc des maxima d'intensité diffusés dans certaines directions de l'espace, tandis que l'intensité diffusée sera faible voire nulle dans les autres, c'est le phénomène de *diffraction*.

Le principe de cette seconde méthode est de repérer les angles auxquels sont diffractés les rayons X afin d'identifier les plans cristallographiques responsables de ces diffractions et d'en calculer les distances interréticulaires, caractéristiques d'une phase donnée grâce à la formule de Bragg :  $2d \sin \theta = n \lambda$ .

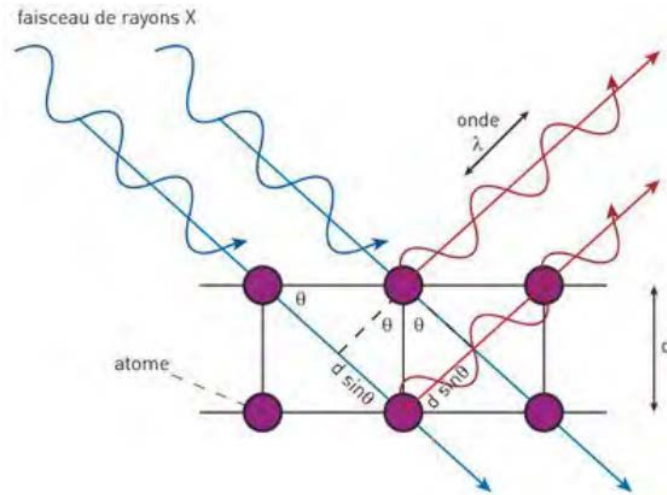
$d$  = distance interréticulaires, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

$\theta$  = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

$n$  = ordre de réflexion (nombre entier) ;

$\lambda$  = longueur d'onde des rayons X

Pour cela on enregistre au moyen d'un détecteur, l'intensité des rayons X émise par l'échantillon en fonction de l'angle de déviation ( $2\theta$ ) du faisceau incident. La courbe obtenue est un diffractogramme caractéristique de l'échantillon.



**Figure II.10** : Principe de la diffraction et illustration de la Loi de Bragg

### Loi de Debye Scherrer

La mesure de la largeur à mi- hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille de grains des couches en utilisant la formule de Scherrer. Cette largeur est inversement proportionnelle à la taille des grains (supposées sphérique):  $D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$

Où D désigne la taille des grains en (Å),  $\beta$  largeur à mi-hauteur du pic de diffraction exprimée en radian et la position du pic de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde 1,5418 Å

Après l'enregistrement des spectres de diffraction X, un ensemble de procédures est suivi pour arriver à l'identification d'une phase, mais également à l'affinement de structure de la phase identifiée. Les étapes de ces procédures sont résumées ci-dessous :

- **Identification de la phase** : cette étape consiste à comparer les mesures expérimentales avec celles stockées dans une base de données. Il existe plusieurs bases de données à travers le monde, classées selon la nature des composés : organiques ou inorganiques.
- **Indexation du spectre** : soit manuellement ou bien de manière automatique à l'aide d'un logiciel, les plus utilisés sont DICVOL qui utilise la méthode de dichotomie, ou bien TREOR et ITO qui utilisent la méthode d'erreurs et d'essais.
- **Détermination des paramètres de maille et du groupe d'espace** : les paramètres de maille sont déterminés à partir des positions des pics de diffraction et les groupes d'espaces à partir des conditions systématiques d'existence des plans réticulaires (hkl) déduites de la liste des indices h,k,l.
- **Affinement de structure (méthode de Rietveld)** : cette technique s'appuie sur la connaissance préalable de quelques paramètres de la structure à déterminer comme les

paramètres de maille, le groupe d'espace et les positions atomiques. Le logiciel le plus connu pour la résolution structurale avec la méthode de Rietveld est nommé FullProf.

### II.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un appareil qui permet l'analyse morphologique et structurale par détection des électrons réémis par la surface d'un échantillon bombardé par un faisceau pointu d'électrons de grande énergie. L'obtention de l'image de la surface du matériau nécessite le balayage de manière uniforme et dans deux directions (x,y) de la surface d'un matériau (figure II.11). Il se compose essentiellement de cinq systèmes :

- **Le système d'illumination** : destiné à produire le faisceau d'électrons et à le condenser sur l'échantillon.
- **Le système d'informations** : il est représenté par l'échantillon qui, sous l'effet du faisceau électronique primaire, produit différents signaux sous forme d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, de photons et de rayons X.
- **Le système de détection** : son rôle est de collecter et d'amplifier le signal produit par l'interaction faisceau-échantillon.
- **Le système de visualisation** : il a pour but de reproduire correctement la topographie de l'échantillon en même temps que celui-ci est balayé par la sonde.
- **Le système de vide** : il est destiné à évacuer les particules gazeuses contenues dans la colonne du microscope.

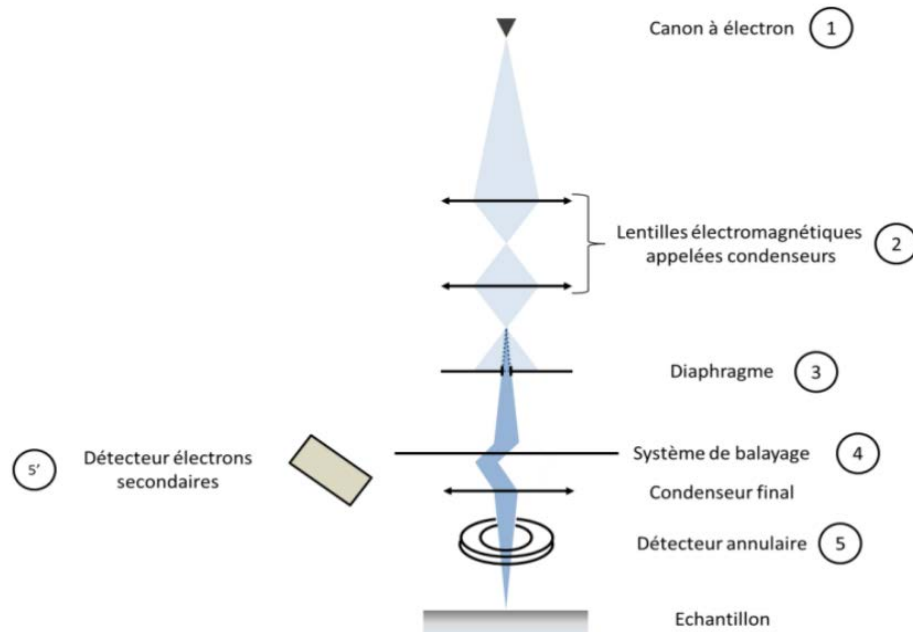


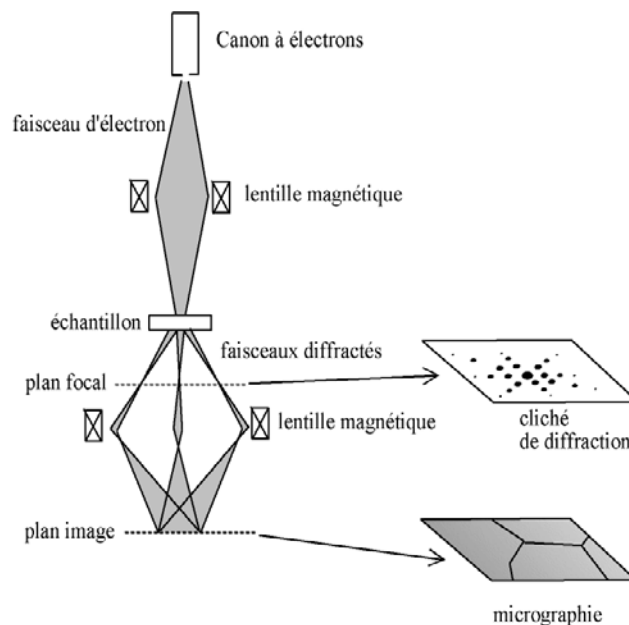
Figure II.11 : Schéma explicatif du MEB

Les applications de la MEB sont nombreuses et peut conduire à plusieurs caractéristiques des matériaux : texture microscopique de matériaux, étude de l'état de surface, étude de la corrosion et des réactions de surface, étude et contrôle de microcircuits électroniques, etc. On peut ajouter aussi que l'utilisation d'un détecteur des rayons X permet d'accéder à la composition de l'échantillon et la détermination de la concentration de chaque élément par la méthode EDS (Spectroscopie de Dispersion d'Energie).

### II.3.3. La microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de caractérisation qui permet l'observation directe des catalyseurs supportés à l'échelle nanométrique. Elle est utilisée pour évaluer la dispersion de la phase active dans le support, ainsi que la taille des particules observées, la distribution de taille de ces derniers est obtenue à partir des clichés obtenus, comme elle fournit des informations structurales (l'identification des différentes structures cristallines de la phase actives).

Le microscope électronique par transmission se compose en général d'une source d'électrons, des lentilles électromagnétiques et un écran fluorescent. La source fournit un faisceau d'électrons approprié. L'échantillon est traversé par ce faisceau d'électrons incident et doit donc être transparent aux électrons. Une lentille condenseur forme un faisceau parallèle qui "éclaire" l'échantillon. Une deuxième lentille objective forme dans son plan focal une image agrandie de l'échantillon. Une troisième lentille de projection agrandit une partie de cette image et la projette sur l'écran.



**Figure II.12:** Schéma de fonctionnement du microscope électronique en transmission

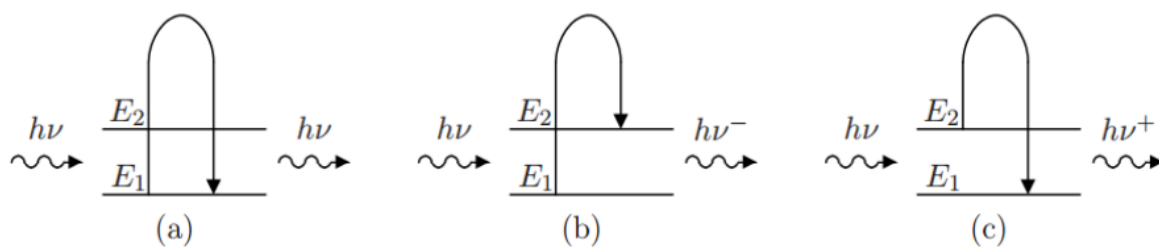
### II.3.4. La spectroscopie Raman

Tout a changé depuis la découverte et le développement des sources de lumière Laser, qui ont apporté une véritable révolution dans les techniques Raman en permettant la mise au point de spectromètres de plus en plus performants et d'une mise en œuvre aisée. Ces appareils permettent d'obtenir rapidement des spectres Raman de haute qualité à partir d'un volume très petit d'échantillons solides, liquides ou gazeux, même s'ils sont fortement colorés.

L'effet Raman a été découvert en 1928 par C.V. Raman (Prix Nobel de physique en 1930 aux côtés de K.S. Krishnan). Les applications de la Spectrométrie Raman-Laser couvrent des domaines très variés, de l'analyse chimique à la physique de l'état solide, et s'étendent aujourd'hui aux recherches en biochimie et en biologie. En outre, La technique Raman peut être utilisée pour déterminer la structure chimique en détectant les vibrations moléculaires de la fréquence caractéristique.

#### Principe de la diffusion Raman

La spectroscopie Raman exploite le principe d'une diffusion inélastique de la lumière dans un milieu et notamment en phase liquide un milieu illuminé est estimée à  $1/1000000000$  et soit 10000 fois moins fréquente que la diffusion élastique ou solide. On sait que la probabilité de diffusion inélastique d'un photon incident dans dite aussi diffusion de Rayleigh, lorsque l'énergie du photon diffusée égale celle du photon incident. En revanche et en cas de diffusion inélastique, on peut identifier une légère perte ou un léger gain d'énergie que désignent respectivement les effets Stokes et anti-Stokes, la figure II.13 montre les trois processus. Ces différences d'intensité dans la lumière diffusée définissent le spectre Raman lequel est caractéristique d'une molécule et indépendamment de la source énergétique excitatrice.



**Figure II.13** : (a) Diffusion de Rayleigh ; (b) Stokes ; (c) Anti-Stokes

Par ailleurs, les règles qui régissent l'état vibrationnel d'un milieu dans le spectre IR sont distinctes de celles d'un spectre Raman. La spectroscopie IR présuppose l'existence d'un moment dipolaire tandis que la diffusion par effet Raman est constamment associée à une variation de la polarisabilité de l'édifice moléculaire illuminé. De plus, on distingue deux

systèmes de diffusion Raman : (a) un système conventionnel qualifié de dispersif et (b) un système à transformée de Fourier. Dans le premier cas, la source excitatrice peut émettre depuis le spectre UV et jusqu'au proche IR (785 nm). Dans la seconde situation, l'émission n'intervient que dans le proche IR, entre 785 et 1064 nm, la figure II.14 illustre les différents composants d'un appareil Raman.

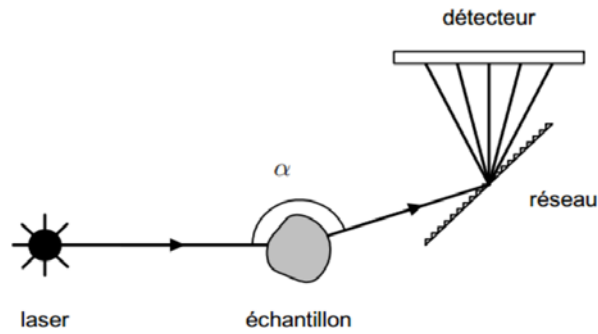
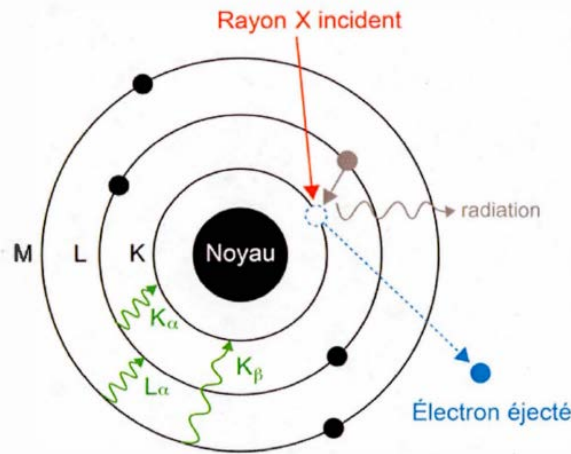


Figure II.14 : Dispositif du spectromètre Raman

### II.3.5. La spectroscopie à dispersion d'énergie (SDE).

La spectroscopie d'énergie dispersive est une technique d'analyse chimique élémentaire qui est basée sur l'interaction d'une source de rayons X avec l'échantillon. Le détecteur EDS est habituellement couplé avec un microscope électronique de type MEB ou MET. Pour stimuler l'émission caractéristique des atomes présents dans l'échantillon, un faisceau de rayons X à haute énergie est mis au focus sur l'échantillon à analyser. Au repos, les atomes sont à l'état fondamental (non excité) et les électrons sont distribués sur les niveaux discrets d'énergie (M, L, K) (Figure II.15). Lors du bombardement, les rayons X incidents peuvent exciter les électrons situés sur les niveaux internes de l'atome et forcer l'éjection d'un électron, créant un trou dans les couches internes. À ce moment, un électron d'un autre niveau plus haut en énergie change de positionnement pour combler le trou laissé sur le niveau inférieur. La différence en énergie entre ces deux niveaux est alors relâchée sous la forme d'une radiation (rayons X). Le nombre, ainsi que l'énergie des rayons X peuvent être mesurés à l'aide du spectromètre EDS et sont caractéristiques des atomes étudiés.



**Figure II.15:** Schéma représentant le principe de base de la spectroscopie d'énergie dispersive (EDS).

### II.3.6. Mesure de la surface spécifique par analyses BET

La mesure surface spécifique d'un corps correspond à sa surface totale par unité de masse ou de volume. La mesure de surface spécifique fait partie des caractérisations de base pour les particules nanostructurées. Généralement, une nanoparticule est d'autant plus réactive quand sa surface spécifique est élevée.

La méthode BET (Brunauer – Emmett – Teller) permet de mesurer la surface spécifique d'un échantillon et en particulier des nanomatériaux. Elle a été utilisée pour caractériser les matériaux envisagés pour supporter le platine. La dispersion homogène de nanoparticules sera plus aisée sur un support présentant une surface spécifique importante. La référence concernant les catalyseurs Pt/C est le carbone vulcan XC72 dont la surface spécifique est de l'ordre de  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette technique d'analyse repose sur l'adsorption, puis la désorption, d'une monocouche atomique de gaz à la surface de l'échantillon.

- **Principe**

La détermination de la surface spécifique est basée sur le principe d'adsorption de gaz à basse température, selon les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Son principe consiste à déterminer le volume de gaz adsorbé en une monocouche complète à la surface d'un échantillon, puis la surface de la monocouche, à une température de 77 K.

- **Fonction de brunauer, emmett et teller (BET) et la détermination de la surface spécifique.** L'équation des isothermes d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) qui traite Les données recueillies est la suivante :

$$\frac{1}{Q\left[\left(\frac{P_0}{P} - 1\right)\right]} = \frac{1}{c \cdot v_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m}$$

Où, P et P<sub>0</sub> sont la pression d'équilibre et de saturation des adsorbats à la température d'adsorption, Q est la quantité de gaz adsorbé (en unités de volume), et v<sub>m</sub> est la quantité de gaz adsorbé d'une monocouche, c'est la constante de BET. En fonction de P/P<sub>0</sub> selon l'équation précédente. Le graphe obtenu présente normalement un tracé linéaire sur l'intervalle de pressions relatives compris entre 0,05 et 0,3. Les données sont considérées comme acceptables si le coefficient de corrélation r de la régression linéaire n'est pas inférieur à 0,9975 (soit r<sup>2</sup> égal ou supérieur à 0,995). L'évaluation par analyse de régression linéaire de la pente de la droite obtenue pour trouver m à partir de la valeur de v<sub>m</sub> ainsi obtenue, on calcule la surface spécifique S, en m<sup>2</sup>/g, à l'aide de l'équation suivante

$$S = \frac{S_{\text{Total}}}{a}$$

Où, S totale : surface totale a : poids de l'échantillon solide. La zone de surface totale (S totale) et une surface spécifique (S) peut être calculée comme suit :

$$S_{\text{Total}} = \frac{N \cdot s \cdot v_m}{M}$$

Où, N : le nombre d'avogadro  
 s : section d'adsorption de croix  
 M : poids molécule d'adsorbat  
 S : surface spécifique  
 a : poids de l'échantillon solide.

- **Conditions expérimentales**

La surface spécifique des échantillons de graphite sous forme de tiges volumineuses a été mesurée par adsorption d'azote à l'aide d'un analyseur Micromeritics Tristar II 3020. Les échantillons ont été gazés pendant 12 h à 200 °C sous vide poussé (5.10<sup>-2</sup> Pa) avant les expériences d'adsorption-désorption.

### II.3.7. Caractérisation électrochimiques

L'électrochimie est l'étude des phénomènes et des transformations qui ont lieu à l'interface lorsque l'on met en contact deux milieux, l'un solide (métal, semi-conducteur...) et l'autre liquide (électrolyte). Le solide, qu'il soit métal ou semi-conducteur est caractérisé par des électrons relativement libres, l'électrolyte, lui, dispose d'ions moins mobiles. Lorsqu'ils sont en contact, ces deux milieux subissent des transformations à l'interface par rapport à leurs propriétés lorsqu'ils sont pris séparément. Ceci conduit à un équilibre thermodynamique.

#### II.3.7.1. Matériels

##### Potentiostat

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'une station de travail électrochimique SP300 de Biologic science instruments connectée à un système de cellule à trois électrodes dans des solutions 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou 1M NaOH comme électrolytes en utilisant Pt comme contre-électrode et Ag/AgCl comme électrode de référence. L'électrolyte n'a pas été purgé avec un gaz inerte, et a été stagnant pendant les expériences

##### Cellule à 3 électrodes

Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'une cellule en verre à trois électrodes (Figure II.16).

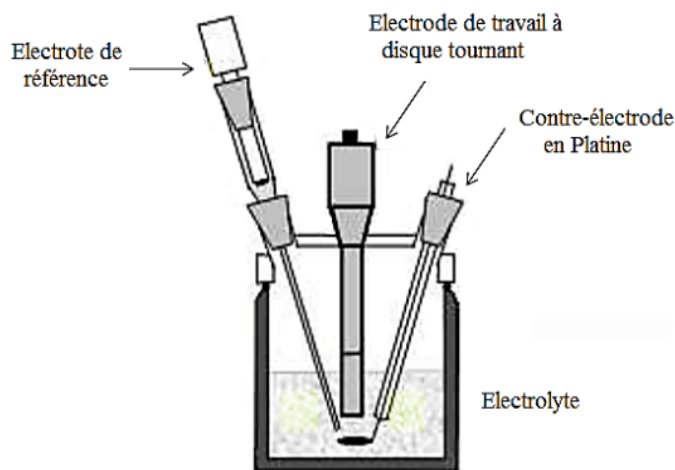


Figure II.16 : Cellule électrochimique à trois électrodes

En électrochimie, une électrode est un conducteur électrique qui est en contact avec une solution électrolytique ou un autre milieu conducteur dans lequel les réactions chimiques se produisent. Les électrodes sont utilisées pour mesurer des potentiels électrochimiques, mesurer des courants électriques et être utilisées comme catalyseurs pour des réactions électrochimiques spécifiques. Il existe deux types d'électrodes en électrochimie : les électrodes dites "d'observation" qui permettent de mesurer des potentiels, et les électrodes dites "de travail" qui sont utilisées pour initier des réactions électrochimiques. Les exemples courants d'électrodes en électrochimie sont les électrodes à saturation d'hydrogène (SHE), les électrodes de référence Ag/AgCl et les électrodes en platine.

- **Electrode de travail** : est un dispositif utilisé pour effectuer des mesures électrochimiques. Elle est souvent utilisée en combinaison avec une électrode de référence pour mesurer le potentiel électrique d'un système électrochimique, peut être fabriquée à partir de différents matériaux en fonction de l'application, tels que le platine, l'or, l'argent ou le carbone. Elle est également utilisée pour délivrer ou récupérer des électrons dans le cadre de réactions électrochimiques.
- **Electrode de référence** : est une électrode électrochimique utilisée dans une cellule électrochimique pour mesurer une différence de potentiel électrique entre deux autres électrodes. Dans un potentiostat, l'électrode de référence est utilisée comme référence de potentiel pour mesurer le potentiel électrique de l'électrode de travail. Elle est généralement constituée d'une électrode de métal inactif comme l'argent / Chlorure d'argent (Ag/AgCl) ou le Calomel saturé (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) par exemple, et peut être remplie d'une solution électrolytique pour maintenir une constante potentiel électrique

L'électrode de référence utilisée est une ERH (Electrode Réversible à Hydrogène) qui met en jeu le couple H<sup>+</sup> /H<sub>2</sub> et dont le potentiel dépend du pH du milieu :

$$E_{H^+/H_2} = -0,059 \text{ pH}$$

- **La contre-électrode** : est un terme utilisé en électrochimie pour désigner l'électrode avec laquelle une électrode particulière est couplée dans un système électrochimique. En d'autres termes, la contre-électrode est l'électrode opposée à celle où se déroule la réaction électrochimique

### Electrolyte

Les électrolytes sont des substances conductrices en raison de la présence d'ions mobiles. Il existe des électrolytes liquides et solides.

Les électrolytes liquides peuvent être des sels fondus constitués uniquement d'ions ou des solutions ioniques dans lesquelles les sels sont dissous dans des solvants polaires tels que l'eau. Les électrolytes solides sont des cristaux ou des polymères dans lesquels certains ions peuvent se déplacer, tels que ceux utilisés dans les membranes échangeuses d'ions

Une solution électrolytique est une solution contenant des ions. Il conduit le courant électrique et est électriquement neutre

Une solution aqueuse d'électrolyte est obtenue en dissolvant une substance appelée "soluté" dans l'eau ; une solution d'électrolyte organique est une solution conductrice contenant des molécules de carbone et différents minéraux

### II.3.7.2. Méthodes d'analyse

#### ➤ La voltamétrie cyclique :

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif. A l'aide du montage à trois électrodes et d'un programme "Corr", les caractéristiques sont simplement obtenues en enregistrant sur une table (X, Y), le courant (voie Y) qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode en fonction de la polarisation V (voie X) imposée à l'électrode de travail par rapport à la référence. Les courbes  $I = f(V)$  sont donc déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence, un courant stationnaire s'établit après un certain temps et il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode. Le pilote délivre une tension qui varie comme des balayages aller-retour afin d'observer l'évolution de cette caractéristique.

#### ➤ Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est un outil très intéressant pour découpler les mécanismes mettant en jeu un transfert de charge à l'interface solide liquide. La SIE consiste à appliquer à différentes fréquences une variation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude (i.e. quelques mV) autour d'un potentiel fixe (la SIE galvanostatique existe aussi mais n'est pas considérée ici). Le spectre de réponse en impédance (Z) en fonction de la fréquence appliquée peut être représenté sous la forme d'un diagramme de Nyquist qui

exprime l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance ( $\text{Re}(Z)$  vs.  $-\text{Im}(Z)$ ). Des diagrammes de Bode sont également utilisés et représentent le déphasage ( $\varphi$ ) ou module d'impédance ( $|Z|$ ) en fonction de la fréquence ( $f$  ou  $\text{Log}(f)$ ).

Les données d'impédance sont interprétées en les modélisant à partir de circuits équivalents constitués de composants électriques idéaux (résistances, condensateurs, inductances, ...). Les mécanismes d'interface solide-liquide sont en effet assimilables à ces composants d'un point de vue électrique. Par exemple, un courant parcourant l'électrolyte est caractérisé par la résistance à la propagation des ions. Une interface avec séparation de charges ou un film passif isolant présentent un comportement capacitif. Tout l'enjeu de l'analyse des mesures d'impédance repose donc sur le choix d'un modèle électrique équivalent adapté au problème étudié. Cette tâche est souvent compliquée par la présence de plusieurs mécanismes dont les constantes de temps sont proches.

### **II.3.8. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)**

#### **Principe de la HPLC**

Les composés à séparer (solutés) sont mis en solution d'abord, puis elle sera introduite dans la phase mobile liquide (éluant). Grâce à la répartition sélective des solutés entre la phase mobile et la phase stationnaire, chaque soluté est donc soumis à une force de rétention exercée par la phase stationnaire, et une force de mobilité due à la phase mobile. Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique.

La phase mobile, poussée par une pompe sous forte pression, parcourt le système chromatographique. Le mélange à analyser est injecté puis transporté à travers le système chromatographique. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En sortie de colonne, grâce à un détecteur approprié, les différents solutés sont représentés par des pics. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme.

Le mécanisme de la séparation chromatographique s'explique par les différences de répartition des molécules des composés d'un mélange entre deux phases non-miscibles : l'une mobile et l'autre stationnaire. Ce principe est traduit par le schéma suivant

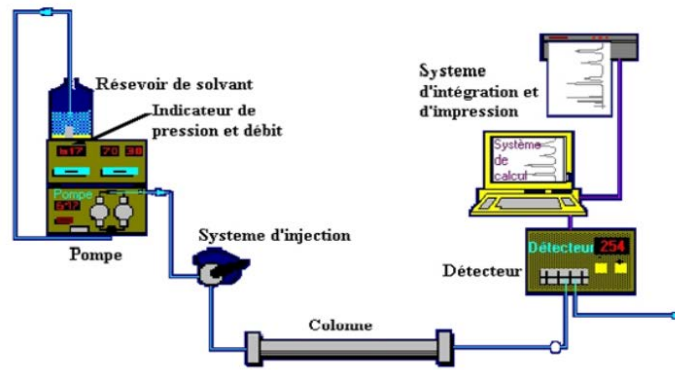


Figure II.17: Principe de fonctionnement d'une chaîne HPLC

### Appareillage

Les différentes composantes d'une chaîne HPLC sont présentées sur le schéma suivant (figure II.18). Tous les organes du système sont liés à un micro-ordinateur qui pilote tous les processus.

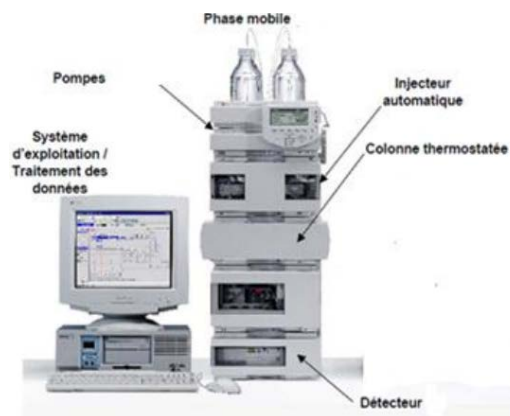


Figure II.18 : Les organes d'une chaîne HPLC

L'appareillage se compose d'un réservoir contenant la phase mobile, d'un système de pompage, d'un injecteur, d'une colonne chromatographique (éventuellement thermostatée), d'un détecteur et d'un système d'acquisition des données (avec un logiciel pour traiter les signaux).

- a. Le réservoir de la phase mobile
- b. La pompe
- c. L'injecteur
- d. La colonne
- e. Le détecteur
- f. L'enregistreur

#### **II.4. Conclusion**

Ce chapitre a permis de présenter en premier lieu, la méthode de synthèse des NPs de cuivre par chimie verte utilisée dans notre travail avec des tailles et des formes bien contrôlées qui restent toujours un défi majeur. Dans ce contexte, nous cherchons à développer de nouvelles stratégies de synthèse simples, reproductibles en utilisant le minimum possible de réactifs chimiques non toxiques, afin de limiter les sous-produits de réactions et/ou ions résiduels qui risqueraient d'inhiber les propriétés intrinsèques du matériau final. Pour un meilleur développement de l'environnement, il est primordial d'exploiter les ressources naturelles pour la production de nanoparticules afin de minimiser l'utilisation des réactifs toxiques. Nous présentons dans ce travail une méthode de synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre en utilisant l'extrait des feuilles d'olivier. En second lieu, les techniques de caractérisations spécifiques mises en œuvre pour déterminer les propriétés de ces nanostructures et confirmer leurs fonctionnalités.

## **Références Bibliographiques chapitre II**

- [01] Letchumanan, D., et al., Plant-based biosynthesis of copper/copper oxide nanoparticles: An update on their applications in biomedicine, mechanisms, and toxicity. *Biomolecules*, 2021. **11**(4): p. 564.
- [02] Swihart, M.T., Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current opinion in colloid & interface science*, 2003. **8**(1): p. 127-133.
- [03] Crisan, M.C., M. Teodora, and M. Lucian, Copper nanoparticles: Synthesis and characterization, physiology, toxicity and antimicrobial applications. *Applied Sciences*, 2021. **12**(1): p. 141.
- [04] Amendola, V. and M. Meneghetti, What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. **15**(9) : p. 3027-3046.
- [05] Akintelu, S.A., et al., Green synthesis of copper oxide nanoparticles for biomedical application and environmental remediation. *Heliyon*, 2020. **6**(7) : p. e04508.
- [06] Shukla, A.K. and S. Iravani, Green synthesis and spectroscopic characterization of nanoparticles, in *Nanoscience in Food and Agriculture 1*. 2016, Springer. p. 65-99.
- [07] Iravani, S., Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 2011.13(10) : p. 2638-2650.
- [08] Wang, Y., et al., Green synthesis of nanoparticles for the remediation of contaminated waters and soils: Constituents, synthesizing methods, and influencing factors. *Journal of Cleaner Production*, 2019. 226 : p. 540-549.
- [09] Varghese, R.J., N. Zikalala, and O.S. Oluwafemi, Green synthesis protocol on metal oxidenanoparticles using plant extracts, in *Colloidal metal oxide nanoparticles*. 2020, Elsevier. p. 67-82.
- [10] Yahia, Y., et al., Bioactive compounds, antioxidant and antimicrobial activities of extracts from different plant parts of two *Ziziphus* Mill. species. *PloS one*, 2020. **15**(5) : p. e0232599.
- [11] Kumar, H., et al., Flower-based green synthesis of metallic nanoparticles: Applications beyond fragrance. *Nanomaterials*, 2020. **10**(4) : p. 766.
- [12] Sarkar, J., et al., Green synthesized copper oxide nanoparticles ameliorate defence and antioxidant enzymes in *Lens culinaris*. *Nanomaterials*, 2020. **10**(2): p. 312.
- [13] Srikar, S.K., et al., Green synthesis of silver nanoparticles: a review. *Green and Sustainable Chemistry*, 2016. **6**(1) : p. 34-56.
- [14] Si, S. and T.K. Mandal, Tryptophan-based peptides to synthesize gold and silver nanoparticles: a mechanistic and kinetic study. *Chemistry–A European Journal*, 2007. **13**(11) : p. 3160-3168.
- [15] Jose R. Peralta-Videoa et all *Nanotechnol. Environ. Eng.* 1: 4, 2016.
- [16] P. Raveendran, Fu J., S.L. Wallen // *Am. Chem. Soc. V. 125. № 46. P. 13940– 13941. 2003.*
- [17] R. L. Willett, K.W. Baldwin, K.W. West, L.N. Pfeiffer // *Proc. Natl. Acad. Sci. V. 102. № 22. P. 7817–7822. 2005.*
- [18] Amandine Andrieux Ledier, “Elaboration de nanoparticules d’argent par réduction de sels métallo-organiques, contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques“, thèse de doctorat de l’Université Paris IV, Pierre et Marie Curie, 164, 2012

- [19] A. Baghizadeh, S. Ranjbar, V. Kumar Gupta, M. Asif, S. Pourseyedi, M. J. Karimi, R. Mohammad inejad, « Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Calendula officinalis* in liquid phase », *Journal of Molecular Liquids* 207, 159– 163. 2015
- [20] Bayram, M., Topuz, S., Kaya, C., 2020. Antioxidant, Antimicrobial Activity of Olive Leaf Extract and Oleuropein, Their Possibilities Usage in Foods. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*. 8: 337-347.
- [21] Breton, C., Médail, F., Pinatel, C., Bervillé, A., 2006. De l'olivier à l'oléastre : origine et domestication de l'*Olea europaea* L. dans le Bassin méditerranéen. *Cahiers Agricultures*. 15: 329-336 (321).
- [22] Aouidi, F., 2012. Antimicrobial Activity of Olive (*Olea europaea* L. Cv. Cobrançosa) Leaves. *Molécules, Etude de la valorisation des feuilles d'Olivier Olea Europaea dans L'industrie Agro-Al*. Thèse de doctorat. Université du Carthage. 213 pages.
- [23] Sawadogo-Lingani, H., 2010. La fermentation lactique dans le procédé traditionnel de fabrication de la bière de sorgho (dolo, pito): caractérisation des bactéries lactiques pour la sélection de cultures starter. Thèse de doctorat d'Etat. Université de Ouagadougou. 244 pages.
- [24] Hadjou, L., Lamani, O., Cheriet, F. 2013. Labellisation des huiles d'olive algériennes : contraintes et opportunités du processus ? *New Medit*.12(2) : 35-46.
- [25] Brahmi, F., Mechri, B., Dabbou, S., Dhibi, M., Hammami, M., 2012. The efficacy of phenolics compounds with different polarities as antioxidants from olive leaves depending on seasonal variations. *Industrial Crops and Products*.38 : 146-152.
- [26] Nefzaoui, A., 1991. Valorisation des sous-produits de l'olivier. *Options Méditerranéennes*. 16 : 101-108.
- [27] Özcan, M. M., & Matthäus, B., 2017. A review: benefit and bioactive properties of olive (*Olea europaea* L.) leaves. *European Food Research and Technology*. 243(1) : 89-99.
- [28] Vermerris, W., Nicholson, R., 2007. *Phenolic compound biochemistry*, Springer Science. Ed. Business Media. 75 pages.
- [29] Amel, B.-D., Nawel, B., Khelifa, B., Mohammed, G., Manon, J., Salima, K.-G., Jean Luc, C., 2016. Characterization of a purified thermostable xylanase from *Caldicoprobacter algeriensis* sp. Nov. strain TH7C1T. *Carbohydrate research* .419 :60-68.
- [30] Boudhioua, N., Slimen, I.B., Bahloul, N., Kechaou, N., 2008. Etude du séchage par infrarouge de feuilles d'olivier d'origine tunisienne. *Revue des Energies Renouvelables SMSTS'Alger*. 111-116.
- [31] Mylonaki, S., Kiassos, E., Makris, D.P., Kefalas, P., 2008. Optimisation of the extraction of olive (*Olea europaea*) leaf phenolics using water/ethanol-based solvent systems and response surface methodology. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 392, 977.
- [32] Boussadia, D., Djenoune, S., 2017. Evaluation de l'activité antibactérienne des extraits bruts des feuilles de l'olivier de Laperrine (*Olea europaea laperrinei*) et de l'oléastre

(*Olea europaea sylvestris*) sur cinq souches bactérienne et l'étude de l'association extrait brut-antibiotique. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri. 86 pages.

- [33] Fegeros, K., Zervas, G., Apsokardos, F., Vastardis, J., Apostolaki, E., 1995. Nutritive evaluation of ammonia treated olive tree leaves for lactating sheep. *Small Ruminant Research*. 17(1) : 9-15.
- [34] Keskin, D., Ceyhan, N., Uğur, A., Dbeys, A. D., 2012. Antimicrobial activity and chemical constitutions of West Anatolian olive (*Olea europaea* L.) leaves. *Journal of Food, Agriculture., Environnements*.10(2) : 99-102.

# Chapitre III : Résultats et Discussions

## III.1. Introduction :

Les composés de cuivre à l'échelle nanométrique suscitent l'intérêt des chercheurs pour de nombreuses applications. La synthèse de composés de cuivre à l'échelle nanométrique fait l'objet de recherches actives depuis plusieurs décennies en raison de leur faible coût et de leurs nouvelles propriétés physiques et chimiques. Par conséquent, le développement de nanoparticules de composés de cuivre a été intensivement poursuivi.

Les nanomatériaux d'oxyde de cuivre ont été largement exploités pour de nombreuses applications, comme matériaux de stockage d'hydrogène [1], matériaux photoélectrochimiques, capteurs gaz [2] et catalyseurs hétérogènes [3].

Le cuivre est un élément abondant dans la terre et existe sous deux différentes phases semi-conductrices d'oxyde métallique de type p : oxyde cuivrique ( $\text{CuO}$ ) et oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) avec des bandes interdites situées dans la région visible (1,4 et 2,1 eV, respectivement). Les deux phases présentent des propriétés physiques et chimiques excellentes. Le développement d'électrocatalyseurs très efficaces, peu coûteux et stables pour la décomposition globale de l'eau est hautement souhaitable pour le stockage des sources d'énergie solaire et éolienne intermittentes [04].

La décomposition électrochimique et photoélectrochimique (PEC) de l'eau est une approche prometteuse pour la production d'énergie propre, qui intègre la collecte de l'énergie solaire et l'électrolyse de l'eau dans un seul dispositif, stockant efficacement l'énergie solaire dans la liaison chimique de la molécule d'hydrogène [05].

La photocathode à base de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est considérée comme l'un des matériaux de photocathode les plus prometteurs en ce qui concerne le coût, l'abondance, l'absorption de la lumière et la position de la bande d'énergie pour le craquage de l'eau sous la lumière du soleil [06]. L'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), un semi-conducteur naturel de type p, présente plusieurs caractéristiques favorables : bande interdite directe étroite de 2,0 eV, position appropriée de la bande de conduction, 0,7 V de plus que le potentiel d'évolution de l'hydrogène et éléments constitutifs abondants sur terre, ce qui permet de fabriquer des dispositifs peu coûteux [07]. Cependant, contrairement au  $\text{CuO}$ , sa corrosion et son faible photocourant sont les principaux

inconvenients pour l'implémenter comme photocathode dans la décomposition de l'eau PEC [08].

CuO est plus stable mais son application dans la décomposition de l'eau PEC est limitée en raison de sa bande interdite relativement faible. Néanmoins, les deux oxydes et leur combinaison peuvent être, avantageusement, utilisés dans le craquage électrochimique de l'eau car la coordination d'environnement autour des cations Cu peut être adapté pour le phénomène l'adsorption-désorption de nombreuses espèces. Fait intéressant, il semble clair d'après la littérature que le cuivre et les oxydes de cuivre peuvent activer et cliver l'eau à l'interface cuivre-eau, entraînant la formation d'hydrogène adsorbé atomiquement, qui forme de l'hydrogène moléculaire qui peut subir une désorption [09].

Il a été constaté que les hétérostructures de CuO peuvent être utilisé pour une séparation de l'eau efficace et rentable [10]. Donc ces matériaux méritent d'être étudiés pour être efficaces dans le processus de décomposition de l'eau rentable. Métaux précieux tels que les catalyseurs à base d'Ir et de Pt ont été identifiés comme catalyseurs à réaction de dégagement d'oxygène (OER) la plus active et réaction d'évolution l'hydrogène de (HER) la plus active aussi, mais leur rareté et leur niveau élevé et leur coût limite leurs applications pratiques [11].

Par conséquent, des matériaux plus stables et efficaces doivent être développés par l'ingénierie des matériaux tels que la nanostructuration, le revêtement et la combinaison de matériaux.

Le graphite est un bon conducteur électrique avec une conductivité électrique de l'ordre de  $10^4$  S/m à température ambiante [12]. Dans la pratique, tous les matériaux en graphite présentent certains défauts, et les différents types de matériaux présentent différents types de défauts. Les défauts donnent lieu à une variété d'applications pratiques spéciales, telles que l'amélioration de la résistance mécanique, la conductivité électrique, la capacité de stockage d'énergie pour les applications de batteries, pour ne citer que quelques exemples [13]. L'oxyde de graphite (OG) est un matériau carboné stratifié riche en oxygène. L'oxyde de graphite (OG) est un isolant, mais l'oxyde de graphite réduit (OGR) est un bon conducteur avec une conductivité de 4 à 6 ordres supérieure à celle de l'oxyde de graphite (OG) en raison de la restauration des réseaux de carbone  $sp^2$  [14]. Par conséquent, l'oxyde de graphite réduit (OGR) pourrait être avantageusement utilisé comme support de catalyseurs électroniques ou de photoélectrocatalyseurs dans les applications de décomposition de l'eau ou d'électrolyse.

Les méthodes chimiques humides pour la préparation des nanoparticules, bien que particulièrement avantageuses, utilisent des produits chimiques qui sont, généralement, coûteux et toxiques. C'est pourquoi, ces dernières années, on a exploré la possibilité de remplacer les agents chimiques par des produits naturels. Les feuilles de thé vert, et d'autres feuilles vertes diverses qui sont plutôt riches en composés polyphénoliques, ont été largement utilisées, conduisant à une morphologie fortement agglomérée avec un stabilisateur externe [15].

La synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre par des plantes comme *Aloe barbadensis* Miller [16], le soja [17], *Carica Papaya* [18] et l'algue brune (*Bifurcaria bifurcata*) [19] ont été rapportées. Les feuilles d'olivier (*Olea europaea*) contiennent de nombreux composés potentiellement bioactifs qui peuvent avoir des antioxydants comme l'oleuropéine et l'hydroxytyrosol.

Une partie de ce travail rapporte la synthèse verte de nanoparticules de Cu, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> et CuO, en utilisant l'extrait de feuilles d'olivier (EFO) qui contient une gamme de polyphénols pouvant agir à la fois comme agent réducteur et de coiffage [20]. Les nanoparticules de cuivre et de composés de cuivre ont été synthétisées par la réduction de l'acétate de cuivre [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] par l'extrait de feuilles d'olivier (EFO). En outre, nous présentons ici un exemple d'électrodes de tige de carbone comme support de collecte de charge efficace pour l'électrolyse de l'eau en déposant CuO sur du graphite défectueux (GD), entraînant une décoration uniforme et stable. Cette combinaison a pour résultat une grande amélioration de la REH (Réaction d'évolution de l'hydrogène) à un potentiel relativement bas en plus d'une stabilité remarquable.

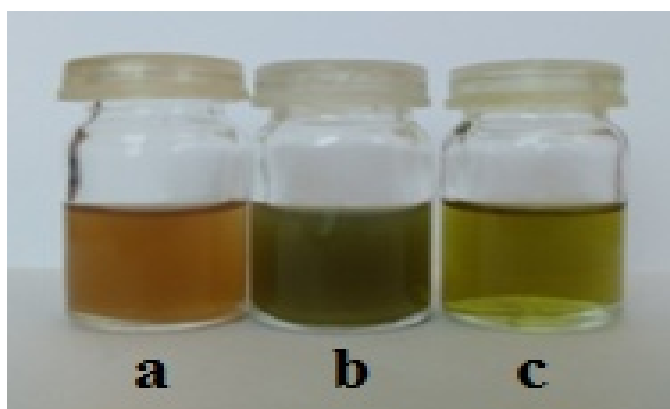
### **III.2. Matériels et méthodes**

#### **III.2.1. Préparation de l'extrait de feuille d'olive (EFO)**

10 g de feuilles d'olivier fraîches ont été lavées pour éliminer les impuretés et séchées, puis chauffées à 70°C dans 1 litre d'eau désionisée. D'autre part une quantité de 2,5 g dans 125 ml de méthanol a été également chauffée à la même température jusqu'à ce que la couleur de la solution passe à une couleur jaune clair ou vert foncé, respectivement. Ensuite, la solution extraite a été refroidie à l'air et filtrée.

### III.2.2. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre

20 ml d'extrait de feuilles d'olivier (EFO) préparé avec de l'eau ultra pure (EFOE) ou avec du méthanol (EFOM) ont été ajoutés à 20 ml de solution d'acétate de cuivre (AC) 0.1, 0.06, 0.03 M, le mélange de chaque concentration a été transféré sur un support recouvert de papier Al et laissé sous agitation magnétique à des températures dans la gamme 50-90 °C sur une plaque chauffante pendant 2h. À la fin de la réaction, le mélange d'extrait de feuilles d'olivier (EFO) avec l'eau est passé du vert clair au vert foncé. Après 4 heures de repos, des précipités brun jaune ont été obtenus et la couleur de la solution est redevenue vert clair. La solution verte clair a ensuite été éliminée et le résidu est lavé par dilution avec de l'eau ultra pure, par ultrason et suivi d'une précipitation ultérieure. Le processus a été répété jusqu'à ce qu'une suspension colloïdale jaune foncé soit obtenue (Fig.III.1a). Le même processus est suivi pour le mélange d'extrait de feuilles d'olivier (EFO) avec du méthanol (EFOM). Cependant, les couleurs obtenues de la solution sont vertes foncé (Fig.III.1b) au lieu de la couleur vert jaune de l'EFOM pur (Fig.III.1c). Pour la caractérisation, les solutions finales ont été séchées à différentes températures entre 60 et 300 °C sur des substrats en Si, Al et graphite.



**Figure III.1** : Solution d'oxyde de cuivre à partir de AC 0.06M, préparée à 70 °C pendant 2h avec (a) EEFO, (b) EFOM, (c) EFOM pur préparé à 70 °C pendant 2h sans AC.

### III.2.3. Préparation des substrats de carbone

Des tiges de graphite commerciales de forme cylindrique (ou rectangulaire) ayant des diamètres allant de 6 à 7 mm ont été utilisées. Un échantillon (CND) provient de Conradty Carbon Noris D, Nürnberg - Allemagne (utilisé pour les lampes flash de tension variable). Le second est un graphite de qualité nucléaire (GN) fabriqué par Carbone Lorraine, France. Ces tiges sont généralement fabriquées par frittage de poudre de carbone avec ajout de liants

céramiques (argile) ou organiques (brai et asphalte étendu au soufre, par exemple). Pour la décoration avec des nanoparticules de CuO et les mesures électrochimiques, les tiges de graphite ont été utilisées telles quelles ou polies avec du papier abrasif en pièces rectangulaires (0,5 cm × 3 cm). Les échantillons ont ensuite été recuits à 400 °C pendant 1 heure dans un creuset en alumine recouvert de fibres d'alumine (afin d'éviter une oxydation et une décomposition importantes du carbone) et nommés ACND et ANG (A, pour recuit). Ensuite, les matériaux en carbone ont été plongés plusieurs fois dans les solutions d'oxyde de cuivre préparées avec l'extrait de feuilles d'olivier (EFO) et AC et séchées à 250 °C pendant 1h.

### III.3. Techniques de caractérisation

La spectroscopie Raman a été réalisée sur le spectromètre Raman Horiba Lab RAM HR Evolution avec une longueur d'onde laser de 473 nm. Les caractéristiques cristallographiques des matériaux ont été réalisées par analyse DRX (diffractomètre à rayons X EMPYREAN PANalytical) avec rayonnements Cu K $\alpha$ . Afin de différencier la morphologie des échantillons, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-7100F couplé à un analyseur de spectroscopie à dispersion d'énergie (SDE). La microscopie électronique à transmission (MET) de l'échantillon de graphite défectueux a été réalisée à l'aide d'un JEOL (JEM-F200) à une tension de fonctionnement de 200 kV. La surface spécifique des échantillons de graphite sous forme de tiges volumineuses a été mesurée par adsorption d'azote à l'aide d'un analyseur Micromeritics Tristar II 3020. Les échantillons ont été gazés pendant 12 h à 200 °C sous vide poussé ( $5 \cdot 10^{-2}$  Pa) avant les expériences de sorption-désorption.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'une station de travail électrochimique SP300 de Biologic science instruments connectée à un système de cellule à trois électrodes dans des solutions de 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou 1M NaOH comme électrolytes en utilisant Pt comme contre-électrode et Ag/AgCl comme électrode de référence.

L'électrolyte n'a pas été purgé avec un gaz inerte, et a été stagnant pendant les expériences. Les échantillons (électrode de travail) ont été balayés à 10 mV/s entre -1,2 et 0,8 V par rapport à Ag/AgCl, la surface totale immergée dans l'électrolyte étant égale à 1 cm<sup>2</sup>. Les mesures ont été référencées lorsque cela était possible par rapport à l'électrode réversible à hydrogène (ERH) selon l'équation suivante :

$$E_{(ERH)} = E_{(Ag/AgCl)} + 0.197 + 0.059 \text{ pH} \quad (\text{III.1})$$

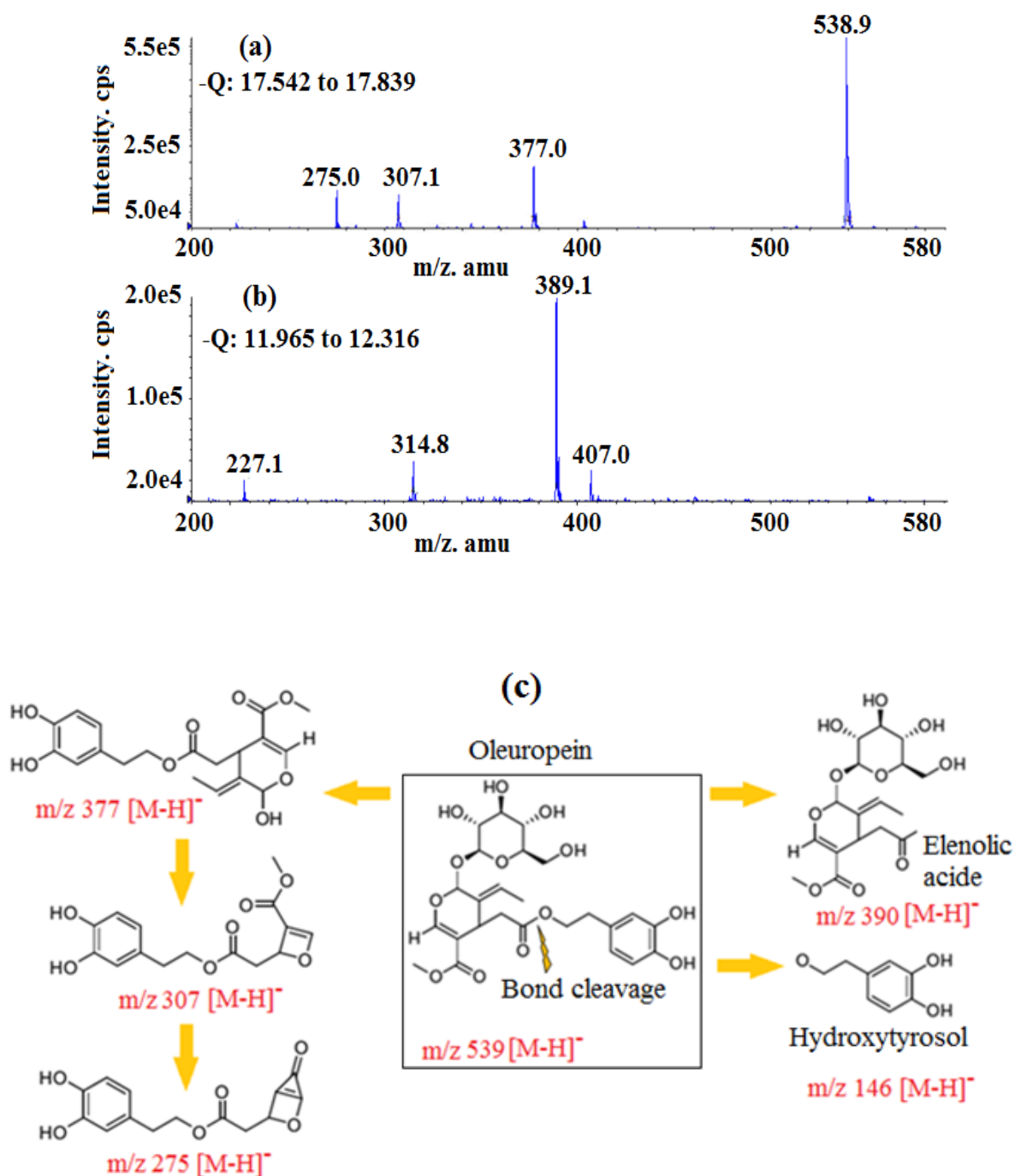
Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées à l'aide du logiciel  $Z_{Plot}/Z_{View}$  au potentiel de circuit ouvert avec une amplitude d'onde sinusoïdale de 10 mV et une gamme de fréquence de 3MHz à 100 mHz.

### III.4. Résultats et discussion

#### III.4.1. Caractérisation des composés du cuivre

L'extrait aqueux de feuilles d'olivier (FO) contient une variété de molécules qui pourraient être utilisées efficacement comme agents chélateurs et réducteurs dans la synthèse verte de nanoparticules de composé de cuivre. L'extrait aqueux de feuille d'olivier contient des composés polyphénoliques au potentiel antioxydant. Parmi ces composés phénoliques, les principaux constituants de l'extrait de feuille sont l'oleuropéine ( $C_{25}H_{32}O_{13}$ ) et l'hydroxytyrosol (3,4dihydroxyphényléthanol) [21].

Le composé le plus abondant dans (FO) est l'oleuropéine ( $C_{25}H_{32}O_{13}$ , Mw 540), suivi de l'hydroxytyrosol, des flavones-7-glucosides de la lutéoline, de l'apigénine et du verbascoside [22]. L'oleuropéine est facilement hydrolysée en hydroxytyrosol et en acide élénolique (Fig.III. 2c). Les autres polyphénols présents comprennent le tyrosol, l'oleuropéine aglycone et l'acide gallique [23]. Ainsi, lors de l'ajout d'acétate de cuivre (AC), les composés biologiquement actifs de l'extrait végétal peuvent agir comme agents réducteurs pour le processus de nanofabrication. L'oleuropéine se décompose en fragments hautement polarisables et réactifs (hydroxytyrosol) tels que trouvés par analyse HPLC. Ces fragments peuvent participer au mécanisme redox dans la formation des nanoparticules de composés de cuivre à côté de celles moins polarisables telles que l'acide élénolique. L'analyse ESI-TOF-MS de l'oleuropéine et de ses principaux fragments est présentée dans la Fig. III.2 où les principales molécules réactives sont détectées à 539, 377, 307, 275 m/z (Fig. III.2a) et 390 (Fig. III.2b). Ces fragmentations peuvent être représentées sur la Fig. III. 2c [24].

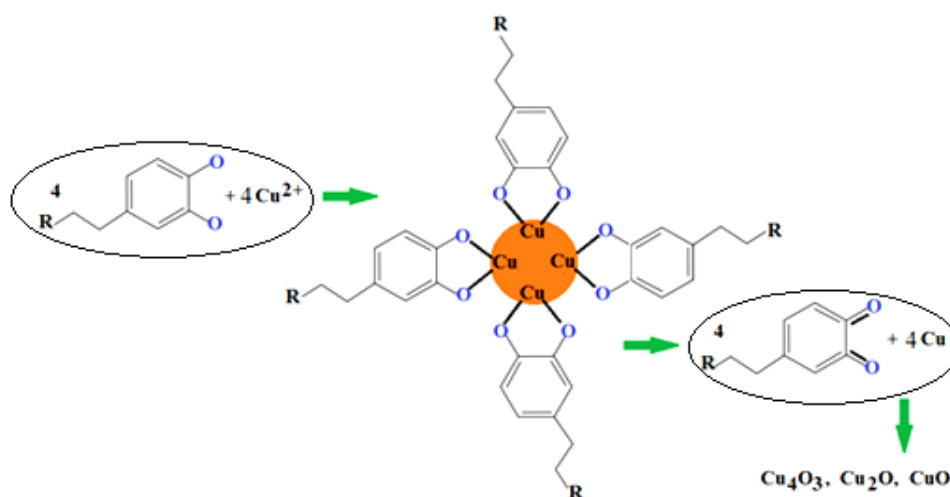


**Figure III.2 :** Analyse ESI-TOF-MS de l'oleuropéine et de ses principaux fragments (a) et (b) en combinaison avec l'hydrolyse de l'oleuropéine (c). L'hydrolyse peut donner lieu à des fragments hautement polarisables (Hydroxytyrosol) et moins polarisables (Acide Elénolique) comme le montre la figure de droite, ainsi qu'à d'autres fragments actifs à gauche.

Basé sur ces résultats, on peut supposer que quatre ions de cuivre peuvent facilement se lier à quatre groupes hydroxyle qui sont disposés par paires en position ortho sur les cycles

3,4-dihydroxyphényle, appartenant à deux molécules différentes de glycoside et d'aglycone de la molécule oleuropéine (Figure III.3) ou à leurs fragments.

Ceci est confirmé par la prédiction de modélisation moléculaire. En outre, les cycles 3,4-dihydroxyphényle appartenant à différentes molécules d'oleuropéine peuvent établir une interaction d'empilement qui stabilise fermement le complexe [25], comme le montre la figure III.3.

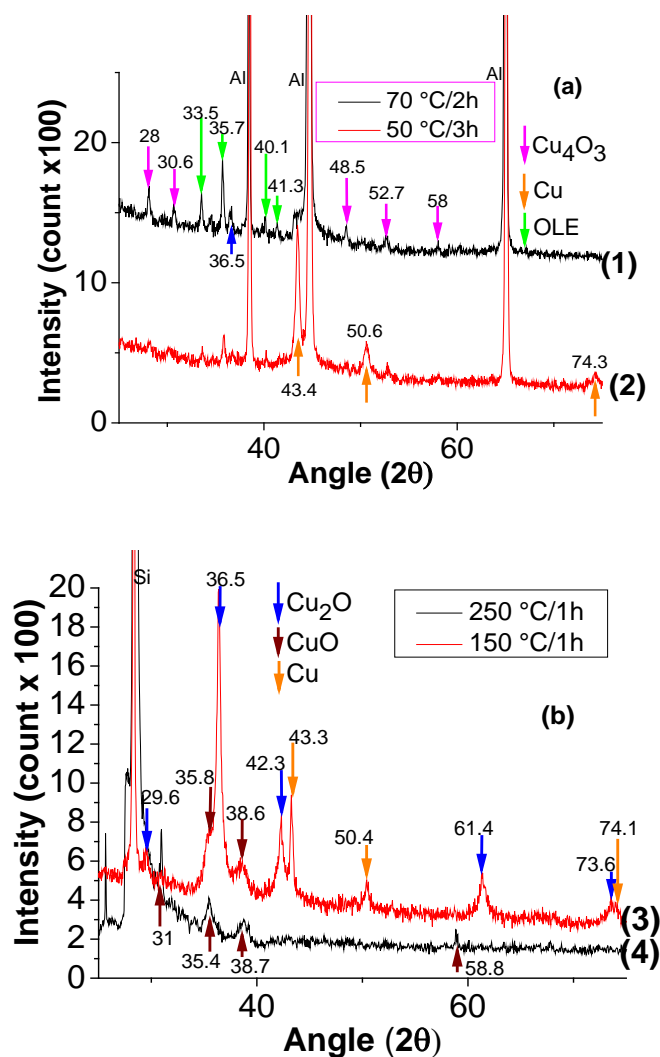


**Figure III.3** : Mécanisme de réduction des ions Cu en nanoparticules métalliques par EFO. Quatre glycosides et aglycones de la molécule oleuropéine ou leurs fragments coordonnent un ion cuivre qui, par chauffage, peut conduire à la formation de Cu, puis de nanoparticules de Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O et CuO en fonction de la température et de la concentration

#### III.4.2. DRX des composés de cuivre

Les diagrammes DRX sont présentés dans la Figure III.4 et sont indexés en Cu, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS. 36-1451), Cu<sub>2</sub>O et CuO. La Figure III.4a montre clairement que le cuivre métallique, caractérisé par les réflexions à 43,3, 50,4 et 74,1° (modèle 2, flèches orange), ne peut être obtenu comme phase principale que lorsque la préparation est effectuée à 50 °C au lieu de 70 °C avec un séchage à 100 °C. Cependant, lorsque la préparation est effectuée à 50 °C, la phase principale est le cuivre. Cependant, lorsque la préparation est effectuée à 70 °C, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> peut être trouvé avec une phase non identifiée qui peut être un complexe d'OLE et de Cu ou d'acétylacétonate.

Les positions de pic (indiquées par des flèches bleues) avec des valeurs  $2\theta$  de 29.6, 36.5, 42.3, 61.4 et 73.6° dans la Figure III.4b (modèle 3) sont indexées comme des plans (110), (111), (200), (220) et (311) qui sont en bon accord avec ceux de la poudre de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenue à partir du Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS file no. 05-0667), indiquant la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  comme phase cubique cristalline majeure avec Cu dans les échantillons séchés à température intermédiaire (150°C). Les pics à 35,4, 38,7, 58,7 dans la Figure III.4b (spectre 4) peuvent être assignés aux plans (-111), (111), (202) qui correspondent aux valeurs de la phase monoclinique de CuO rapportées dans la littérature [32] et avec la fiche JCPDS no. 05-0661.

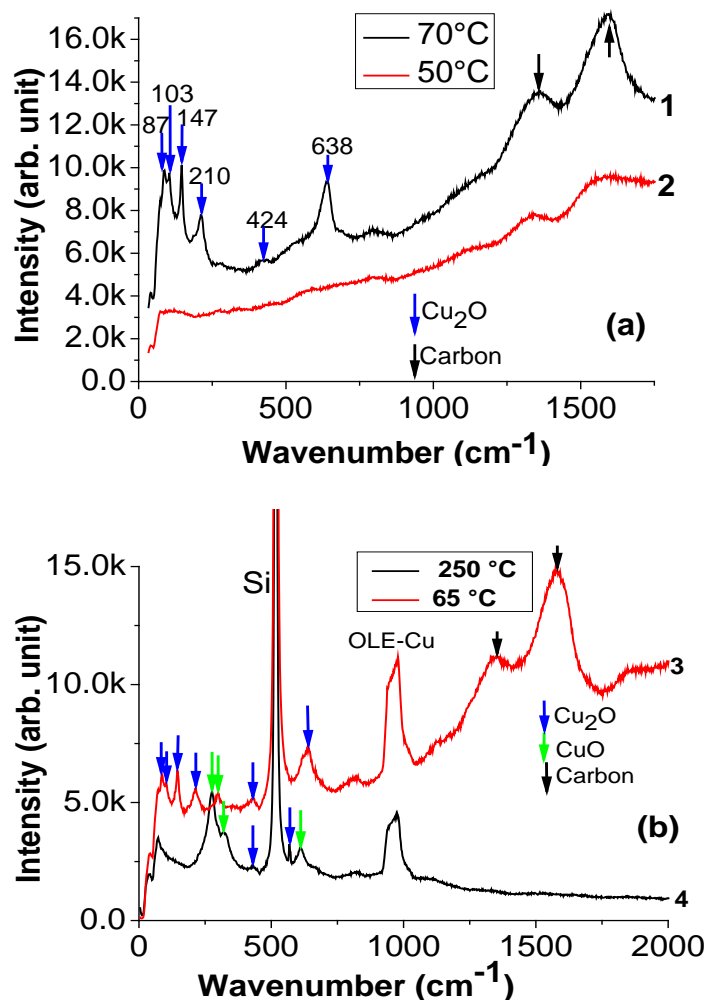


**Figure III.4 :** (a) Diagrammes DRX de l'EFOE (spectre 1) et de l'EFOM (spectre 2) mélangés avec 0,06 M AC, puis chauffés à 70 °C/2h et 50 °C/2h, et séchés à 100 °C/1h sur un substrat en aluminium. (b) Diagrammes DRX de l'EFOM avec 0,06 M AC, chauffé à 70°C/2h, puis séché à 150 et 250 °C.

### III.4.3. Spectroscopie Raman des composés du cuivre

Les spectres Raman des nanoparticules synthétisées peuvent montrer les fréquences caractéristiques de Cu, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> et CuO en fonction des concentrations et de la température de préparation. Le spectre (1) de la figure III.5a présente des bandes avec des maximas à 87, 103, 147, 210, 424 et 638 cm<sup>-1</sup> qui sont caractéristiques de Cu<sub>2</sub>O. L'apparition de modes interdits tels que ceux manifestés par les pics à 109, 154 et 635 cm<sup>-1</sup> résulte de la violation des règles de sélection des phonons par rapport au vecteur d'onde (causée par la résonance de fréquence avec d'autres excitons), ce qui indique une imperfection de la structure cristalline de Cu<sub>2</sub>O et son éventuelle amorphisation [26], [27]. En fait, les défauts dans le réseau de Cu<sub>2</sub>O brisent la symétrie et donc relaxent typiquement les règles de transition. Le CuO et le Cu<sub>2</sub>O présentent tous deux une caractéristique Raman majeure à  $\approx$  635 cm<sup>-1</sup>, tandis que le Cu(OH)<sub>2</sub> présente une bande à 490 cm<sup>-1</sup> [28] qui n'a pas été observée ici. Le spectre Raman de Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> qui peut être considéré comme une forme défectueuse de Cu<sub>2</sub>O est dominé par un mode A<sub>1g</sub> à  $\approx$  530-540 cm<sup>-1</sup> [29], [30]. Le calcul du Premier principal et la mesure de la spectroscopie Raman sur les oxydes de cuivre ont montré que Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> peut présenter des caractéristiques à 321-318, 448, 484, 506-510, 521-541 et 627-651 cm<sup>-1</sup> tandis que CuO n'est actif qu'à 296-319, 346-382, 631-639 cm<sup>-1</sup> [30].

Les mesures Raman polarisées sur des monocristaux de CuO donnent les affectations de symétrie des modes de réseau actifs Raman prédits : 297 cm<sup>-1</sup> (Ag), 344 cm<sup>-1</sup> (Bg) et 629 cm<sup>-1</sup> (Bg) [31]. Les résultats de la Figure III.5 montrent que Cu<sub>2</sub>O, en tant que phase principale, peut être obtenu à de faibles concentrations d'acétate de cuivre (AC) et à une température de séchage plus faible. Alors que des phases mixtes sont obtenues à des concentrations croissantes de AC. A une température de séchage supérieure à 200 °C, seul CuO est obtenu comme phase principale. Il convient de noter que le spectre (2) de la figure III.5a ne contient aucun pic caractéristique de l'oxyde de cuivre, ce qui indique que la phase principale peut être du Cu métallique. En fait, l'analyse DRX montre la présence de Cu métallique comme phase principale pour les échantillons préparés à basse température (50 °C). De plus, les spectres Raman de la Figure III.5b montrent que Cu<sub>2</sub>O est la phase principale obtenue pour les matériaux préparés avec EFOM lorsqu'ils sont séchés à 65 °C (spectre 3), alors que presque seulement CuO est obtenu lorsque les matériaux séchés sont chauffés à 250 °C pendant 1h (spectre 4). Une large bande est observée à environ 973 cm<sup>-1</sup>, quelle que soit la température de préparation. Elle peut être attribuée à un complexe EFO-Cu ou à la phase acétylacétonate.

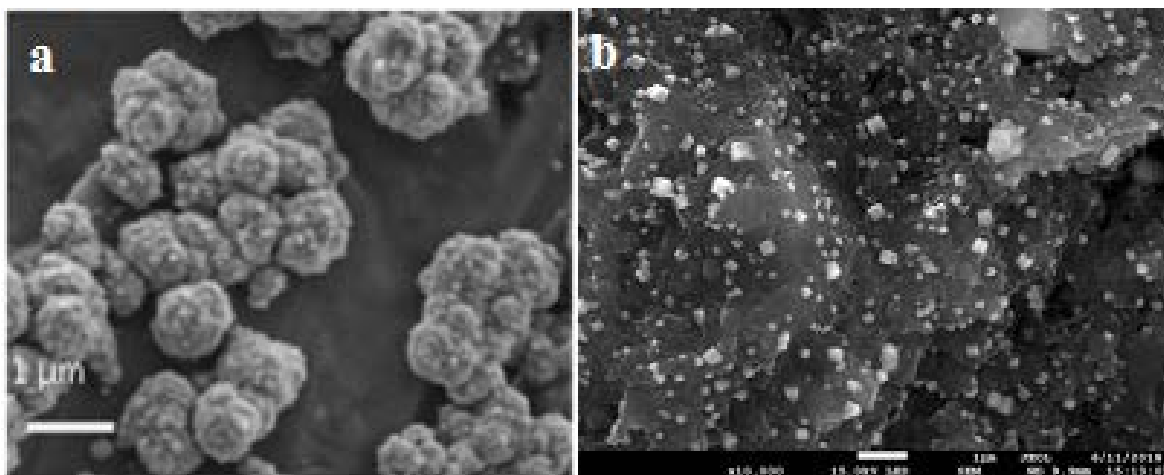


**Figure III.5 :** (a) Spectres Raman de solutions de EFOE + 0,06 M AC préparées à 70 °C/2h (spectre 1) et 50 °C/2h (spectre 2) puis séchées à 150 °C/1h sur substrat Al. Le spectre (2) ne contient pas de pic caractéristique de l'oxyde de cuivre. (b) Spectres Raman de solutions EFOM+ 0.1 M AC préparées à 70 °C et séchées à 65 °C (spectre 3) et 250 °C (spectre 4) sur substrat Si.

#### III.4.4. Étude morphologique

La taille et la morphologie de l'oxyde de cuivre synthétisé, séché sur une feuille d'aluminium et du graphite ont été examinées à l'aide du MEB. On peut distinguer des particules agglomérées formées de petites nanoparticules lorsque la concentration en (EFOE) est augmentée (Fig.III.6a).

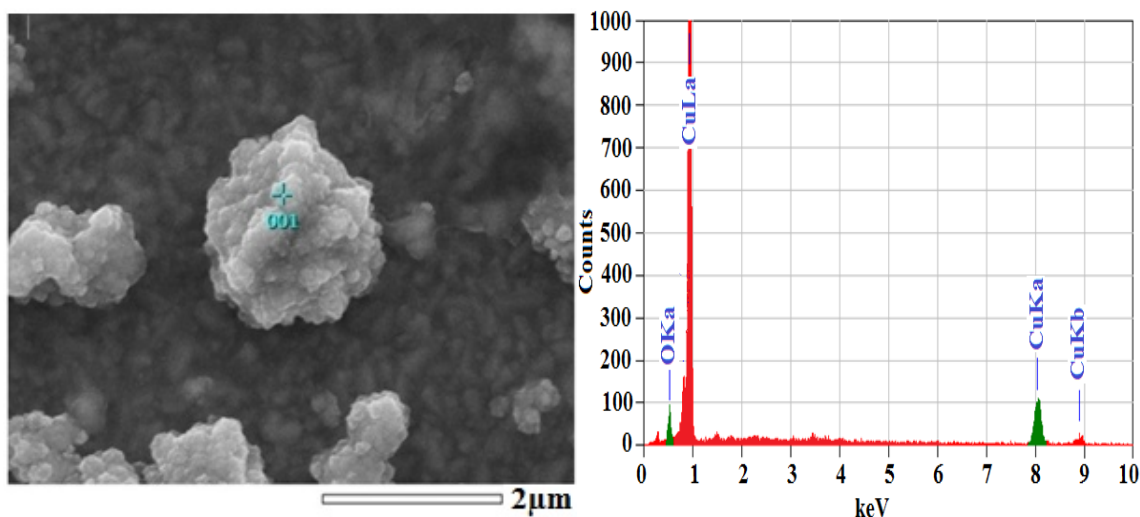
Cependant, à une concentration plus faible de (EFOE), les nanoparticules deviennent plus dispersées et cristallisées en forme rectangulaire (Fig.III.6b) si elles sont soigneusement lavées et agitées sous ultrasons



**Figure III.6 :** Images MEB de l'oxyde de cuivre synthétisé à 70 °C pendant 2h :(a) synthétisé avec 0,06 M AC et 30 ml de EFOE, puis séché à 100 °C pendant 1h, (b) synthétisé avec 20 ml de EFOE, lavé et agitées sous ultrasons, puis déposé sur du graphite et séché à 250 °C pendant 1h. Le fond sombre représente l'Al (à gauche) et le substrat en graphite (à droite).

L'analyse EDX est montrée dans la Fig. III.7 où seuls Cu et O sont présents de manière prédominante. Notamment, l'élément C n'est pas sensiblement émergé, ce qui indique que la particule est complètement oxydée et que sa teneur en (EFOE) devrait être très faible, bien que l'analyse Raman, qui est une analyse de surface, montre encore des bandes distinctes de carbone libre.

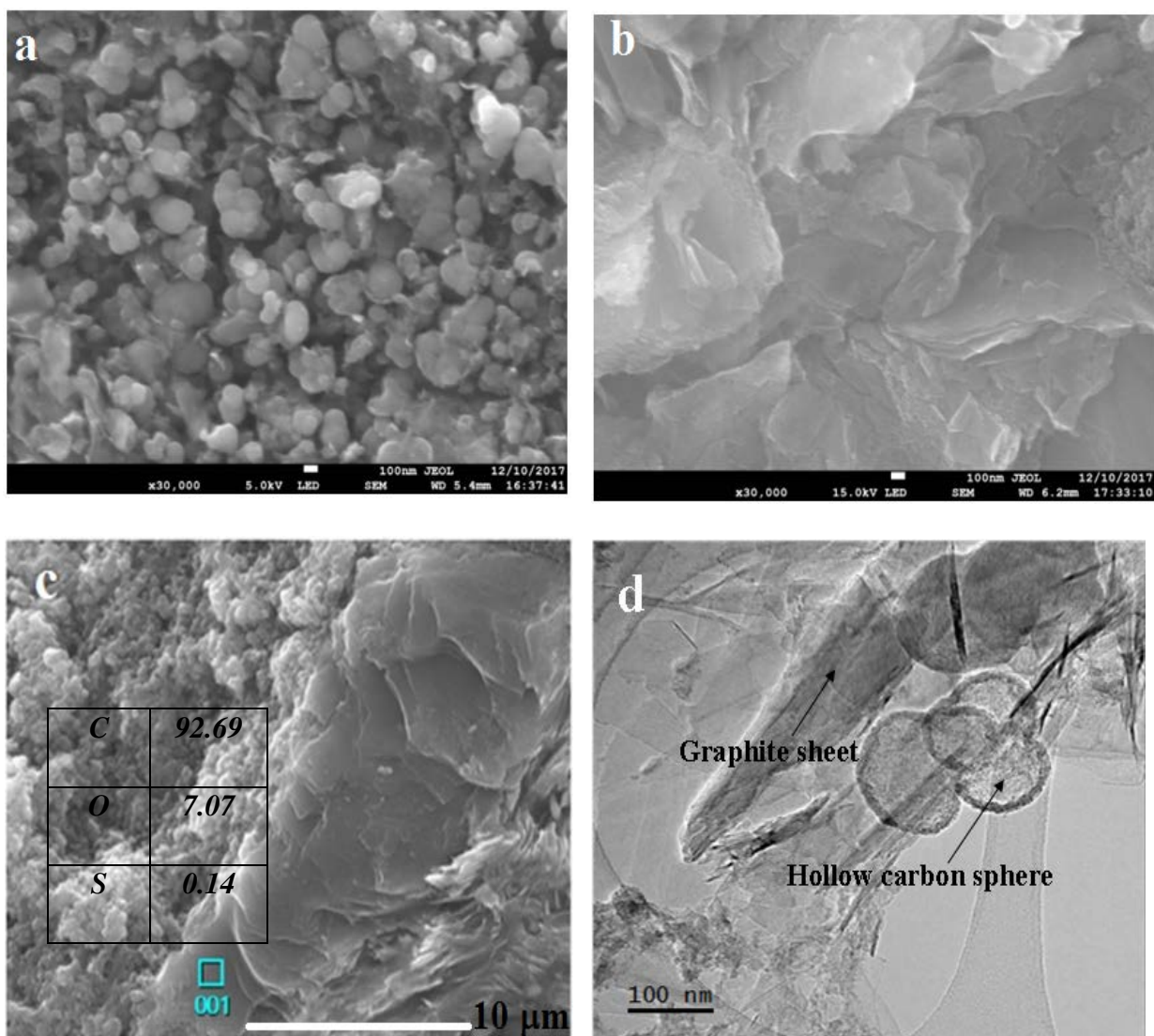
En fonction des conditions expérimentales (par exemple, la concentration relative de l'EFO et de l'acétate de cuivre), divers composés du cuivre tels que Cu, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> et CuO, qui présentent tous des applications intéressantes, peuvent être obtenus par cette méthode de préparation. Les composés les plus réduits sont obtenus avec une concentration plus élevée d'EFO et une concentration plus faible d'acétate de cuivre.



**Figure III.7 :** Image SEM et EDX des composés de cuivre synthétisés avec 30 ml de l'EFOE et 0,06 M d'acétate de Cu à 70 °C/2h et séchés à 100 °C. L'EDX montre que seuls Cu et O sont des éléments majeurs.

#### III.4.5. MEB et TEM des substrats de carbone recuits

Les images MEB des matériaux de carbone recuit qui ont été utilisés comme substrat pour le dépôt de nanoparticules de CuO sont présentées dans la Figure III.8. La morphologie de l'ACND (Figure III.8a, c et d) apparaît principalement comme un mélange de particules sphériques agglomérées qui sont empilées ensemble pour former une structure relativement fine et des feuilles de graphite. L'analyse TEM a révélé que beaucoup de ces particules sont des sphères de carbone creuses (Figure III.8d) tandis que la morphologie de l'échantillon ANG (Figure III.8b) apparaît sous la forme de cristallites de graphite désordonnés en forme de plaquettes. L'analyse EDX montre l'existence de soufre (S) à côté de O comme impuretés dans ACDN (Figure III.8c). Le soufre, qui est absent dans ANG, provient du liant qui a été utilisé pour fritter le matériau tel que reçu.



**Figure III.8 :** Images MEB des matériaux en carbone recuits ; (a) ACND, (b) ANG, (c) Zone faiblement agrandie d'ACND et son analyse EDX localisée et (d) Image TEM révélant des feuilles de graphite et des sphères de carbone creuses dans ACND. Les barres d'échelle dans (a) et (b) mesurent 100 nm.

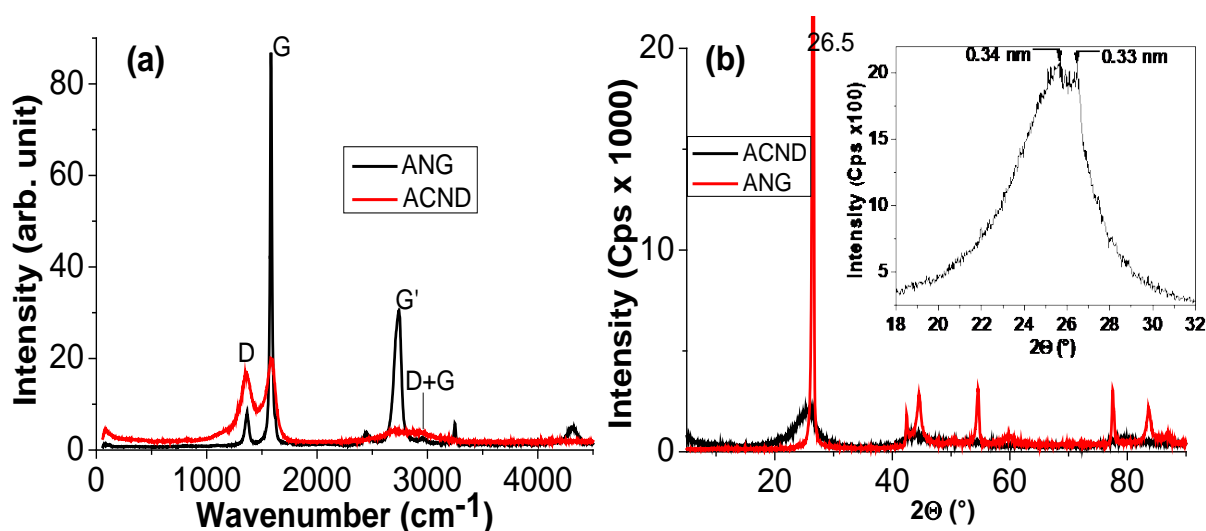
#### III.4.6. Spectroscopie Raman et DRX des matériaux en carbone

La spectroscopie Raman peut fournir des informations précieuses sur les matériaux en carbone. Les spectres Raman des matériaux en graphite peuvent être divisés en régions de premier et de second ordre, comme on peut le voir sur la figure III.9a qui compare le spectre Raman des deux échantillons. Cinq bandes sont apparues pour ANG (graphite nucléaire recuit). La première, située à  $1362\text{ cm}^{-1}$  et nommée bande D, est attribuée aux défauts ou au

désordre structurel du graphite, qui, normalement, n'est pas observés dans le graphite monocristallin et les feuilles de graphène parfaites. La seconde (bande G) apparaissant à  $1585 \text{ cm}^{-1}$  est due à l'étirement des liaisons de toutes les paires d'atomes  $\text{sp}^2$  dans les anneaux et les chaînes. En plus des bandes G et D, il existe deux autres bandes situées entre  $2700$  et  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . La plus forte, appelée G' (ou 2D), apparaît à  $2735 \text{ cm}^{-1}$  et l'autre, à environ  $2950 \text{ cm}^{-1}$ , est attribuée à la somme des bandes D et G (D + G). La bande 2D est active Raman pour les matériaux graphitiques cristallins et elle est sensible à la bande p dans la structure électronique graphitique, tandis que le mode de combinaison D + G est induit par le désordre [14]. On peut conclure de cette comparaison que, contrairement à l'ACND, l'échantillon ANG a une bonne structure graphitique.

Le rapport d'intensité de la bande D sur la bande G ( $I_D/I_G$ ) est généralement utilisé pour estimer la taille des domaines  $\text{sp}^2$  des matériaux à base de graphite ainsi que le rapport des carbones  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ . La valeur de  $I_D/I_G$  (0,85) pour l'ACND est plus élevée que celle de l'ANG (0,09), ce qui indique que la taille moyenne des domaines  $\text{sp}^2$  pour l'ACND est plus petite que celle de l'ANG. Ceci suggère que contrairement à ANG, la structure de l'ACND est beaucoup plus défectueuse.

Les diagrammes de DRX des matériaux de graphite recuits sont montrés dans la Figure III. 9b. Les réflexions par DRX de l'ACND sont plus faibles et plus larges, révélant son faible niveau de cristallisation en structure graphite. Comme le montre l'encart de la figure, la réflexion 002 autour de  $26,5^\circ$  de l'ACND se divise en deux lignes, indiquant, probablement, un processus d'intercalation dans ce matériau. Ces pics sont situés à  $2\theta = 26.46$  et  $26.7^\circ$  et correspondent à des espacements d de  $0.34$  et  $0.33 \text{ nm}$  le long de l'orientation (002). Le premier est plus grand que celui des matériaux bien graphitisés ( $0,33 \text{ nm}$ ). Le degré de graphitisation de l'ACND peut être représenté par l'espacement de  $0,33 \text{ nm}$  tandis que  $0,34 \text{ nm}$  peut représenter son degré d'intercalation. Par conséquent, il peut être suggéré que l'ACND est moins graphitisé que l'ANG. Cependant, la division du pic autour de  $26.5^\circ$  pour l'échantillon d'ACND peut, également, provenir du mélange de deux structures de carbone ; carbone sphérique et feuilles de graphite comme révélé par MEB et TEM.



**Figure III.9** : Spectres Raman d'échantillons de carbone ; ACND et ANG (a) et leurs diagrammes DRX. L'encart montre la division du pic d'ACND autour de  $2\theta = 26.5^\circ$ .

### III.4.7. Surface spécifique des matériaux en carbone

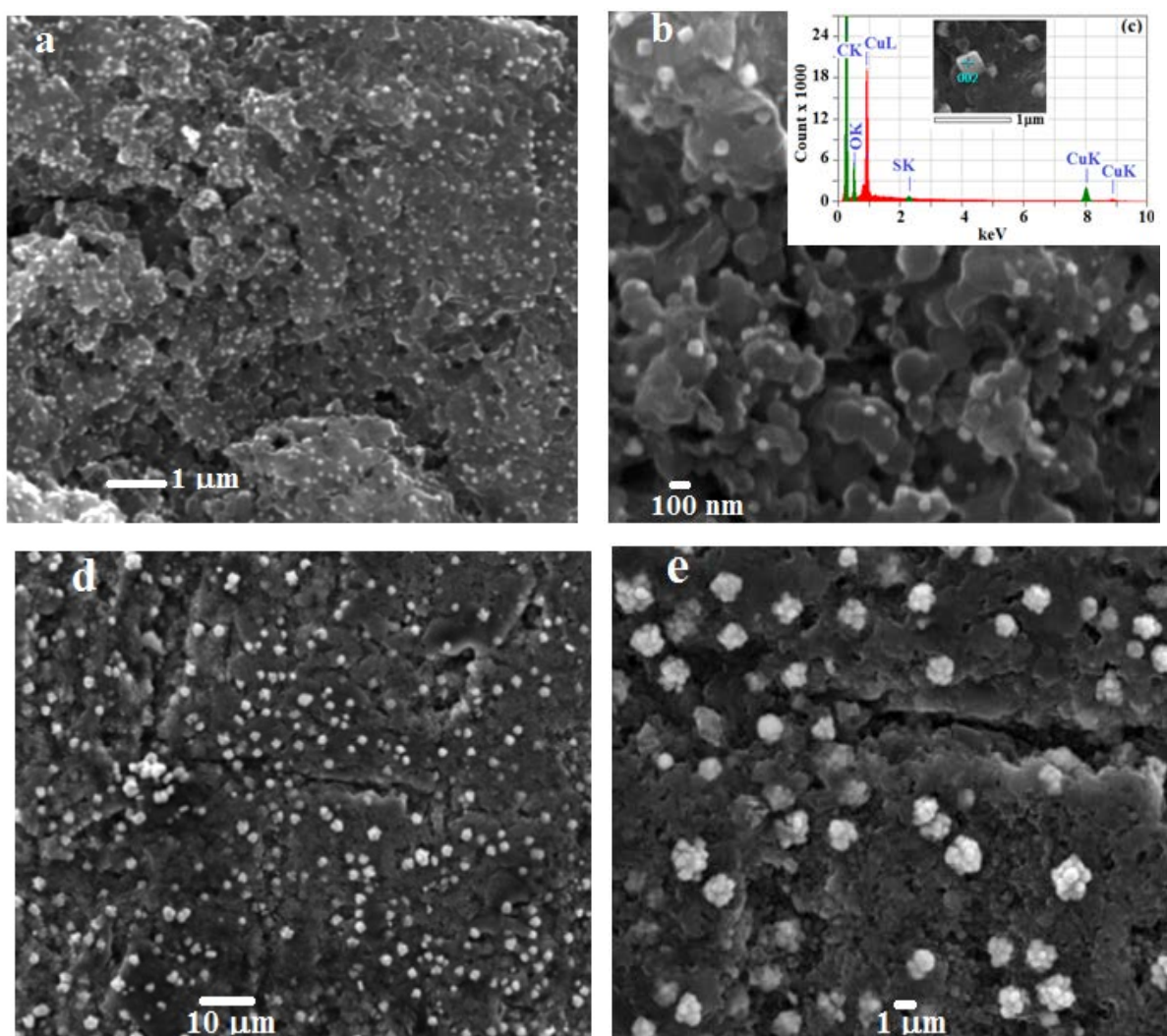
Les surfaces spécifiques d'ACND et d'ANG sont indiquées dans le tableau III.1. Les valeurs apparemment relativement faibles de la surface spécifique BET observées ici sont dues au fait que la surface mesurée ne concerne qu'une petite partie du matériau en vrac (surface géométrique) qui possède un volume plus dense résultant de l'agglomération et du chevauchement partiel des feuilles pendant le processus de frittage qui peut conduire à des surfaces inaccessibles imbriquées. Par conséquent, les valeurs mesurées indiquées dans le tableau III.1 ne sont utiles qu'à des fins de comparaison. Cependant, la surface spécifique relativement élevée de l'ACND peut être utile pour la performance électrochimique.

**Tableau III.1** : Surface spécifique des matériaux étudiés.

Échantillon	Tel que reçu	Recuit
	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)
ACND	3.395	109
ANG	0.006	0.009

### III.4.8. Décoration avec CuO

La morphologie des nanoparticules synthétisées (CuO), déposées sur le graphite défectueux (ACND) est montrée dans la Figure III.10. Notamment, de nombreuses nanoparticules de CuO sont uniformément décorées sur la surface du graphite défectueux, ce qui peut être vu sur les images MEB des Figure III.10a et b où la taille des nanoparticules est principalement distribuée approximativement dans la gamme de 50-150 nm. L'analyse EDX d'une particule révèle la présence de Cu, O, S et C (encart de la Figure III.10b) où C et S proviennent du substrat. Différentes formes de particules de CuO peuvent être obtenues lorsque les conditions de préparation sont modifiées. Par exemple, les Figure III.10d et e montrent des agglomérats de nanoparticules de CuO qui ont été préparés à 90 °C/2h au lieu de 70 °/2h et chauffés à 250°C.



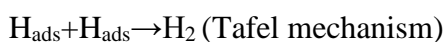
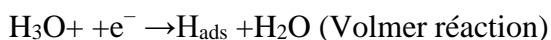
**Figure III.10 :** a) Images MEB de nanoparticules de CuO (points brillants) sur ACND, préparées avec 20 ml d'extrait de feuilles d'olivier à 70 °C pendant 2h et déposées sur ACND par 3 fois d'immersion répétée dans la solution de Cu<sub>2</sub>O suivie d'un séchage à 250 °C pendant

1h. b) Zone agrandie de (a). c) Analyse EDX d'une des particules, où C et S proviennent du substrat C. d) Agglomérats de nanoparticules de CuO préparés à 90 °C/2h, puis déposés sur ACND et séchés à 250 °C/1h. e) Image agrandie de (d).

### III.4.9. Étude électrochimique

Comparé à l'ACND nu et à l'ANG, l'échantillon d'ACND après décoration avec CuO présente une densité de courant cathodique plus élevée qui peut atteindre 100 mA/cm<sup>2</sup> à seulement 200 mV versus RHE (Figure III.11a). Cet échantillon présente le courant le plus élevé qui peut résulter de l'effet catalytique de l'oxyde de cuivre déposé. En revanche, l'autre échantillon (CuO/ANG), qui possède la plus faible teneur en défauts et la plus faible surface spécifique, présente une densité de courant très faible (Figure III.11b). Comme le montre la Figure III.11a, la décoration avec CuO révèle un effet remarquable sur l'augmentation du courant uniquement à un potentiel cathodique relativement élevé (- 1V vs Ag/AgCl). Il est bien connu que les bons électrocatalyseurs HER doivent être capables d'attirer les protons de la solution, tout en pouvant désorber H<sub>2</sub> [33]. Par conséquent, le comportement observé des activités de l'électrode pour la réaction d'évolution de l'hydrogène peut être attribué au fait que les défauts du CuO et du substrat contribuent de manière synergique au phénomène d'adsorption-désorption de l'hydrogène, ainsi que la mouillabilité des surfaces [34], [35], [36]. Un tel phénomène devrait nécessiter plus d'énergie pour se dérouler en l'absence de défauts (cas du substrat ANG).

C'est bien connu que le HER en milieu alcalin est gouverné par trois taux les étapes déterminées qui sont illustrées comme suit [37, 38].



Où H<sub>ads</sub> indique une liaison hydrogène (adsorbée) à un site actif

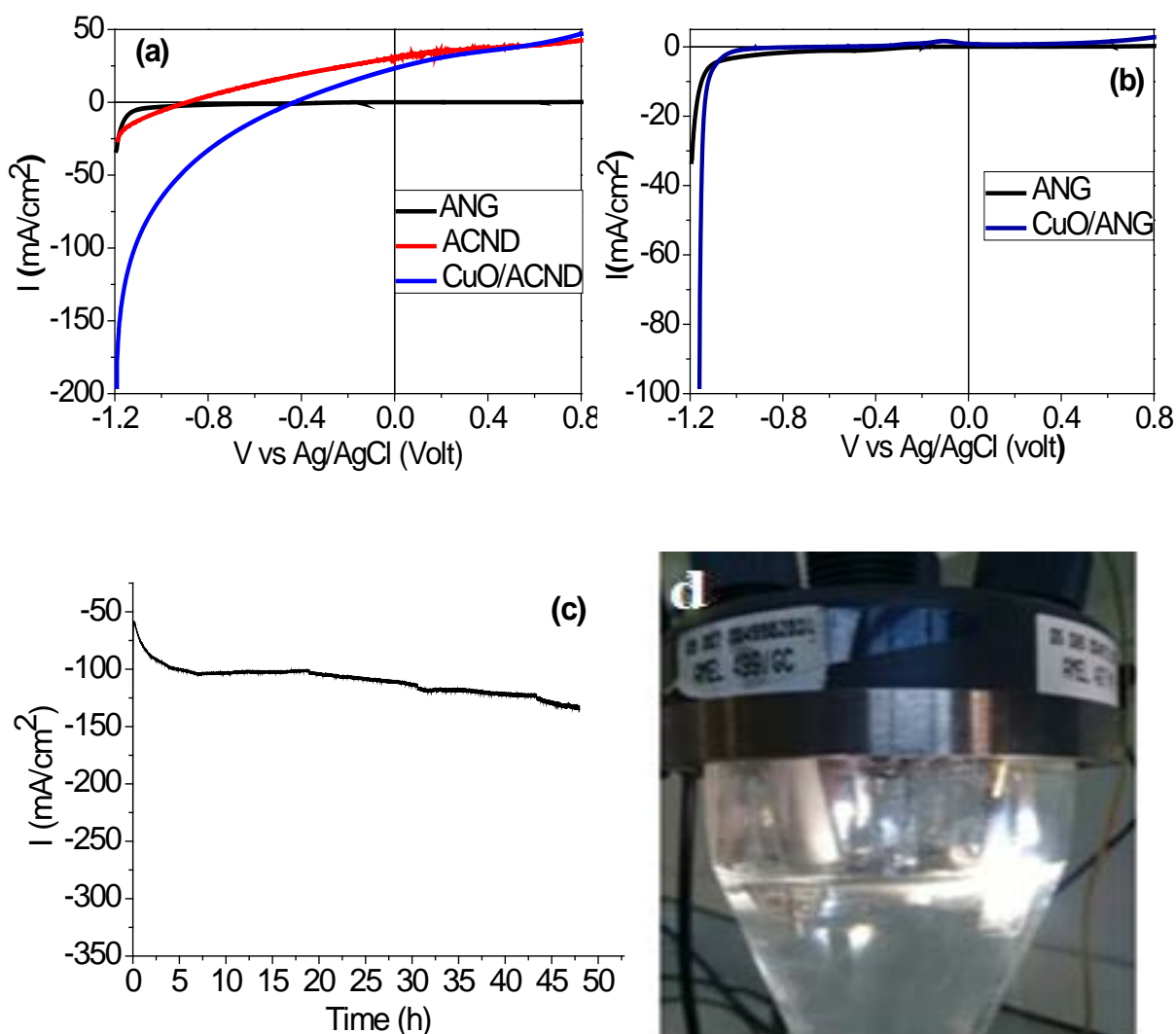
La première étape du HER est qu'un proton se combine à un électron pour former un atome H adsorbé. Ensuite, le H absorbé peut soit réagir avec un proton hydraté de l'électrolyte tout en recevant un électron, soit se combiner directement avec un autre H adsorbé pour former une molécule H<sub>2</sub>.

Dans ces réactions, le paramètre clé est la liaison de l'hydrogène intermédiaire à la surface du catalyseur. Par conséquent, une augmentation des sites actifs pour l'adsorption de l'hydrogène sur CuO, suivie d'une désorption rapide, pourrait être une explication possible de l'amélioration de HER par la décoration de CuO.

En fait, CuO est considéré comme l'un des matériaux les plus attrayants pour les applications où une activité catalytique efficace, de bonnes performances électrochimiques et d'excellentes propriétés d'adsorption de surface sont nécessaires [39, 40].

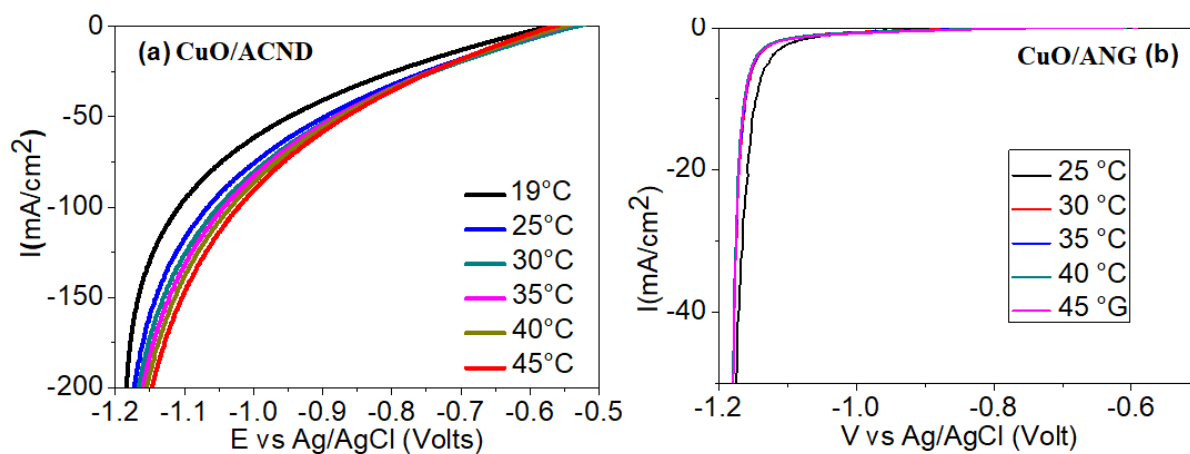
De plus, contrairement aux électrolytes NaOH et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, une excellente stabilité dans l'électrolyte Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été observée (48 h) sans aucune dégradation même sous un potentiel élevé (- 0.9 V vs RHE) comme le montre la Figure III.11c. Plus important encore, le courant a continuellement augmenté avec le temps au lieu de diminuer comme d'habitude, indiquant une réduction lente du CuO ou d'autres espèces pendant le test. Comme on le sait, la densité de courant observée est une mesure directe du taux de séparation de l'eau, reflétant le nombre de porteurs de charge produits et leur participation ultérieure à la réduction des ions hydrogène sur la cathode et à l'oxydation de l'eau sur l'anode [41]. Ceci peut être visualisé dans la Figure III.11d où un intense bouillonnement de H<sub>2</sub> peut être observé autour de la cathode à des potentiels relativement bas tandis qu'un bouillonnement moins intense se produit autour de l'anode. A la fin de 48h de fonctionnement, nous avons mesuré une diminution de la solution de la cellule d'environ 10 ml, correspondant à la décomposition de l'eau.

La combinaison de CuO et de graphite défectueux conduit à une augmentation substantielle de l'activité électrochimique par rapport aux autres composites. Cela peut être associé à l'amélioration de la surface fournie par la structure de support du matériau graphitique et à l'effet synergique fourni par l'utilisation de l'oxyde cuivrique déposé.



**Figure III.11 :** a) Densité de courant en fonction du potentiel pour ACND et CuO/ACND dans un électrolyte 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. b) Densité de courant pour ANG et CuO/ANG. c) Test de stabilité à -0,9 V par rapport à RHE pour CuO/ACND dans 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. d) Photographie optique visualisant une évolution intense de H<sub>2</sub> (zone brillante à droite) à l'électrode CuO/ACND sous un potentiel appliqué de -0,9 V par rapport à RHE.

De plus, il a été observé que, contrairement à ANG, le courant (à un potentiel donné) peut être encore augmenté en augmentant légèrement la température ambiante de 20 à 45 °C pour CuO/ACND, comme le montrent la Figure III.12a. Ceci ne se produit pas pour l'échantillons CuO/ANG (Figure III.12b). Il s'agit d'un résultat intéressant qui pourrait être exploité dans les régions chaudes.

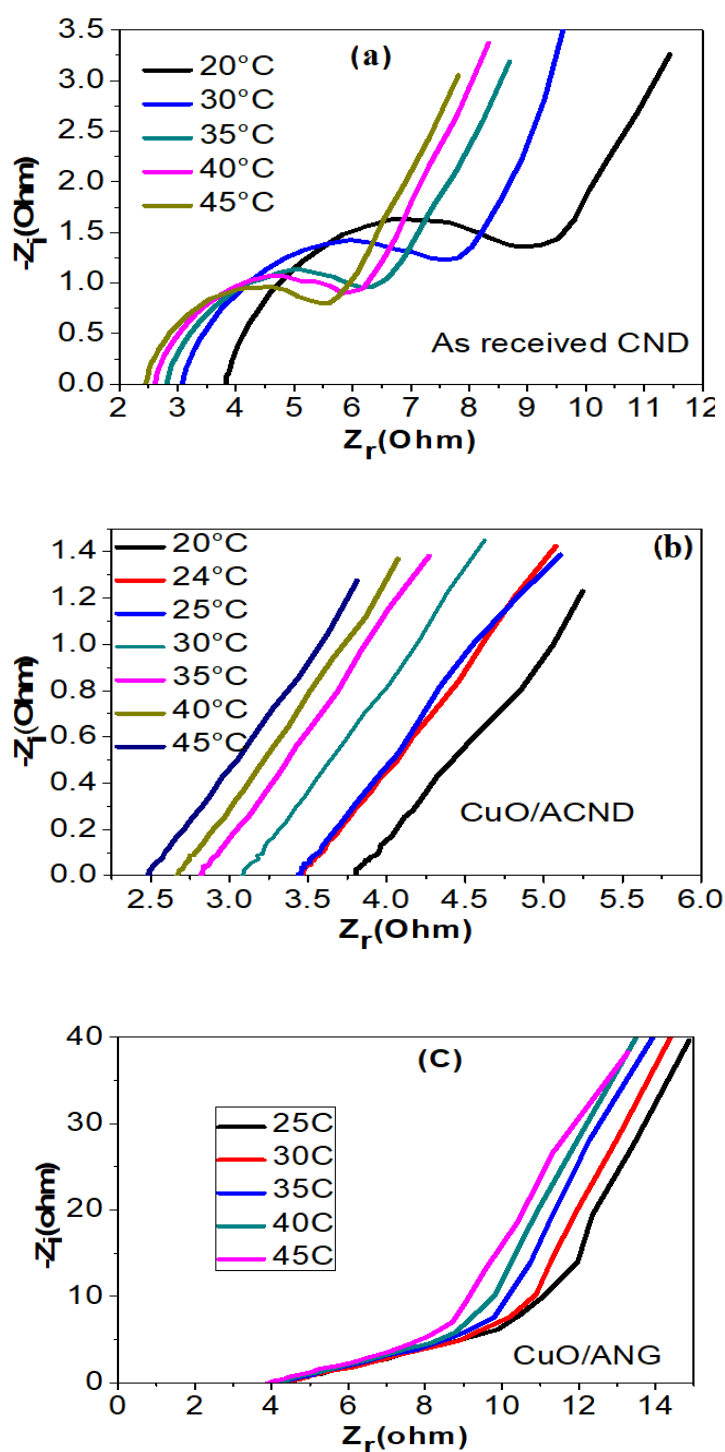


**Figure III.12 :** Variation de la densité de courant avec la variation de la température ambiante de 20 à 45 °C pour a) CuO/ACND et pour b) CuO/ANG.

#### III.4.10. Spectroscopie d'impédance

Les tracés de Nyquist pour CuO/non recuit ACND dans l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à différentes températures sont représentés dans la Figure III.13a. La mesure d'impédance de 25 à 48 °C a généré un tracé de Nyquist constitué d'un demi-cercle et d'une pointe à forte pente. Ainsi, le circuit équivalent peut être représenté par un circuit de Randles modifié composé d'une résistance série ( $R_s$ ) ou résistance d'électrolyte, d'un élément à phase constante (CPE) qui est considéré comme un condensateur de fuite, d'une résistance de transfert de charge ( $R_{CT}$ ) et d'un élément d'impédance de transport de masse modifié ( $M_a$ ). En revanche, l'ACND nu dont l'impédance ne consiste qu'en un pic à forte pente (figure III.13b) ne peut être représentée que par la combinaison d'une résistance et d'un CPE en série. La résistance  $R_s$  est représentée par la valeur de la première intersection de la courbe avec l'axe  $Z_r$ . La relation linéaire fortement croissante dans la région des basses fréquences correspond à un comportement de ligne de transmission avec un angle de phase de 45°. Comme on peut le voir, l'augmentation de la température de 20 à 45 °C, diminue progressivement la résistance série et la résistance de transfert de charge, ce qui favorise une bonne activité électrochimique.

Comme le montre la Figure III.13a, la résistance série pour l'ACND est plus petite que celle de l'ANG (Figure III.13c), indiquant le caractère conducteur de l'ACND qui est supposé être plus défectueux que l'ANG. Pour ce dernier échantillon, l'effet de la variation de température sur la résistance série est négligeable.

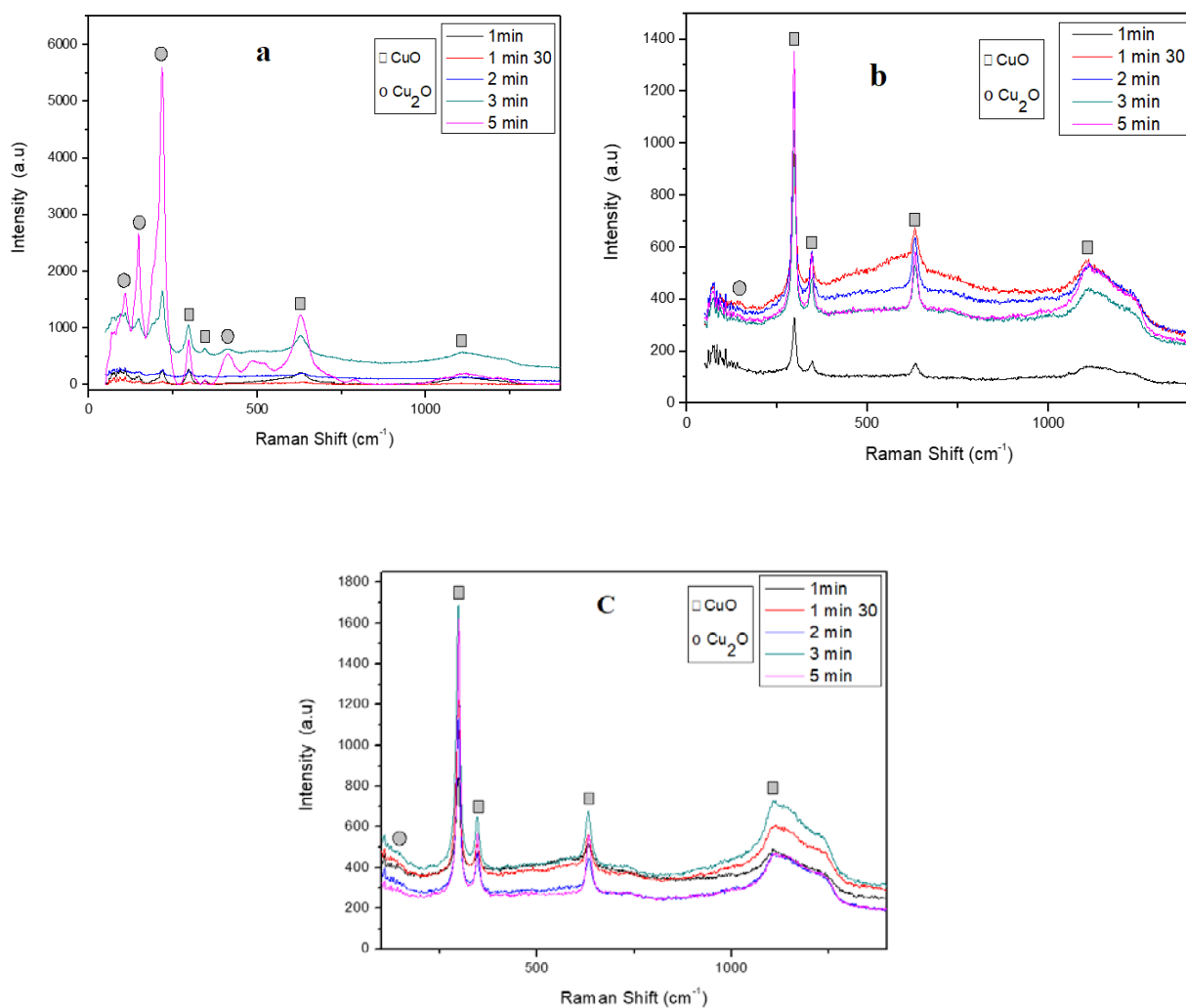


**Figure III.13 :** Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à différentes températures d'électrolyte pour : a) CND tel que reçu, b) CuO/ACND, c) CuO/ANG.  $Z_i$  est la partie imaginaire de EIS et  $Z_r$  est sa partie réelle. (1MHz - 100 mHz,  $V=0V$ , amplitude  $v=10$  mV).

### III.4.11. Couches minces des oxydes de cuivre déposées par pulvérisation

On a élaboré cinq série d'échantillons en changeant le temps de dépôt (1min– 1min30 –2min – 3min - 5 min) afin d'effectuer des recuits a différentes température (250°- 350°-500°) pendant 1h, chaque série de recuit a une température fixe se compose de 5 échantillons différents en temps de dépôts. Ces derniers échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman, MEB et UV-Vis.

#### III.4.11.1. Résultats d'analyse par spectroscopie Raman



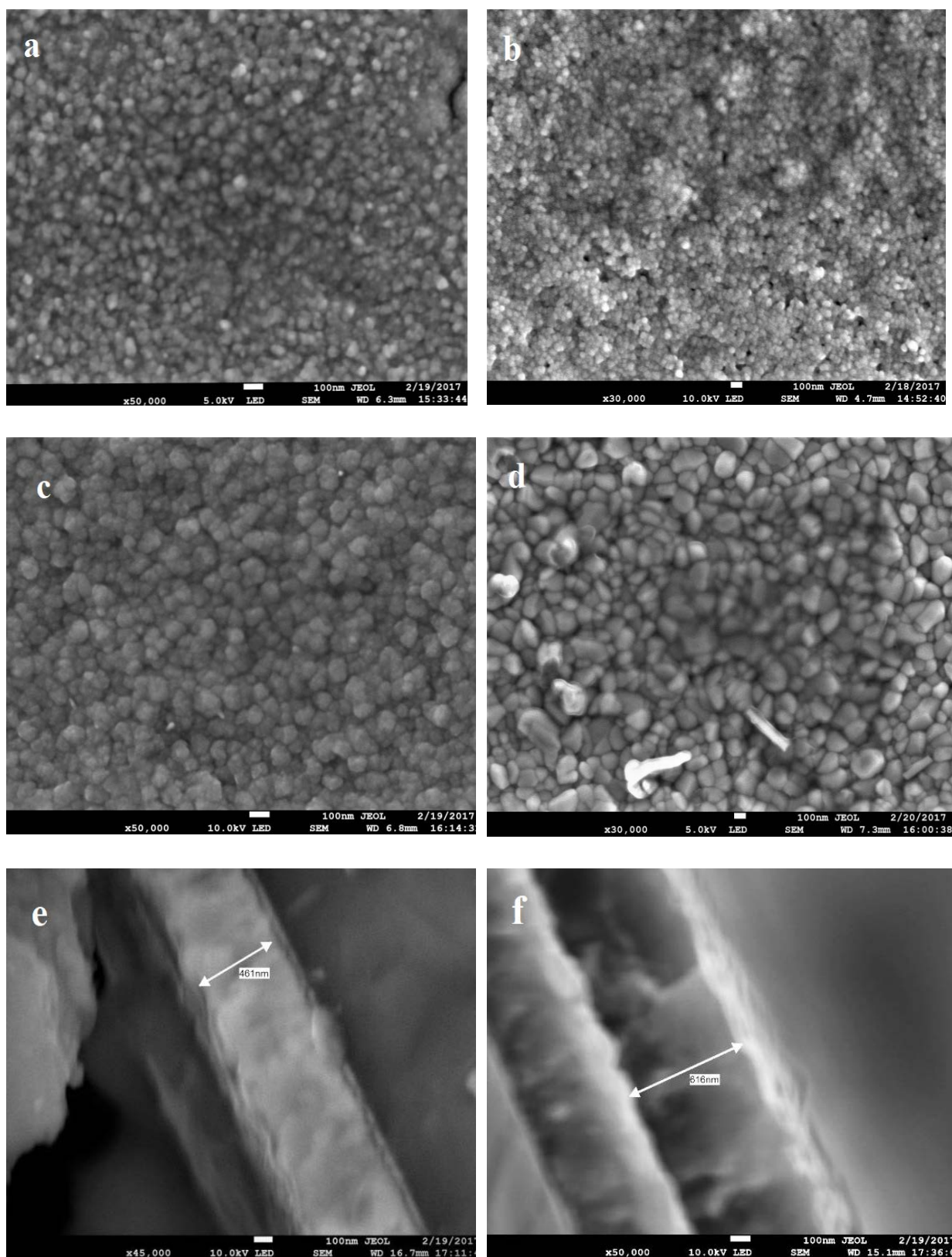
**Figure III.14** : Spectres Raman des couches minces de Cu/FTO synthétisées sous différents temps de dépôt (1min, 1min30, 2min, 3min, 5min.) puis recuites à différentes températures : a) recuit à 250°/30min b) recuit à 350°/1h c) recuit à 500°/1h.

La figure III.14 montre les spectres Raman de certaines couches de Cu/FTO déposées sous différents temps de dépôt (1min, 1min30, 2min, 3min, 5min.) puis recuites à différentes températures : (250°/30min, 350°/1h, 500°/1h). L'identification des pic Raman a été faite en se basant sur les références montrées au tableau III.1. On peut remarquer que, plus la température de recuit augmente, plus l'intensité du pic de CuO augmente tandis que l'intensité du pic Cu<sub>2</sub>O s'affaïsse (accélération de l'oxydation avec la température de recuit). Ceci montre qu'en augmentant la température de recuit on obtient l'oxyde CuO au détriment de Cu<sub>2</sub>O. En plus, l'intensité des spectres Raman augmente avec le temps du dépôt à cause de l'augmentation de l'épaisseur des couches comme il est montré sur la figure III.14.

**Tableau III.2** : Modes Raman de Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO

Peaks (cm <sup>-1</sup> )	Modes	références
145	Appartient au nanocrystal Cu <sub>2</sub> O	[42]
216	Mode phonon actif Raman 2 E <sub>u</sub> et modes Raman de second ordre de Cu <sub>2</sub> O	[43,44]
297	Modes Ag de la phase nanocristalline de CuO	[45]
347	Modes Bg de la phase nanocristalline de CuO	[45]
631	Modes Bg de la phase nanocristalline de CuO	[45]
721	Modes de Cu	[44]
1108	Couplage plasmonique de phonons en phase CuO	[45]

III.4.11.2. Résultats d'analyse par MEB

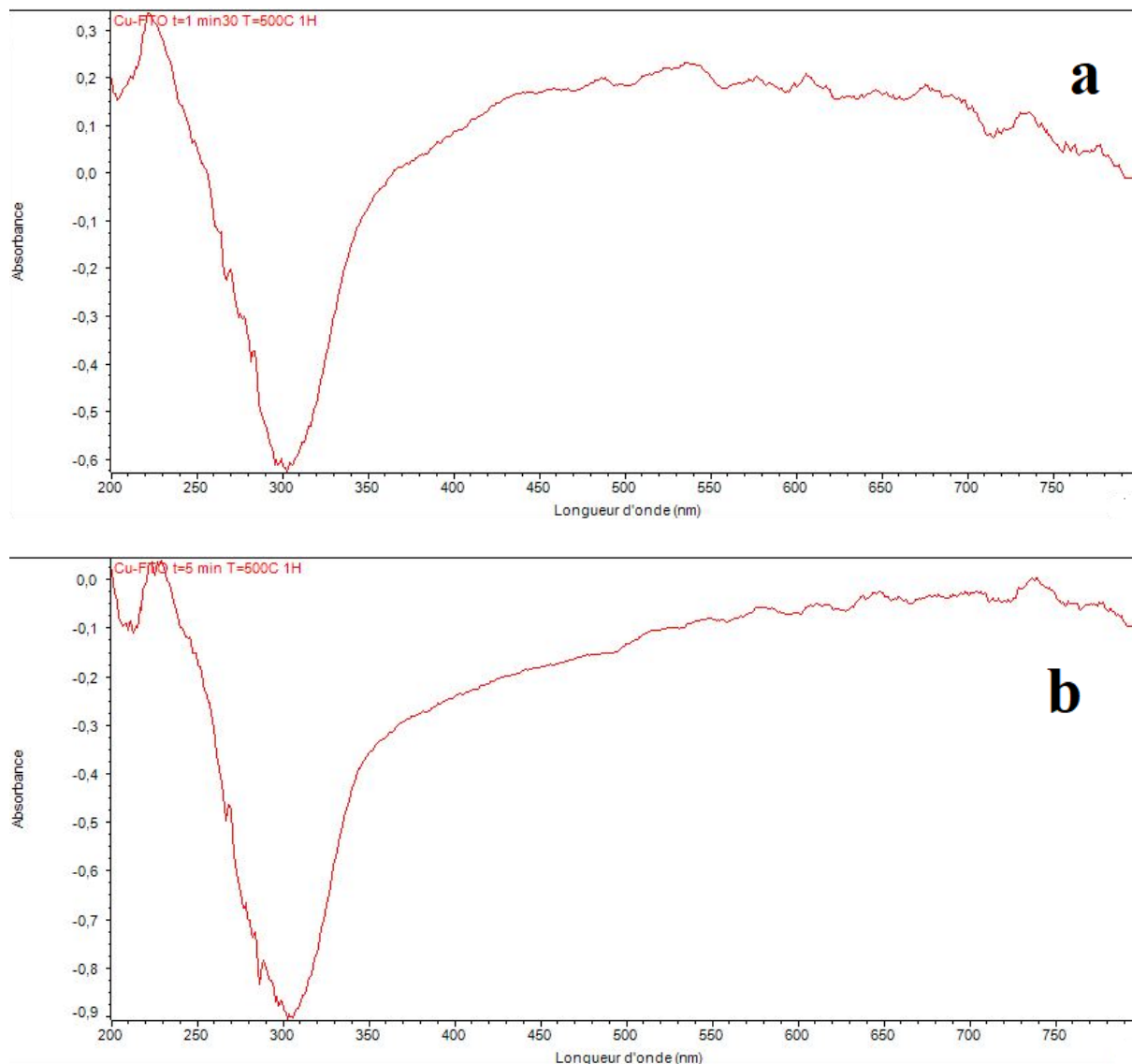


**Figure III.15** : Images MEB des couches minces Cu/FTO relatives aux différent temps de dépôt ( $t_d$ ) et différent températures de recuit ( $T_r$ ) pendant différent temps de recuit ( $t_r$ ): (a) 1min30, 250°C/30min, (b) 1min, 500°C/1h, (c) 2min, 250°C/30min, (d) 5min, 500°C/1h

Les deux dernières images e et f montrent l'épaisseur de l'échantillon dont les images sont montrées en (a) et (c), respectivement.

Les couches apparaissent denses avec des particules en majorité nano métriques et plus ou moins sphériques. En comparant les micrographies (a) et (c) d'une part et (b) et (d) d'autre part, on peut remarquer que le temps de dépôt joue un rôle important dans le contrôle de la taille de grains des couches.

### III.4.11.3. Résultats d'analyse par UV-Vis



**Figure III.16:** Spectres UV-Vis des couches minces Cu/FTO, (a) déposée par pulvérisation durant 1min 30 seconds puis recuit à 500°C pendant 1h. (b) déposée durant 5min puis recuit à 500°C pendant 1h.

Le spectre d'absorption de certaines couches de CuO dans le domaine UV-Vis sont montrées dans la figure III.16, ou on peut constater que, dans tous les cas, l'absorption optique est importante sur presque tout le domaine visible. Ceci est, généralement, observé pour l'ensemble des couches élaborées.

### **III.5. Conclusion**

Des nanoparticules d'oxyde de cuivre, en couches minces ont été préparées par pulvérisation cathodiques et des conditions d'obtention de différents types de ces oxydes ont été établies.

La méthode verte fournit une voie simple et écologique pour synthétiser des nanoparticules de composés de cuivre. Les matériaux carbonés utilisés peuvent être considérés comme du graphite hautement défectueux qui fournit une densité de courant élevée à des potentiels relativement faibles lorsqu'il est utilisé pour l'électrolyse de l'eau. Les nanoparticules d'oxyde de cuivre préparées avec de l'extrait de feuille d'olivier et déposées sur ces types de carbone puis chauffées à 250 °C dans l'air se sont transformées en CuO et peuvent contribuer à une amélioration substantielle de ce courant. Il est démontré que l'utilisation de graphite défectueux, comme support pour les nanoparticules d'oxyde de cuivre préparées, peut donner de meilleures performances pour la décomposition électrochimique de l'eau dans Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en raison de la synergie de la surface élevée, de la bonne conduction, des défauts et de l'effet catalytique du CuO. L'augmentation de la température de l'électrolyte de 25 à 45 °C, pour les électrodes étudiées, induit une augmentation continue de la densité de courant qui favorise la décomposition de l'eau pendant les saisons chaudes et/ou dans les régions chaudes.

### **Références Bibliographiques Chapitre III**

- [01] S.U. Rather, Int. (2017) Hydrogen uptake of cobalt and copper oxide-multiwalled carbon nanotube composites, *J. Hydrog. Energy* 42, 11553
- [02] F. Yang, J. Guo, M. Liu, S. Yu, N. Yan, J. Li, Z. Guo, (2015) Design and understanding of a high-performance gas sensing material based on copper oxide nanowires exfoliated from a copper mesh substrate, *J. Mater. Chem. A*, 3, 20477
- [03] R. Poreddy, C. Engelbrekt, A. Riisager, (2015) Copper oxide as efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of alcohols with ai, *Catal. Sci. Technol.* 5, 2467
- [04] Zhang F-S, Wang J-W, Luo J, Liu R-R, Zhang Z-M, He C-T, Lu T-B (2013) Extraction of nickel from NiFe-LDH into Ni<sub>2</sub>P@NiFe hydroxide as a bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting, *Chemical Science* 00: 1-3
- [05] Li Z, Zhang Z (2018) Tetrafunctional Cu<sub>2</sub>S thin layers on Cu<sub>2</sub>O nanowires for efficient photoelectrochemical water splitting. *Nano Research* 11: 1530-1540
- [06] Li C, Hisatomi T, Watanabe O, Nakabayashi M (2015) Positive onset potential and stability of Cu<sub>2</sub>O-based photocathodes in water splitting by atomic layer deposition of a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buffer layer. *Energy Environ. Sci* 8: 1493—1500
- [07] Paracchino A, Laporte V, Sivula K. Grätzel M, Thimsen E (2011) Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. *Nat. Mater* 10: 456–461.
- [08] Panah SM, Moakhar RS, Chua CS, Kushwaha AK, Dalapati GK (2017) Stable and Efficient CuO Based Photocathode through Oxygen-Rich Composition and Au-Pd Nanostructure Incorporation for Solar-Hydrogen Production. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9: 27596–27606
- [09] C.S. Chen, C.C. Chen, T.A. Lai, J.H. Wu, C.H. Chen, J.F. Lee, (2011) Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensin, *J. Phys. Chem. C* 115, 12891
- [10] Y. Li, K. Kumar, N. Chopra, (2014) Nano-carbon-based hybrids and heterostructures: progress in growth and application for lithium-ion batteries, *Nanomater. Energy* 3, 93
- [11] Y. Hou, M. Qiu, T. Zhang, J. Ma, S. Liu, X. Zhuang, C. Yuan, X. Feng, (2017) Efficient Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting by a 3D Nanostructured Carbon Supported on Flexible Exfoliated Graphene Foil, *Adv. Mater.* 29, 1604480
- [12] Afanasov IM, Morozov VA, Kepman AV, Ionov SG, Seleznev AN, Tendeloo GV, Avdeev VV (2009) Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites. *Carbon* 47: 263-270
- [13] Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Cançado LG, Jorio A, Saito R (2007) Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys* 9: 1276–1290

- [14] Da Z , Zhenhua N, Wei C , Li S , Zhiqiang L , Linfei L, Yu T, Thye A, Zexiang Shen SW (2011) Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide. *Carbon* 49: 1362 – 1366
- [15] Baioun A, Kellawi H, Falah A (2017) A modified electrode by a facile green preparation of reduced graphene oxide utilizing olive leaves extract. *Carbon Letters* 24: 47-54
- [16] Gunalan S, Sivaraj R, Venckatesh R (2012) Aloe barbadensis Miller mediated green synthesis of mono-disperse copper oxide nanoparticles: optical properties. *Spectrochim. Acta, Part A* 97: 1140-1144
- [17] Guajardo-Pacheco M.J, Morales-Sanchez J.E, Gonzalez-Hernandez J, Ruiz F (2010) Synthesis of copper nanoparticles using soybeans as a chelant agent. *Mater. Lett* 64: 1361-1364
- [18] Sankar R, Manikandan P, Malarvizhi V, Fathima T, Shivashangari K S, Ravikumar V (2014) Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using *Carica papaya* and its application in photocatalytic dye degradation. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 121: 746-750.
- [19] Abboud Y, Saffaj T, Chagraoui A, El Bouari A, Brouzi K, Tanane O, Ihssane B (2015) Biosynthesis, characterization and antimicrobial activity of copper oxide nanoparticles (CONPs) produced using brown alga extract (*Bifurcaria bifurcata*). *Appl Nanosci* 4:571–576
- [20] Saif S, Tahir A, Chen Y (2016) Green Synthesis of Iron Nanoparticles and Their Environmental Applications and Implications. *Nanomaterials* 6, 209: 1-26
- [21] El-Etre A.Y (2007) Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science* 314: 578–583
- [22] Benavente-García O, Castillo J, Lorente J, Ortuno A, Del Rio JA (2000) Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. leaves. *Food Chemistry* 68: 457-462
- [23] Maqbool Q, Nazar M, Naz S, Hussain T, Jabeen N, Kausar R, Anwaar S, Abbas F, Jan T (2016) Antimicrobial potential of green synthesized CeO<sub>2</sub> nanoparticles from *Olea europaea* leaf extract. *International Journal of Nanomedicine* 11: 5015-5025.
- [24] Fu S, Arráez-Román D, Menéndez J. A, Segura-Carretero A, Fernández-Gutiérrez A (2009) Characterization of isomers of oleuropein aglycon in olive oils by rapid-resolution liquid chromatography coupled to electrospray time-of-flight and ion trap tandem mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 23: 51–59
- [25] Capo C.R, Pedersen J.Z, Falconi M, Rossi L (2017) Oleuropein shows copper complexing properties and noxious effect on cultured SH-SY5Y neuroblastoma cells depending on cell copper content. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 44: 225–232

- [26] Levitskii VS, Shapovalov VI, Komlev AE, A. V. Zav'yalov AV, Vit'ko VV, Komlev AA, Shutova ES (2015) Raman Spectroscopy of Copper Oxide Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Technical Physics Letters* 41 : 1094–1096
- [27] Powell D, Compaan A, Macdonald JR (1975) Raman-scattering study of ion-implantation-produced damage in Cu<sub>2</sub>O. *Phys. Rev. B* 12: 20-25
- [28] Chan HYH, Takoudis CG and Weaver MJ (1999) Oxide Film Formation and Oxygen Adsorption on Copper in Aqueous Media as Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 103: 357–365
- [29] Toparli C, Sarfraz A, Erbe A, A (2015) A newlook at oxide formation at the copper/electrolyte interface by in situ spectroscopies, *Phys.Chem.Chem.Phys* 17: 31670-31679
- [30] Debbichi L, Marco de Lucas M.C, Pierson J.F, Kruger P (2012) Vibrational Properties of CuO and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 116: 10232–10237
- [31] Hagemam H, Bill H, Sadowski W, Walker E, François M (1990) Raman Spectra of Single Crystal CuO. *Solid State Communication* 73: 447-451
- [32] Volanti DP, Keyson D, Cavalcante LS, Simões AZ, Joya MR, Longo E, Varela JA, Pizani PS, Souza AG (2008) Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. *J. of Alloys and Compounds* 459: 537-542
- [33] Hu G, Tang Q, Jiang D (2016) CoP for hydrogen evolution: implications from hydrogen adsorption. *Phys. Chem. Chem. Phys* 18: 23864-23871.
- [34] Zhan D, Velmurugan J, Mirkin MV (2009) Adsorption/Desorption of Hydrogen on Pt Nanoelectrodes : Evidence of Surface Diffusion and Spillover. *J. Am. Chem. Soc* 131 (41): 14756–14760
- [35] Kahyarian A, Brown B, Nestic S (2017) Mechanism of the Hydrogen Evolution Reaction in Mildly Acidic Environments on Gold. *J. Electrochem. Soc* 164: H365-H374,
- [36] Meng C, Wang B, Gao Z, Liu Z, Zhang Q, Zhai J (2017) Insight into the Role of Surface Wettability in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions Using Light-Sensitive Nanotubular TiO<sub>2</sub> Supported Pt Electrodes. *Scientific Reports* 7:41825: 1-8.
- [37] A.B. Laursen, S. Kegnaes, S. Dahl, I. Chorkendorff, (2012) Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution, *Energy Environ. Sci.* 5, 5577
- [38] S. Dou, J. Wu, L. Tao, A. Shen, J. Huo, S. Wang, (2016) Carbon-coated MoS<sub>2</sub> nanosheets as highly efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Nanotechnology* 27, 045402

- [39] C. Yang, F. Xiao, J.D. Wang, X.T. Su, (2015) 3D flower- and 2D sheet-like CuO nanostructures: Microwave-assisted synthesis and application in gas sensors, *Sens. Actuators B* 207, 177
- [40] A. Katoch, S.W. Choi, G.J. Sun, H.W. Kim, S.S. Kim, (2014) Mechanism and prominent enhancement of sensing ability to reducing gases in p/n core-shell nanofiber, *Nanotechnology* 25, 175501
- [41] Hisatomi T, Dotan H, Stefik M, Sivula K, Rothschild A, Grätzel M, Mathews N (2012) Enhancement in the performance of ultrathin hematite photoanode for water splitting by an oxide underlayer. *Adv Mater* 24: 2699–702
- [42] Wongratanaphisan, D.; Kaewyai, K.; Choopun, S.; Gardchareon, A.; Ruankham, P.; Phadungthitidhada, S. CuO-Cu<sub>2</sub>O Nanocomposite Layer for Light-Harvesting Enhancement in ZnO Dye-Sensitized Solar Cells. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 474, 85-90
- [43] Mao, Y.; He, J.; Sun, X.; Li, W.; Lu, X.; Gan, J.; Liu, Z.; Gong, L.; Chen, J.; Liu, P. Electrochemical Synthesis of Hierarchical Cu<sub>2</sub>O Stars with Enhanced Photoelectrochemical Properties. *Electrochim. Acta* 2012, 62, 1-7
- [44] Mo, X.; Hu, J.; Shen, H.; Shui, L.; Shu, D.; He, J.; He, G.; Wang, Y.; Li, W.; He, Q. Surface Modification of Micro-Sized CuO by in Situ-Growing Heterojunctions CuO/Cu<sub>2</sub>O and CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu: Effect on Surface Charges and Photogenerated Carrier Lifetime. *Appl. Phys. A* 2018, 124, 1-8
- [45] Fang, J.; Xuan, Y. Investigation of Optical Absorption and Photothermal Conversion Characteristics of Binary CuO/ZnO Nanofluids. *RSC Adv.* 2017, 7, 56023-56033,

# Conclusion Générale

Des nanoparticules d'oxyde de cuivre ont été élaborées par voie verte et par voie physique classique. Le graphite défectueux est avantageusement utilisé comme catalyseur et support de catalyseur en même temps

Déférentes nanoparticules de Cu, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> et CuO, peuvent être synthétisées en utilisant l'extrait de feuilles d'olivier qui contient une gamme de polyphénols pouvant agir à la fois comme agent réducteur et de coiffage

Les nanoparticules de cuivre et de composés de cuivre ont été synthétisées par la réduction de l'acétate de cuivre [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] par l'extrait de feuilles d'olivier. En outre, nous avons utilisé un exemple d'électrodes de tige de carbone comme support de collecte de charge efficace pour l'électrolyse de l'eau en déposant CuO sur du graphite défectueux, ce qui a entraîné une décoration uniforme et stable. Cette combinaison a pour résultat une grande amélioration de l'REH (Réaction d'évolution de l'hydrogène) à un potentiel relativement bas en plus d'une stabilité remarquable.

Les performances observées pour la décomposition électrochimique de l'eau dans Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sont due à la synergie de la surface élevée, de la bonne conduction de l'électrode en graphite, des défauts et de l'effet catalytique du CuO déposé sur l'électrode en graphite.

Il est possible d'améliorer beaucoup plus d'avantage l'activité électrochimiques de ce type de graphite décoré par des nanoparticules d'oxyde de cuivre en utilisant la lumière solaire dans un travail à venir.