



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{elle} LATRECHE Sara
- M^{elle} YOUSSEFI Rebiha

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Etude électrocatalytique des couches minces de Cu_2O vis-à-vis de l'oxydation, des acides organiques, des nitrites et de la réduction des nitrates

Soutenu le : 03/07/2019

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} AIT BRAHAM Leila	Chimie	Présidente
M ^{me} ISSADI Hamida	Chimie	Examinatrice
M ^{me} IMLOUL Tayakout	Chimie	Encadreur

2018-2019

« Be strong now because things will get better, it may be stormy now but it can't rain forever »

Remerciements

Nous tenons à remercier :

Profondément, notre encadreur Mme IMLOUL Tayakout pour le privilège et ça confiance qu'elle nous a accordé durant l'étude pratique, et d'avoir accepté de diriger ce travaille avec compétence, pour sa disponibilité, son aide, sa patience, ainsi que ses précieux conseils.

Nous tenons à remercier :

Mme AIT BRAHM Leila, d'avoir accepté de présider Ce jury pour sa sympathie et sa gentillesse.

Mme ISSAADI Hamida, d'avoir voulu accepté de participer à ce Jury. Nous somme particulièrement heureuses de bénéficier de ses critiques et nous lui exprimons nos profondes considérations.

Nos remerciements les plus sincères vont vers les membres de laboratoire d'électrochimie et corrosion.

Enfin, nous remercions toutes Ces personnes qui ont contribué à la réalisation de ce modeste travail du près ou de loin.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail à:

Mes très chers parents pour leur aide et leur soutien continu, Les deux êtres qui illuminent ma vie.

Mes très chers frères : Louanas, Adel

Mes belles sœurs :sylvia, tawasse , fatima et zahra

Toute ma famille : Youssefi.

A mes deux cousins : Sara et Hakima.

A toute la promotion de Master 2 analyse chimique.

Sans oublier ma binôme: Sara et sa famille « Latreche ».

A Toute l'équipe du laboratoire d'électrochimie et corrosion.

A tous ceux qui ont contribué un jour à mon éducation et ma Format.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes chers parents pour leur patience et leur
encouragement*

Mes grand- mères paternelle et maternelle

Mes frères : Lamri, Yakoub, Bilal, Hakim et Djaber

Mes sœurs : Khaoula , Bouchra et son mari H

Mes oncles et tantes et à toute ma famille

Mes amies : Khaoula, Manel, Houda, Warda et Lynda

Ma chère collègue Rebiha et toute sa famille

Toute la promotion master 2 analyse chimique

Et A tout les gens qui ont participé à ce travail.

Liste des figures

N°	Titre	Page
I.1	Structure cristalline de Cu_2O .	4
I.2	Structure cristalline de CuO .	6
I.3	La présentation de titane.	12
I.4	Maille hexagonale compacte de titane (phase α).	12
I.5	Maille cubique centrée de titane (phase β).	12
I.6	L'acide formique : (a) en 3D, (b) la structure.	17
I.7	La structure chimique de l'acide oxalique.	19
I.8	L'acide maléique: (a) la structure, (b) en 3D.	20
I.9	La structure chimique de nitrate de potassium.	21
I.10	La structure chimique de nitrite de potassium.	22
II.1	Cellule électrochimique.	24
II.2	Électrode de travail.	25
II.3	Electrode de référence.	26
II.4	Contre électrode.	26
II.5	Montage global de l'installation.	29
II.6	Voltampérogramme cyclique d'un couple Redox.	30

II.7	La courbe courant-temps correspondante à la formation de germes tridimensionnels.	31
III.1	Voltampérogrammes cycliques de Cu ₂ O/Ti élaboré dans un milieu acétate, t dépôt =10min à 55°C, dans HClO ₄ 1M en absence d'acides (1) et en présence de 0,3M d'acide maléique (2), d'acide oxalique (3) et de l'acide formique (4). (a): Voltampérogramme cyclique de Ti dans HClO ₄ 1M en absence d'acides carboxyliques.	33
III.2	Voltampérogramme de l'oxydation de l'acide formique à 0.3M sur le film Cu ₂ O/ Ti à différents temps de dépôt, T=55°C, E dépôt = -160 mV/ECS.	34
III.3	Comportement du film Cu ₂ O/Ti dans une solution à 0,1M HClO ₄ contenant différentes concentrations en acides (A) Maléique, (B) oxalique, (C) formique. Vitesse de balayage: 500mV.min ⁻¹ . Figures insérées (a): Variation de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration des acides.	37
III.4	Chronoampérogrammes du film Cu ₂ O dans 1M(HClO ₄) avec différentes concentrations des acides ((A) oxalique et(B) formique). Figures insérées: Courbes de Cottrell d'oxydation des acides (oxalique et formique) à différentes concentrations.	39
III.5	Voltampérogramme de l'oxydation des acides à 0.3M sur le film Cu ₂ O/Ti à différentes vitesse de balayage: l'acide oxalique(A), l'acide formique (B). (a) : variation du courant du pic d'oxydation des acides en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage. (b) : variation du courant du pic d'oxydation des acides en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.	41
III.6	Voltamogrammes cycliques de solutions contenant 0.3 M d'AM, 0.3M d'AF et 0.3M d'AM et AF dans HClO ₄ 1M. Vitesse de balayage: 500 mV.min ⁻¹ .	43
III.7	Voltamogrammes cycliques de solutions contenant 0.3 M d'AM, 0.3M d'AO et 0.3M d'AM et AO dans HClO ₄ 1M. Vitesse de balayage: 500 mV.min ⁻¹ .	44

III.8	Voltamogrammes cycliques de solutions contenant 0.3 M d'AM, 0.3M d'AO, 0.3 M d'AF et 0.3M d'AM, AO et AF dans HClO ₄ 1M. Vitesse de balayage: 500 mV.min ⁻¹ .	45
III.9	Comportement du film Cu ₂ O/Ti dans une solution à 0.1M (KCl) contenant différentes concentrations de NO ₃ ⁻ (A). Vitesse de balayage: 500 mV.min ⁻¹ . Figure insérée (a): Variation de la densité de courant du pic de réduction en fonction de la concentration des nitrates.	47
III.10	Chronoampérogrammes du film Cu ₂ O/Ti dans une solution à 0.1M (KCl) contenant différentes concentrations en ions nitrates NO ₃ ⁻ (A). Figure insérée: Courbes de Cottrell d'oxydation des nitrites à différentes concentrations.	49
III.11	Voltampérogramme de réduction des nitrates à 0.3M sur le film Cu ₂ O/Ti à différentes vitesse de balayage(A). (a) : variation du courant du pic de réduction des nitrates en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage. (b) : variation du courant du pic de réduction des nitrates en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.	50
III.12	Comportement du film Cu ₂ O/Ti dans une solution à 0.1M de (KH ₂ PO ₄) et 0.1M de (K ₂ HPO ₄) contenant différentes concentrations de NO ₂ ⁻ (A). Vitesse de balayage: 500mV.min ⁻¹ . Figure insérée (a): Variation de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration des nitrites.	53
III.13	Chronoampérogrammes du film Cu ₂ O/Ti dans une solution à 0.1M de (KH ₂ PO ₄) et 0.1M de (K ₂ HPO ₄) contenant différentes concentrations de NO ₂ ⁻ (A). Figure insérée: Courbes de Cottrell d'oxydation des nitrites à différentes concentrations.	54

III.14	Voltampérogramme de l'oxydation des nitrites à 0.3M sur le film Cu ₂ O/Ti à différentes vitesse de balayage(A) (a) : variation du courant du pic d'oxydation des nitrites en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage. (b) : variation du courant du pic d'oxydation des nitrites en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.	56
---------------	--	-----------

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
I.1	les principales caractéristiques de Cu_2O .	4
I.2	Propriétés physiques de Cu_2O .	5
I.3	les principales caractéristiques de CuO .	6
I.4	Propriétés physiques de CuO .	7
I.5	Propriétés physico-chimique du titane	12
I.6	Propriétés physiques de l'acide formique	18
I.7	Propriétés physiques de l'acide oxalique	20
I.8	Propriétés physiques de l'acide maléique	21
I.9	Propriétés physico-chimiques de nitrate de potassium	22
I.10	Propriétés physico-chimiques de nitrite de potassium	23
II.1	Caractéristiques des produits chimiques commerciaux utilisés	27

Glossaire

Glossaire

CuO	Oxyde cuivrique.
Cu ₂ O	Oxyde cuivreux.
Å	Angstrom.
cm ³ /mol	Centimètre cube/ mole.
g/cm ³	Gramme / centimètre cube.
Z	Nombre de mailles
m _e	Masse de l'électron
eV	Electron Volt.
J/ (K .mol)	Joule / Kelvin. mole.
g/mol	Gramme / mole
M	Masses Molaires.
cm ² /s	Centimètre carré / Seconds
(H K L)	Indices De Miller
W. K ⁻¹ .m ⁻¹	watt/kelvin.mètre
k	La conductivité thermique.
α	Diffusivité thermique.
Ti	Le titane
Ω	Ohm
V	volt
A	Ampère
K	kelvin
AF	L'acide formique (CH ₂ O ₂ ou HCOOH)
AM	L'acide maléique (C ₄ H ₄ O ₄)
AO	L'acide oxalique (HOOC-COOH)
kPa	kilopascal
g/l	Gramme/litre
ρ	Masse volumique
T°	La température

°C	Degré Celsius
KNO ₃	Nitrate de potassium
KNO ₂	Nitrite de potassium
NO ₂ ⁻	Ion nitrite
NO ₃ ⁻	Ion nitrate
KCl	Chlorure de potassium
H ₂ O	l'Eau
CH ₃ COONa	Acétate de sodium
(CH ₃ COO) ₂ Cu	Acétate de cuivre
HClO ₄	Acide perchlorique
K ₂ HPO ₄	Di-potassium hydrogénophosphate
KH ₂ PO ₄	Potassium dihydrogénophosphate
HCl	Acide chlorhydrique
CH ₂ O ₄	Acide formique
C ₂ H ₂ O ₄	Acide oxalique
C ₄ H ₄ O ₄	Acide maléique
HClO ₄	Acide perchlorique
ECS	Electrode Au Calomel A KCl Saturée
cm ²	Centimètre carré
CE	Contre électrode
ER	Electrode De Référence
ET	Electrode De Travail
CV	voltampérométrie cyclique
i	Densité Du Courant
I	Intensité de courant
ipa, ipc	Courant de pic anodique et cathodique
CA	Chronoampérométrie
E°	Potentiel Libre
Epa, Epc	Potentiels De Pic Anodique Et Cathodique
ENH	Electrode Normale A Hydrogène

ε	Epaisseur.
F	Le Faraday (96500 C/mol).
pH	potentiel Hydrogène
Vb	Vitesse de balayage
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
D	coefficient de diffusion
C	concentration
t	temps
n	Nombre d'électrons d'échange

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Généralités sur les Oxydes de Cuivre

I.1. Généralité.....	3
-----------------------------	----------

I .1.1. Propriétés de l'oxyde cuivreux Cu_2O	4
--	---

I .1.1.1. Propriétés cristallines.....	4
--	---

I .1.1.2. Propriétés physiques	5
--------------------------------------	---

I.1.2. Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO).....	6
--	---

I.1.2.1. Propriétés structurales	6
--	---

I.1. 2.2. Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO).....	7
---	---

I. 1.2.3. Propriétés optoélectroniques	7
--	---

I.1.2.3.1. Propriétés électroniques	7
---	---

I.1.2.3.2. Propriétés optiques.....	8
-------------------------------------	---

I.2. Propriétés des couches minces	8
---	----------

I.2.1. Définition d'une couche mince.....	8
---	---

I.2.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince	8
---	---

I.3. Le substrat	9
-------------------------------	----------

I.3.1. Nettoyage du substrat.....	10
-----------------------------------	----

I.3.2. Propriétés du titane	10
-----------------------------------	----

I.3.2.1. Propriétés cristallographique du titane	11
I.3.2.2. Propriétés physico-chimiques de titane	12
I.4. Electrodeposition	13
I.4.1. Définition de l'électrodeposition	13
I.4.2. Electrodeposition des oxydes	14
I.4.3. Facteurs influençant un dépôt électrolytique.....	15
I.4.3.1. La température.....	15
I.4.3.2. Agitation de l'électrolyse.....	15
I.4.3.3. pH du bain.....	15
I.4.3.4. La densité de courant.....	16
I.5. Généralités sur les semi-conducteurs	16
I.5.1. Définition d'un semi-conducteur	16
I.5.2. La conductivité électrique d'un semi-conducteur	16
I.6. Propriétés physico-chimiques des acides carboxyliques	17
I.6.1. L'acide formique.....	17
I.6.1.1. Propriétés chimiques.....	17
I.6.1.2. Propriétés physiques.....	18
I.6.2. L'acide oxalique	19
I.6.2.1. Propriétés chimiques.....	19
I.6.2.2. Propriétés physiques.....	20
I.6.3. L'acide maléique.....	20
I.6.3.1. Propriétés physico-chimiques de l'acide maléique.....	21
I.7. Propriétés physico-chimiques des acides minéraux:.....	21
I.7.1. Nitrate de potassium.....	21
I.7.1.1. Propriétés physico-chimiques de Nitrate de potassium.....	22
I.7.2. Nitrite de potassium	22
I.7.2.1. Propriétés physico-chimiques de Nitrite de potassium.....	23

Chapitre II :

Conditions et Méthodes Expérimentales

II.1. Conditions expérimentales.....	24
II.1.1. Cellule électrochimique.....	24
II.1.2. Les électrodes.....	24
II.1.2.1. Electrode de travail.....	24
II.1.2.2. Electrode de référence.....	25
II.1.2.3. Electrode auxiliaire ou contre électrode.....	26
II.1.3. Milieu électrolytique.....	26
II.1.3.1. Réactifs utilisées.....	26
II.1.3.2. Préparation des solutions.....	28
II.1.3.2.1. Solutions électrolytiques.....	28
II.1.3.2.2. Solution des tests d'oxydation et réduction.....	28
II.2. Dispositifs de mesures électrochimiques.....	28
II.3. Méthodes expérimentales.....	29
II.3.1. voltampérométrie cyclique	29
II.3.1.1. Principe.....	30
II.3.2. Chronoampérométrie	31

Chapitre III:

Résultats et discussions

III.1. Oxydation des acides carboxyliques sur le dépôt Cu₂O/Ti.....	32
III.1.1. Comportement électrocatalytique de l'oxyde cuivreux Cu ₂ O/Ti vis-à-vis de l'oxydation de l'acide maléique, l'acide oxalique et l'acide formique....	33

III.1.2. Influence du temps de dépôt.....	34
III.1.3. Etude cinétique de l'activité électrocatalytique des couches Cu ₂ O/ Ti vis-à-vis de l'oxydation des acides carboxyliques.....	35
III.1.3.1. Effet de la concentration des acides carboxyliques.....	35
III.1.3.2. Etude par chronoampérométrie des acides carboxyliques.....	37
III.1.3.3. Effet de la vitesse de balayage sur l'oxydation des acides carboxyliques.....	40
III.1.3.4. Conclusion.....	42
III.1.4. Solutions contenant plusieurs acides.....	42
III.1.4.1. Acide maléique et acide formique.....	42
III.1.4.2. Acide maléique et acide oxalique.....	43
III.1.4.3. Acide maléique, acide oxalique et acide formique.....	44
III.1.4.4. Conclusion.....	45
III.2. Etude par voltampérométrie de la réduction des ions nitrates sur électrode de Cu₂O/Ti.....	45
III.2.1. Etude cinétique de l'activité électrocatalytique des couches Cu ₂ O/ Ti vis-à-vis de réduction des nitrates.....	46
III.2.1.1. Effet de la concentration des ions nitrates.....	46
III.2.1.2. Etude par chronoampérométrie des ions nitrates.....	47
III.2.1.3. Effet de la vitesse de balayage sur l'oxydation des ions nitrates.....	49
III.2.1.4. Conclusion.....	51
III.3. Etude par voltampérométrie de l'oxydation des ions nitrites sur électrode de Cu₂O/Ti.....	51
III.3.1. Etude cinétique de l'activité électrocatalytique des couches Cu ₂ O/ Ti vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites.....	52
III.3.1.1. Effet de la concentration des ions nitrites.....	52

III.3.1.2. Etude par chronoampérométrie des nitrites.....	53
III.3.1.3. Effet de la vitesse de balayage sur l'oxydation des ions nitrites.....	54
III.3.1.3. Conclusion.....	56
Conclusion générale.....	58
Références bibliographique.	

Introduction

Générale

Introduction générale

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration[1].

Le développement, des applications de nouveaux matériaux particulièrement de type nanométriques ont fait l'objet d'une intense activité de recherche au cours de ces dernières années qui explique à la fois par le progrès des techniques de dépôts et par les propriétés physiques nouvelles de ces structures artificielles intéressantes aussi bien du point de vue fondamental que du point de vue applications, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, électro catalyse, nanotechnologie [2].

Plusieurs méthodes d'élaboration des nanomatériaux se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Le dépôt électrochimique est une méthode alternative simple et moins onéreuse à mettre en œuvre; c'est de plus une technique couramment employée dans l'industrie [3].

*L'*industrie chimique représente une part importante dans l'économie mondiale. Certains produits utilisés sont rejetés dans les eaux naturelles sans qu'ils soient détruits systématiquement par des procédés de traitement. En particulier, de nombreux composés organiques contenus dans les effluents industriels sont toxiques pour l'environnement.

En ce sens, ce travail s'inscrit dans une suite de projets visant à l'application des films d'oxydes métalliques de type Cu_2O élaborés sur un substrat en titane par la méthode d'électrodéposition, dans l'oxydation électrochimique des composés organiques tels que les acides carboxyliques.

Ce manuscrit comporte trois chapitres :

Le premier chapitre donne un aperçu sur l'étude bibliographique et les propriétés des oxydes de cuivre ainsi que leurs principales applications.

Le deuxième chapitre expose les méthodes expérimentales, les milieux d'étude ainsi que les diverses techniques employées.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats expérimentaux obtenus lors dans notre étude.

Introduction générale

Enfin le mémoire comprend une conclusion générale ou sont regroupés les principaux résultats obtenus.

Chapitre I :
Généralités sur les
Oxydes de
Cuivre

Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur l'oxyde de cuivre, suivi de quelques définitions sur le substrat, sur les couches minces ainsi que les différentes méthodes d'élaboration des oxydes.

I.1. Généralités

Les oxydes de cuivre existent sous deux formes thermodynamiquement stables. Il s'agit de l'oxyde cuivreux Cu_2O ou cuprite et de l'oxyde cuivrique CuO ou ténorite. Notons que l'oxyde de cuivre a été la première substance connue, avec le sélénium, à se comporter comme un semi-conducteur. Il existe également un troisième oxyde de cuivre qui correspond à une valence mixte de cuivre $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ qui est le paramélaconite (Cu_4O_3). Il est métastable et donc très peu observé [4].

a-Oxydation du cuivre en Cu_2O

Le cuivre s'oxyde en Cu_2O sous air entre 170 et 200°C [5, 6, 7]

Quand le cuivre s'oxyde en Cu_2O Il y a modification de la structure, l'insertion d'oxygène et la réorganisation des atomes de cuivre conduit à une expansion de plus de 65% en volume molaire. Cette modification peut générer des porosités ou des défauts dans la microstructure des matériaux.

b- Oxydation du Cu_2O en CuO

L'oxyde cuivrique CuO est obtenu par l'oxydation de Cu_2O à partir de 300°C [6,7].

Le CuO ne forme jamais par oxydation directe du cuivre métallique, il se forme par l'oxydation de Cu_2O . Il est impossible thermodynamiquement d'exister le cuivre avec CuO , car quelle que soit la température, l'enthalpie de formation du Cu_2O est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de CuO .

I.1.1. Propriétés de l'oxyde cuivreux Cu_2O

L'oxyde cuivreux Cu_2O est le matériau le plus ancien de l'électronique des semi-conducteurs. Il a été l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, jusqu'à présent ses propriétés électroniques et atomiques continuent à surprendre les chercheurs [8].

I.1.1.1. Propriétés cristallines

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ [9], Il peut être décrit comme une cellule cubique avec une constante de réseau $a=0.427\text{nm}$, dont des atomes d'oxygènes sont aux angles avec une unité tétraédrique Cu_4O au centre.

Dans le réseau, chaque atome de cuivre coordonne avec deux atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre[10],ce qui rend la stœchiométrie de 2:1.

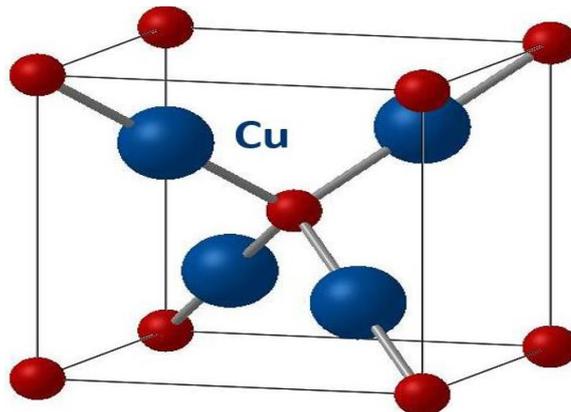


Figure I.1: Structure cristalline de Cu_2O .

Les caractérisations structurales de Cu_2O sont reportées dans le tableau I-1:

Tableau I.1: les principales caractéristiques de Cu_2O .

Groupe d'espace	$\text{Pn}\bar{3}\text{m}$
Paramètre de maille (\AA)	$a=4.2696$
Volume(\AA^3)	77.83
Volume molaire ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)	23.44
Masse volumique (g.cm^{-3})	6.106
Z	2

I.1.1.2. Propriétés physiques

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est un solide rougeâtre, c'est un semi-conducteur de type p [11] et il ne se dissout pas dans l'eau [12]. Il a une bande d'énergie interdite directe de 1,9~ 2,1 eV. Il peut être préparé par oxydation thermique [13,14], par oxydation anodique [15], par pulvérisation [16] et par déposition électrochimique [17]. Les propriétés électriques des films d'oxyde cuivreux varient considérablement avec les méthodes de préparation, qui résultent de la grande variation de la résistivité des films Cu_2O [11].

En outre, il présente des propriétés intéressantes comme une riche structure excitonique, qui permet l'observation d'une série bien définie de caractéristiques excitoniques dans le spectre d'absorption et de photoluminescence de Cu_2O en vrac [12].

D'autres propriétés physiques du matériau sont données dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Propriétés physiques de Cu_2O [18].

Densité	6
Masse moléculaire	143.092 g/mol
Masse volumique	6.106 g/cm ³
Volume molaire	23.44 cm ³ /mol
Constantes de réseau à température ambiante	4.27 Å°
Point de fusion	1235 °C
Permittivité relative	7.5
Masse de la bande conduction	0.98 me
Masse de la bande de valence	0.58 me
Longueur de la liaison Cu-O	1.85 Å°
Longueur de la liaison O-O	3.68 Å°
Longueur de la liaison Cu-Cu	3.02 Å°
Energie de bande interdite	2.09 eV
Capacité thermique spécifique	70 j. K ⁻¹ .mol ⁻¹
La conductivité thermique(k)	4.5 W. K ⁻¹ .m ⁻¹
Diffusivité thermique (α)	0.015 cm ² /s

I.1.2. Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO)

L'oxyde cuivrique ou l'oxyde de cuivre (II) (CuO) est un solide noir à structure ionique fondant vers 1200°C en dégageant un peu d'oxygène [19]. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitations, pulvérisation et déposition électrochimique [10,20].

I.1.2.1. Propriétés structurales

L'oxyde cuivrique forme un cristal ténorite beaucoup plus compliqué. La maille monoclinique contient quatre molécules CuO. Ces constantes de réseau sont : $a=0.47$ nm, $b=0.34$ nm, $c=0.51$ nm. Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan (110), chaque atome de Cu est lié à quatre atomes O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome de O est coordonné à quatre atomes de Cu pour former un tétraèdre déformé [12].

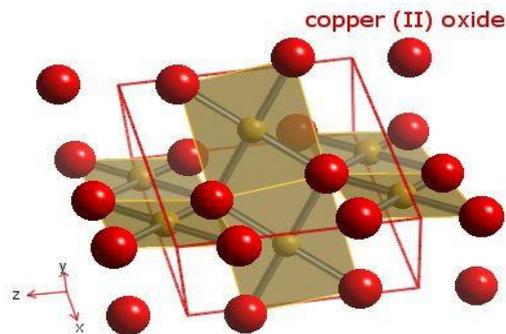


Figure I.2: Structure cristalline de CuO [21].

Tableau I.3: les principales caractéristiques de CuO[22]

Structure	Monoclinique
Groupe spatial	C2/c
Paramètres de maille (Å)	$a = 4.69$ Å $b = 3.42$ Å $c = 5.13$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99.57^\circ$
Z	4

I.1.2.2. Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO)

D'autres propriétés physiques du matériau sont indiquées dans le **tableau I.4** suivant :

Tableau I.4: Propriétés physiques de CuO[12].

Densité	6,4
Masse moléculaire	79,55 g/mol
Constantes de réseau à température ambiante	a = 4.69 Å b = 3.42 Å c = 5.13 Å β = 99.54 Å
point de fusion	1134°C
permittivité relative	12,0
Masse de la bande de conduction	0,16-0,46 me
Masse de la bande de Valence	0,54-3,7 me
longueur de la liaison Cu-O	1,95 Å
longueur de la liaison O-O	2,62 Å
longueur de la liaison Cu-Cu	2,90 Å
Énergie de bande interdite à température ambiante (E_g)	1,2 eV

I. 1.2.3. Propriétés optoélectroniques

A partir de La connaissance des structures de bandes des différents oxydes à base du cuivre ils sont établis une relation entre l'arrangement des atomes dans la structure et les propriétés physiques et particulièrement les propriétés optoélectroniques.

I.1. 2.3.1. Propriétés électroniques

La caractérisation des oxydes de métaux de transition est par des structures de bandes qui leur confèrent leurs propriétés électroniques (conducteur, semi-conducteur, isolant). Ces

diagrammes sont formés par les positions relatives de la bande de valence (BV) formée par les orbitales moléculaires occupés qui correspondent principalement les orbitales $2p^6$ de l'oxygène et de la bande de conduction (BC) composée par les orbitales moléculaires vides qui sont généralement associées au cation métallique. A chaque composé à base du cuivre, correspond donc un diagramme mono électrique.

I. 1.2.3.2. Propriétés optiques

Les cations de métaux de transition composent des oxydes stables, souvent colorés. Pour les pierres précieuses tout comme les simples pigments, ceux sont principalement des transitions électroniques qui sont responsables des propriétés d'absorption de ces oxydes. Deux grandes classes de transitions sont à distinguer : Les transitions intra-atomiques qui donnent généralement naissance à de larges fronts d'absorption et les transitions intra-atomiques, avec l'indice de réfraction 2.63.

I.2. Propriétés des couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un empilement d'atomes dont l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que la distance entre deux surfaces limites reste de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnalité, entraînant une perturbation de la majorité des propriétés physiques [23]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans le premier, on néglige généralement le rôle des surfaces limites dans les propriétés, tandis que dans la deuxième, ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur est faible plus cet effet bidimensionnel est important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [24].

I.2.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

La formation d'une couche mince passe toujours par trois étapes qui peuvent être séparées les unes des autres ou complètement superposées selon le processus suivi [25].

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer : elles peuvent provenir de sources différentes : solide, liquide ou vapeur.

- Transport de ces espèces de la source vers le substrat : c'est la partie cruciale d'un dépôt, parce que la manière de transport détermine la qualité de la couche (film).
- Dépôt et croissance de la couche sur le substrat : l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans le processus du dépôt et essentiellement dans l'orientation de la structure de la couche.

L'obtention de propriétés optimales des couches minces impose de conférer une structure texturée et orientée aux couches. Pour réussir une telle croissance, nous devons prendre en compte certains paramètres dont [26].

- Technique de dépôt
- Accord de maille entre film et substrat
- Qualité du substrat
- Température de dépôt
- Composition chimique
- Vitesse de dépôt

Les couches minces de Cu_2O ont été préparées par un grand nombre de techniques telles que:

- L'électrodéposition (polarisation cathodique) [27,28].
- polarisation anodique [29].
- oxydation thermique [30].
- Dépôt chimique en phase vapeur [31].

I.3. Le substrat

Le substrat est une substance généralement solide, utilisée comme base et sur laquelle on dépose des réactifs afin d'y provoquer une réaction chimique formant des produit, il contient au moins l'un des réactifs nécessaire à la réaction.

La nature et la qualité du substrat influent de façon évidente très fortement sur la croissance épit axiale des films. Pendant le dépôt, le substrat agit comme une matrice qui impose les dimensions du paramètre de maille et les directions de croissance du film. Il faut donc qu'il y est un bon accord entre les paramètres de maille, les sites de coïncidence et les orientations cristallographiques de la couche et du substrat. D'autre part, il faut éviter l'inter diffusions entre couche et substrat qui peuvent entraîner la présence d'espèces indésirables dans la

couche et entraîner une forte dégradation de leurs propriétés. La qualité de la surface du substrat est également un facteur primordial, notamment, les irrégularités de la surface au niveau atomique et au niveau micrométrique peuvent induire la nucléation et la croissance de germes texturés différemment selon des directions non prévisibles. Ces irrégularités à la surface peuvent provenir d'un mauvais polissage ou d'une coupe des substrats hors d'une direction cristallographique prévue [26].

Le choix du substrat est lié à la nature de l'application recherchée. Certaines applications imposent l'utilisation de substrats conducteurs comme l'ITO alors que d'autres demandent des substrats isolants comme le verre [32].

I.3.1. Nettoyage du substrat

L'état de la surface du substrat joue un rôle important dans le processus de dépôt. Si la surface du substrat est contaminée avec une fraction de monocouche d'atomes d'impureté, la mobilité de surface des atomes arrivant peut être effectuée dans une mesure où l'orientation du film a peu de rapport à celui du substrat. Inversement, si la surface du substrat est essentiellement propre, les atomes qui arrivent sont susceptibles d'être adsorbés sur les sites liés à l'orientation du substrat et le film peut être préférentiellement orienté voire épitaxie [33].

I.3.2. propriétés du titane

Le titane est l'élément chimique de numéro atomique 22, de symbole Ti, c'est un métal de transition léger, résistant, d'un aspect blanc métallique, qui résiste à la corrosion.

Le titane est le vingt-deuxième élément de la classification périodique, il est également le neuvième élément le plus abondant sur terre après l'oxygène [34,35].



Figure I.3 : la présentation de titane.

1.3.2.1. Propriétés cristallographique du titane

Le titane possède deux structures thermodynamiquement stables : le système hexagonal compact (phase α) dans lequel les atomes sont disposés, et le système cubique centré (phase β) dans lequel les atomes sont disposés aux sommets et au centre de cube [34], comme la montre les figures suivantes:

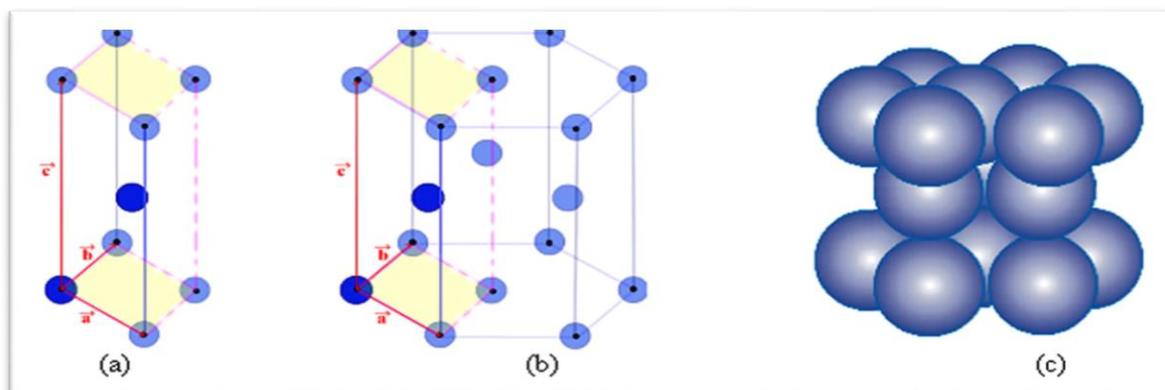


Figure I.4. Maille hexagonale compacte de titane (phase α)

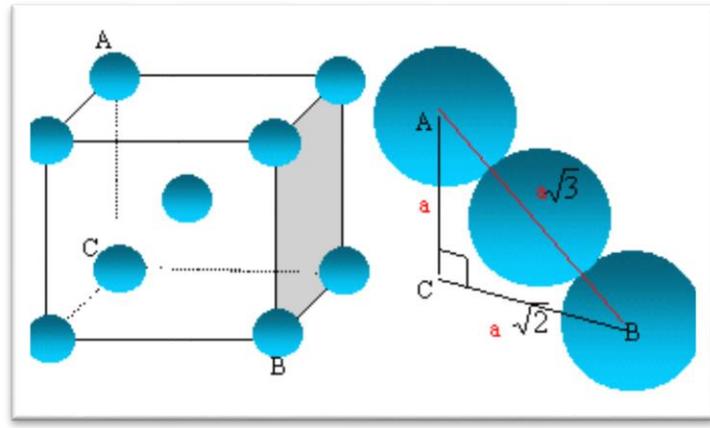


Figure I.5. Maille cubique centrée de titane (phase β)

1.3.2.2. Propriétés physico-chimiques de titane

Les propriétés du titane sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.5 : Propriétés physico-chimique du titane [34,35]

Propriétés	Valeurs
Point de fusion	1670°C
Densité	4,51
Résistivité $4,78 \cdot 10^{-9}$	$4,78 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}$
Conductivité thermique	$16,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Potentiel d'électrode normal	-1,75 V
Conductivité thermique 10^{-6}	$16,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Susceptibilité magnétique	+3,43 C.G.S. /g
Résistance à la corrosion	Très élevée
Coefficient de dilatation linéaire	$8,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

I.4. Electrodeposition

I.4.1. Définition de l'électrodeposition

L'électrodeposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, présente les différents éléments d'un montage d'électrodeposition. Pour réaliser une électrodeposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs[36,37].

Le but de l'électrodeposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal. Pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées : esthétique, magnétique et ou Electrique. Il s'agit de réactions redox qui sont déclenchées par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnelle.

Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt métallique constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^n -de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



Par exemple:



Le dépôt des métaux peut être effectué soit à un potentiel imposé correspondant au pic de réduction de l'ion, soit par balayage successif qui dépend essentiellement du matériau, de l'électrolyte et du milieu réactionnel (solvant, pH, concentration) [38]. Et quand on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n, la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F \quad \text{(Equation I.3)}$$

Où : I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal (A).

F est la constante de Faraday (96500 C/mol).

M : masse molaire (g/mol)

t : temps (s)

n : nombres d'électrons

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi, si on appelle ε l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t, la vitesse aura la forme $v = \varepsilon / t$. La masse m peut être en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \quad \text{(Equation I.4)}$$

Ou
$$m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F = M \cdot i \cdot S \cdot t / n \cdot F \quad \text{(Equation I.5)}$$

De (1) et (2), on déduit $v = \varepsilon / t = M \cdot i / n \cdot F \cdot \rho$ où i est la densité du courant [35].

I.4.2. Electrodeposition des oxydes :

Le mécanisme de l'électrodeposition de l'oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par l'électrodeposition cathodique peut être donnée comme suit :



Avec P(M) : précurseur de métal et P(O): précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution.

Le mécanisme d'électrodeposition cathodique d'oxyde peut être divisé en deux catégories différentes :

- Dans le premier cas: le précurseur du couple oxydoréduction est l'espèce du métal, comme c'est illustré dans la réaction suivante :



Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe LM (L: ligand):



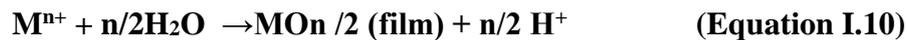
Généralement L est un peroxyde et LM est le peroxyde de l'espèce.

- Dans le deuxième cas: le précurseur d'oxydoréduction est l'oxygène précurseur (AO)

distingué) tels que : O₂, NO₃, H₂O₂



En présence de l'espèce du métal dissoute dans la solution et par l'augmentation du pH à la surface de l'électrode, les ions métalliques précipitent directement sur la surface de l'électrode comme un oxyde ou un hydroxyde et forment un film qui couvre l'électrode. Dans ce cas, on peut citer l'exemple de l'électrodéposition de l'hydroxyde de titane, en présence de NO₃ et H₂O₂. Selon :



Rappelons que dans notre cas, nous nous sommes toujours placés en solution saturée, ce qui nous permet de supposer que dans le volume de l'électrolyte nous pouvons minimiser la migration des espèces et que nous n'avons ni agité la solution, ni mis en mouvement les électrodes, et donc que le transfert de charge est essentiellement dû à la diffusion [39].

I.4.3. Facteurs influençant un dépôt électrolytique

I.4.3.1. La température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [40].

I.4.3.2. Agitation de l'électrolyse

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [41].

I.4.3.3. pH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH

constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [42,43].

I.4.3.4. La densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début. La vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée.

En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [44].

I.5. Généralités sur les semi-conducteurs

I.5.1. Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide qui conduit l'électricité à température ambiante mais moins aisément qu'un métal conducteur. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants; à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux[35].

I.5.2. La conductivité électrique d'un semi-conducteur

Dans un semi-conducteur pur les électrons périphériques d'un atome sont mis en commun avec les atomes voisins pour établir des liaisons covalentes qui assurent la cohésion du cristal. Ces électrons périphériques dits électrons de valence ne sont pas libre pour transporter le courant électrique. Pour produire des électrons de conduction on expose les électrons périphériques à la température ou à la lumière afin de rompre les liaisons covalentes, les électrons sont alors mobiles. Les défauts ainsi créés appelés "trous" ou "lacunes" participent au flux électrique. On dit que ces trous sont des porteurs d'électricité positive. Ces lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs avec la température ou sous la lumière [1].

I.6. Propriétés physico-chimiques des acides carboxyliques :

I.6.1. L'acide formique

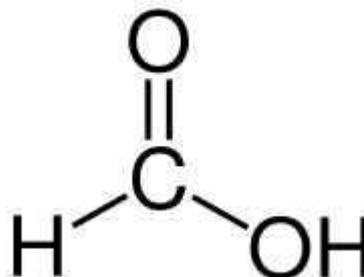
L'acide formique ou l'acide méthanoïque est le plus simple des acides carboxyliques, sa formule chimique est CH_2O_2 ou HCOOH . Il s'agit d'un acide faible qui se présente sous forme de liquide incolore à odeur pénétrante.

Il est miscible à l'eau, l'éther éthylique, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le méthanol, l'éthanol... Il est partiellement miscible dans le toluène et les xylènes.

L'acide formique est un inhibiteur de l'enzyme cytochrome oxydase mitochondriale ; il bloque ainsi l'utilisation périphérique de l'oxygène et provoque, par métabolisme anaérobie, l'apparition d'une acidose. Il est le principal métabolite du méthanol et, pour la plupart des auteurs, il est responsable de la quasi-totalité des effets toxiques de cet alcool : acidose métabolique, encéphalopathie et atteinte des voies optiques.



(a)



(b)

Figure I.6: l'acide formique : (a) en 3D. (b) la structure.

I.6.1.1. Propriétés chimiques

L'acide formique est un acide organique moyennement fort, peu stable dans les conditions normales d'utilisation; sa décomposition peut intervenir dès la température ordinaire. L'acide formique concentré se décompose lentement au stockage pour donner de l'eau et du gaz carbonique, pouvant entraîner par surpression l'explosion du conteneur.

La décomposition thermique de l'acide formique libère du monoxyde de carbone et à plus haute température du dioxyde de carbone et de l'hydrogène.

L'acide formique est un agent de réduction puissant qui peut réagir violemment avec les produits oxydants. Il attaque la plupart des métaux ainsi que de nombreux plastiques.

Le stockage de l'acide formique s'effectue généralement dans des récipients en acier inoxydable [45].

I.6.1.2. Propriétés physiques

Les propriétés physiques de l'acide formique (AF) sont illustrées dans le tableau ci-après:

Tableau I.6: Propriétés physiques de l'acide formique

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
Masse molaire	46,03 g/mol
Point de fusion	8,4 °C
Point d'ébullition	100,8 °C
Densité	1,22
Densité gaz / vapeur	1,59
Pression de vapeur	4,4 kPa à 20 °C 17 kPa à 50 °C
Indice d'évaporation	2,1
Point d'éclair 48 °C	48 °C
Température d'auto inflammation	480 °C
Coefficient de partage noctanol / eau (log Pow)	0.54
Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 14% Limite supérieure : 34%

I.6.2.L'acide oxalique

L'acide oxalique est de structure HOOC-COOH , est un solide cristallin, incolore et inodore, soluble dans l'eau, soit 12.5% en masse à 25 °C. L'acide éthanedioïque c'est le plus simple des acide dicarboxylique aliphatique, le produit commercial est un dihydrate, HOOC-COOH , H_2O , il présente une faible solubilité dans les solvants organique, la forme anhydre est particulièrement soluble dans l'alcool, peu dans l'éther et insoluble dans le benzène et le chloroforme.

Il est sous forme de poussières en suspension dans l'atmosphère, peut être à l'origine d'incendies et d'explosions, en raison de la toxicité des fumées émises lors de son combustion. Naturellement produit par l'organisme, l'acide oxalique est absorbé à des taux variables par le tube digestif. Très peu métabolisé, il est éliminé par les urines sous forme d'oxalate de calcium.

L'acide oxalique est généralement stocké dans des sacs en papier doublés de polyéthylène.

L'acide oxalique à T d'ébullition $>160\text{ °C}$ est décomposé en acide formique, CO , CO_2 , H_2O .

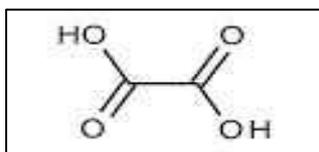


Figure I.7: La structure chimique de l'acide oxalique.

I.6.2.1. Propriétés chimiques

L'acide oxalique se décompose, à partir de 160°C, en acide formique, en monoxyde et dioxyde de carbone et en eau.

Les solutions aqueuses d'acide oxalique sont sensibles à l'action de l'air et de la lumière, avec formation de dioxyde de carbone. Sous l'influence de la lumière ultraviolette, l'acide oxalique, anhydre ou en solution, est décomposé en acide formique et en dioxyde de carbone.

L'acide oxalique peut réagir de façon dangereuse avec les oxydants puissants.

I.6.2.2. Propriétés physiques

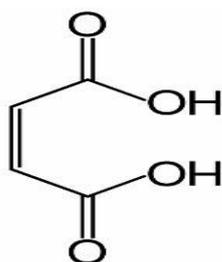
L'acide se présente sous la forme de cristaux translucides, incolores, hygroscopiques, partiellement solubles dans certains solvants comme l'éthanol et l'oxyde de diéthyle.

Tableau I.7: Propriétés physiques de l'acide oxalique

<i>Propriétés</i>	<i>Valeur</i>
Masse molaire	90,03 g/mol
Point de fusion	189,5°C
Point d'ébullition	>160°C
Densité	1.901
Solubilité	220 g/l

I.6.3. l'acide maléique

L'acide maléique (AM) est un acide dicarboxylique insaturé, est de structure $C_4H_4O_4$. Il est moins stable que son isomère fumarique, car la proximité des groupements carboxyles rend aisée une déshydratation en anhydride maléique. Les sels de ses anions et les esters sont appelés maléates, il est capable de libérer un proton plus facilement en raison de présence du groupe carboxyle dans cis permettant la relocalisation résonance la charge négative de quatre atome d'oxygène, et non pas seulement deux, il a pKa de première ionisation qui est très acide tandis qu'une seconde ionisation pKa qui est d'environ 6,07.



(a)



(b)

Figure I.8: l'acide maléique: (a) la structure. (b) en 3D.

I.7.3.1. Propriétés physico-chimiques de l'acide maléique

Les propriétés de l'acide maléique sont regroupées dans le tableau ci-après:

Tableau I.8: Propriétés physiques de l'acide maléique

Propriétés	Valeur
Masse molaire	116.1 g/mol
Pka ₁ - pka ₂	1.83-6.07
T° fusion	131 °C
T° d'ébullition	134.8 °C
Solubilité	780 g/l, Dans l'eau à 25 °C
Masse volumique	1.5920 g/cm ³
Point d'éclair	127 °C
Pression de vapeur saturante	< 0.1 mbar à 20 °C

I.8. Propriétés physico-chimiques des acides minéraux:

I.8.1. Nitrate de potassium

C'est un composé chimique, ionique de formule brute KNO₃, anhydre, il est soluble dans l'eau, il était aussi nommé dans l'ancienne nomenclature chimique française « nitrate de potasse », il s'agit le plus souvent d'une poudre cristalline incolore transparente à blanchâtre, masse saline informe et pulvérulente.

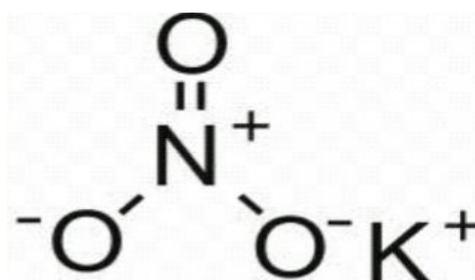


Figure I.9: La structure chimique de nitrate de potassium.

I.8.1.1. Propriétés physico-chimiques de Nitrate de potassium

Les propriétés physico-chimiques de KNO_3 sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau I.9: Propriétés physico-chimiques de nitrate de potassium

<i>Propriétés</i>	<i>Valeur</i>
Masse molaire	101.1032 g/mol
T° fusion	333 à 334 °C
T° d'ébullition	400 °C
Solubilité	90%
Masse volumique	2.1 g/cm ³

I.8.2. Nitrite de potassium

Le nitrite de potassium est un composé ionique de formule brute KNO_2 , c'est un oxyde fort susceptible d'accélérer la combustion d'autre matière.

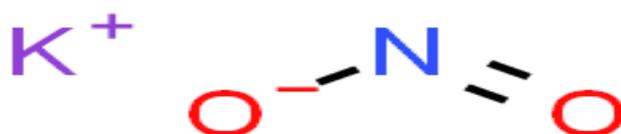


Figure I.10 : La structure chimique de nitrite de potassium.

I.8.2.1. Propriétés physico-chimiques de Nitrite de potassium

Les propriétés physico-chimiques de KNO_2 sont indiquées dans le tableau ci-après:

<i>Propriétés</i>	<i>Valeur</i>
Masse molaire	85.1038 g/mol
T° fusion	387 °C
T° d'ébullition	3060g/l, dans l'eau à 20 °C
Masse volumique	1.915 g/ml à 20 °C

Tableau I.10: Propriétés physico-chimiques de nitrite de potassium

Chapitre II:
Conditions et
Méthodes
Expérimentales

Ce deuxième chapitre a pour but de décrire les matériaux, les dispositifs et les différentes techniques utilisées dans la formation des couches minces d'oxyde de cuivre sur un substrat en titane.

II.1. Conditions expérimentales

II.1.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX d'une capacité de 150 ml. Elle est munie d'une double paroi liée à un bain thermostat pour contrôler la température.

La cellule contient trois électrodes: l'électrode de travail qui est le substrat, l'électrode de référence au calomel saturée(ECS) et l'électrode auxiliaire ou la contre électrode en or et un électrolyte. La **figure II.1** montre le schéma d'une cellule d'électrolyse.



Figure II.1. Cellule électrochimique.

II.1.2. Les électrodes

II.1.2.1. Electrode de travail

L'électrode de travail est le siège d'une réaction électrochimique. On l'appelle aussi électrode redox. Elle constitue le site d'échange entre les électrodes et les espèces électro actives.

Lors dans notre travail, nous avons utilisé une électrode de travail en titane de surface égale à 4 cm^2 .

Avant chaque utilisation, l'électrode en titane subit un traitement, elle est polie mécaniquement avec un papier abrasif de P1200 afin d'éliminer la nature mat de la surface,

nettoyée avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) diluée et rincée à l'eau distillée (Figure II.2).



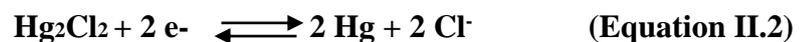
Figure II.2 : Electrode de travail.

II.1.2.2. Electrode de référence

L'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturée (ECS) (figure. II.3), caractérisée par la chaîne électrochimique suivante :



La réaction mise en jeu est :



Son potentiel par rapport à l'électrode normal à hydrogène est égal à 245 mV à 25°C.

L'électrode de référence est posée proche de l'électrode de travail pour diminuer la chute ohmique.



Figure II.3: Electrode de référence au calomel saturé (ECS).

II.1.2.3. Electrode auxiliaire ou contre électrode

L'électrode auxiliaire est une électrode constituée d'une tige en or (**figure. II.4**). Cette dernière est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant, ce qui favoriserait l'obtention de dépôts plus uniformes.



Figure II.4: Contre électrode.

II.1.3. Milieu électrolytique

II.1.3.1. Réactifs utilisées

Toutes les solutions utilisées dans nos expériences sont préparées en utilisant une eau distillée de pH=6.5.

Les caractéristiques des produits utilisés sont représentées dans le **tableau II.1** ci-dessous :

Tableau II.1: Caractéristiques des produits chimiques commerciaux utilisés.

<i>Produits</i>	<i>Formule</i>	<i>Marque</i>	<i>Densité</i>	<i>Degré de pureté</i>	<i>Destination</i>
Eau distillée	H ₂ O	De laboratoire	1	$\sigma = 2.9 \mu\text{S.cm}^{-1}$	solvant
Chlorure de potassium	KCl	Biochem Chemopharma	-	99.5%	Saturation de (ER) ECS Tampon
Acétate de sodium	CH ₃ COONa	Biochem Chemopharma	-	99%	Electrolyte support
Acétate de cuivre	(CH ₃ COO) ₂ Cu	Merck	-	99%	Donneur de Cu
Acide perchlorique	HClO ₄	Biochem Chemopharma	1.67	99%	Régulateur de pH Tampon
Acide formique	CH ₂ O ₄	Rectapur [®]	1.22	98%	Test d'oxydation
Acide oxalique	C ₂ H ₂ O ₄	Biochem Chemopharma	1.9	99.5%	Test d'oxydation
Acide maléique	C ₄ H ₄ O ₄	Biochem Chemopharma	1.59	99%	Test d'oxydation
Nitrate de potassium	KNO ₃	Rectapur [®]	-	99%	Test de réduction
Potassium dihydrogénophosphate	KH ₂ PO ₄	Biochem Chemopharma	-	99%	Tampon
Di-potassium hydrogénophosphate	K ₂ HPO ₄	Biochem Chemopharma	-	99.5%	Tampon
Nitrite de potassium	KNO ₂	Biochem Chemopharma	-	97%	Test d'oxydation
Acide chlorhydrique	HCl	Biochem Chemopharma	-	99%	Acidifier la solution électrolytique. Et nettoyage l'électrode de travail.

II.1.3.2. Préparation des solutions

Nous avons utilisé deux types de solutions, la première est employée pour l'électrodéposition de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et la seconde pour les tests d'oxydation et réduction du dépôt obtenu vis-à-vis des acides carboxyliques et des ions nitrites et nitrates.

II.1.3.2.1. Solutions électrolytiques

L'électrodéposition des couches minces d'oxyde de cuivre sur le substrat de titane est réalisée dans une solution aqueuse contenant 0.2M d'acétate de sodium (CH_3COONa) et 0.01M d'acétate de cuivre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$).

II.1.3.2.2. Solution des tests d'oxydation et réduction

Les tests d'oxydation sont réalisés pour les trois acides carboxyliques tels que l'acide formique, l'acide oxalique et l'acide maléique dans une solution d'acide perchlorique (HClO_4) à 1M et les ions de nitrites (NO_2^-) dans une solution de Potassium dihydrogénophosphate (KH_2PO_4) à 0.1M avec Di-potassium hydrogénophosphate (K_2HPO_4) à 0.1M.

Les tests de réduction sont réalisés pour les ions de nitrates (NO_3^-) dans une solution de Chlorure de potassium (KCl) à 0.1M

II.2. Dispositifs de mesures électrochimiques

Le dispositif expérimental utilisé pour les dépôts électrochimiques consiste en une cellule électrochimique à trois électrodes : l'électrode de référence (ER) au calomel saturé (ECS), une contre électrode (CE) en or et une électrode de travail (ET). Elles sont reliées à un Potentiostat-Galvanostat (Voltalab PGP 201) avec des pinces métalliques et des fils électriques, le tout est piloté par un ordinateur grâce au logiciel d'application «Volta master » (**figure II.5**).

Le logiciel est divisé en deux sous programmes :

« Volta Master mesure » qui donne accès à la programmation et à l'exécution d'une expérience avec sauvegarde des paramètres et des résultats expérimentaux.
« Volta Master traitement différé » qui donne accès au traitement de résultats et à des résultats et à des courbes stockées.

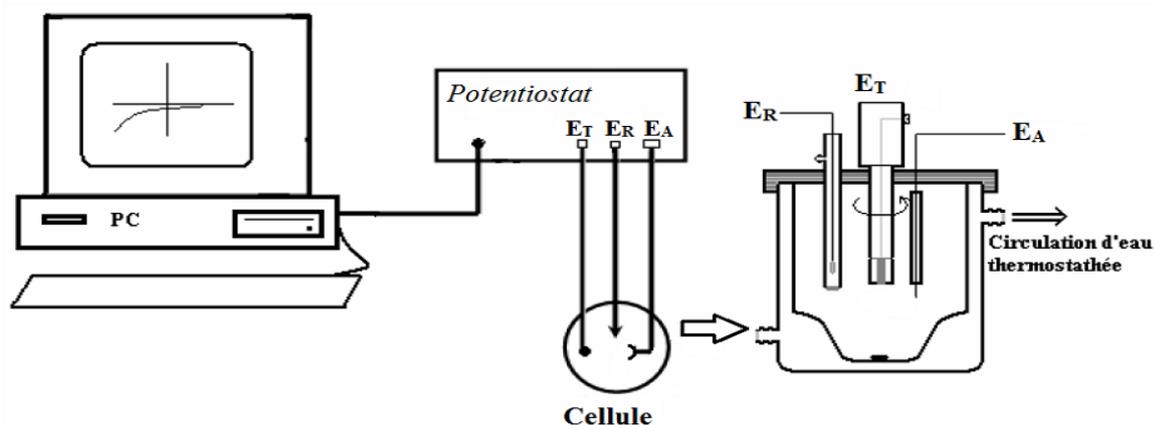


Figure II.5: Montage global de l'installation.

II.3. Méthodes expérimentales

Les principales techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration des couches minces sur le titane et pour les tests d'électro-oxydation des trois acides carboxyliques ainsi que l'oxydation des ions nitrites sont la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie.

II.3.1. voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (CV) consiste à tracer des courbes intensité - potentiel. A l'état stationnaire, ces courbes appelées voltammogrammes ou vagues. Dans la plupart des cas, les voltammogrammes sont réalisés avec une solution qui ne contient initialement qu'une des deux espèces Ox ou Red. Cependant, dans le cas général, les deux espèces redox peuvent être présentes simultanément en solution.

II.3.1.1. Principe

Les techniques de voltampérométrie se basent sur l'étude de la relation qui s'établit entre le potentiel d'électrode E et le courant i qui parcourt une cellule électrochimique lorsque ce potentiel est imposé. Le courant mesuré reflète le mécanisme et le taux des différentes réactions associées à un processus d'électrode, et permet une détermination qualitative ou quantitative des paramètres caractéristiques (thermodynamiques et cinétiques) associés lorsqu'un modèle théorique du processus est disponible.

En voltampérométrie cyclique (CV), le potentiel imposé est une fonction linéaire du temps à taux constant (vitesse de balayage), et dans une même expérience, il est varié d'abord dans une direction (généralement vers les potentiels négatifs), et ensuite dans la direction inverse. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électro actives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions. De plus, la vitesse de balayage offre un moyen direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leur mécanistique. La technique de voltampérométrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes[46].

La Figure II.6 montre la forme générale du potentiel et du courant dans une expérience de voltampérométrie cyclique.

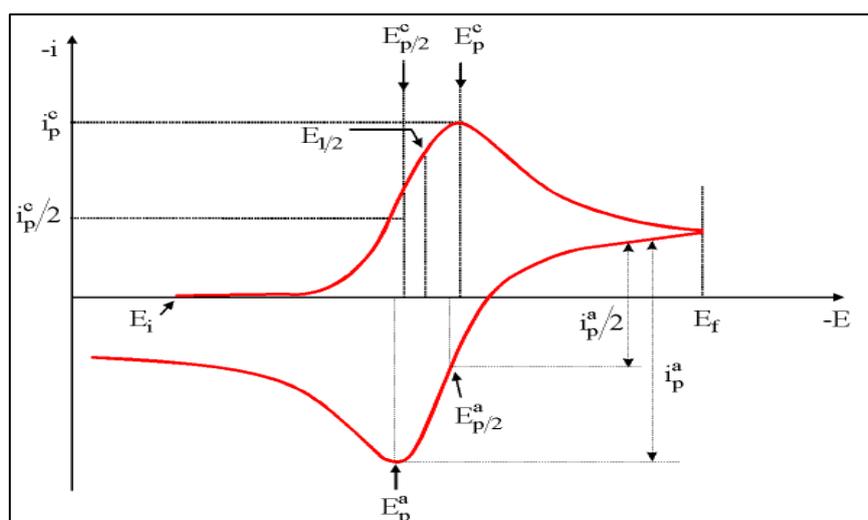


Figure II.6 : Voltampérogramme cyclique d'un couple Redox

Avec :

- i_{pa} , i_{pc} : Courant de pic anodique et cathodique
- E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique

II.3.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie (CA) consiste à imposer un saut de potentiel à partir du potentiel d'équilibre (courant nul) jusqu'à une valeur fixe, à laquelle s'effectue la réaction à l'électrode, et à mesurer le courant en fonction du temps. Sous ces conditions, le système a fait une transition d'aucune réaction à la réaction d'état stable, contrôlé par le taux de transfert de masse d'espèces électroactives vers la surface de l'électrode. Une telle transition est toujours suivie par la variation de courant jusqu'à ce que l'état stable soit accompli, comme décrit par l'équation de Cottrell [47].

La courbe chronoampérométrique (**figure II.7**) comprend trois zones distinctes:

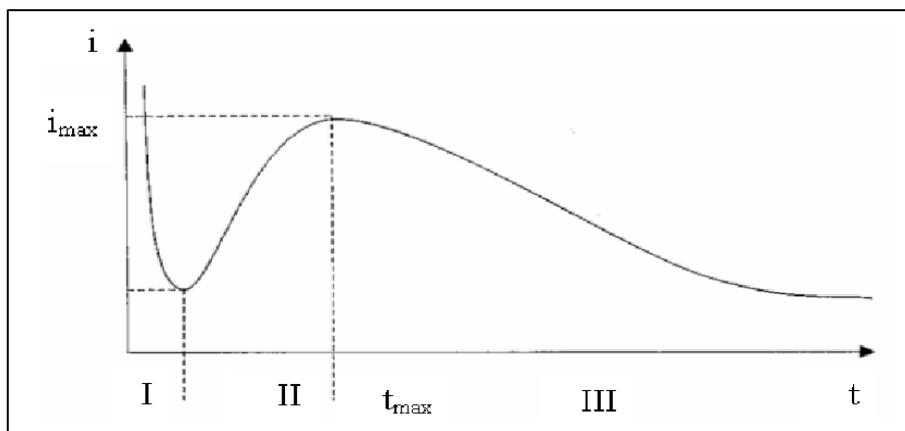


Figure II-7: La courbe courant-temps correspondante à la formation de germes tridimensionnels.

Avec :

- **Zone I** : correspond à la décharge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des germes.
- **Zone II** : correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.
- **Zone III** : correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devienne l'étape limite pour la réaction.

Chapitre III:
Résultats et
discussions

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'ensemble des résultats obtenus au cours de notre étude. Nous sommes donc intéressés au comportement de l'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$, élaboré par chronoampérométrie, vis-à-vis de l'oxydation électrocatalytique des acides carboxyliques, de l'oxydation des nitrites et de la réduction des nitrates.

III.1. Oxydation des acides carboxyliques sur le dépôt $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$

L'étude cinétique de la dégradation électrochimique des composés contenant un groupe phényle a mis en évidence le passage par des intermédiaires résultant de l'ouverture du cycle aromatique [48, 49].

L'acide maléique, un diacide composé de quatre atomes de carbone en configuration cis, est l'un des principaux intermédiaires formés lors de la minéralisation, par électrooxydation, de composés aromatiques contenus dans des déchets aqueux et on trouve également des acides carboxyliques tels que les acides oxalique et formique.

Dans notre travail, nous sommes intéressées au comportement électrocatalytique de l'oxyde cuivreux (Cu_2O), élaborés dans une étude antérieure, dans un milieu acétate, constitué de $[\text{CH}_3\text{COONa}]$ 0,2M et de $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]$ 0,01M à 55°C sur une électrode métallique en titane [50], vis-à-vis de l'oxydation des acides carboxyliques tels que l'acide maléique, l'acide oxalique et l'acide formique.

III.1.1. Comportement électrocatalytique de l'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ vis-à-vis de l'oxydation de l'acide maléique, l'acide oxalique et l'acide formique

L'oxydation de trois molécules d'acides (maléique, oxalique et formique) a été étudiée par voltampérométrie cyclique dans un milieu acide perchlorique (HClO_4) 1M conformément aux travaux de la littérature [51], en présence de 0,3 M de chaque molécule d'acide sur un film de Cu_2O déposé par chronoampérométrie dans un milieu de CH_3COONa à 0,2M et $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ à 0,01M à 55°C (**figure. III.1**).

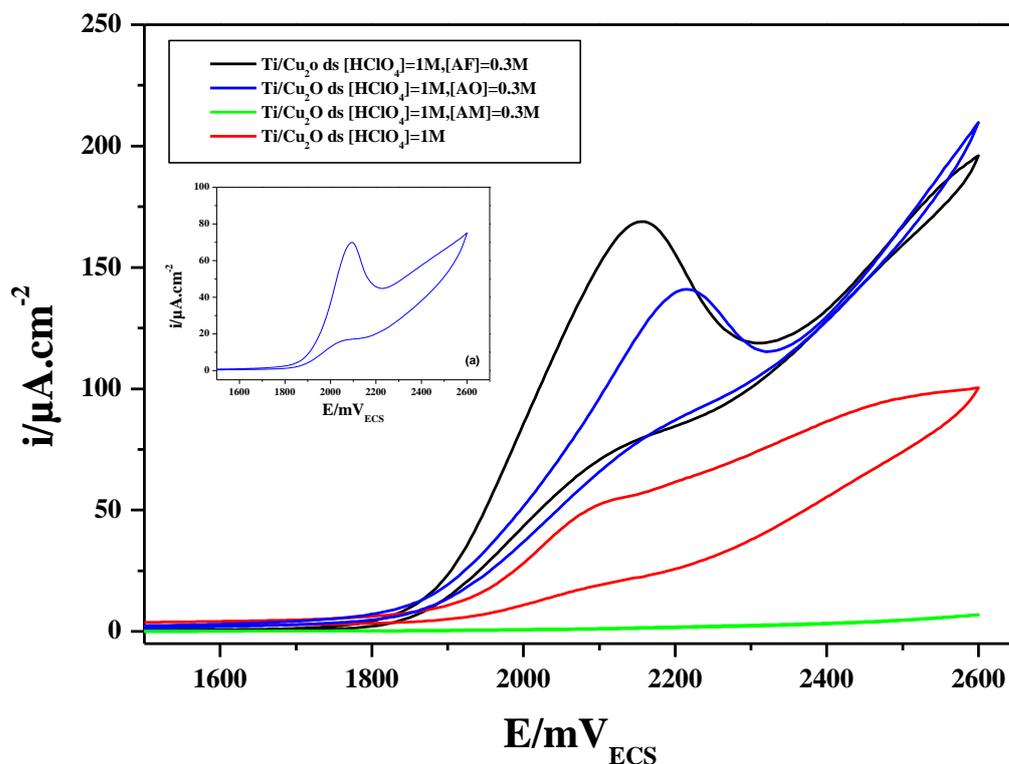


Figure.III.1: Voltampérogrammes cycliques de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ élaboré dans un milieu acétate, $t_{\text{dépôt}}=10\text{min}$ à 55°C , dans HClO_4 1M en absence d'acides (1) et en présence de 0,3M d'acide maléique (2), d'acide oxalique (3) et de l'acide formique (4).
(a): Voltampérogramme cyclique de Ti dans HClO_4 1M en absence d'acides carboxyliques

La figure III.1. Présente les courbes de voltampérométrie cycliques enregistrées dans le milieu acide hyperchlorique(HClO_4) en absence et en présence de chaque acide. On remarque que le courant anodique associé à la couche mince Cu_2O obtenue en présence des acides est supérieure à celui obtenu en leur absence (courbe 1 de la figure III.1.) pour les acides oxalique et formique(courbes(3,4) de la figure III.1).Par contre dans le cas de l'acide maléique le voltammogramme est situé en dessous de la courbe du solvant, ceci est peut être dû à l'activité de la surface qu'est réduite. Par conséquent, l'oxydation de l'acide maléique est difficile. Les résultats obtenus en absence d'acides (Ti seul dans HClO_4 1M) (figure.III.1(a)) montrent l'apparition d'un faible pic d'oxydation aux alentours de 2.1 V/ECS probablement du à l'oxydation du titane dans le milieu acide.

III.1.2. Influence du temps de dépôt

La **figure III.2** présente les courbes du courant du pic d'oxydation de l'acide formique (AF) sur les films Cu_2O préparés dans un milieu de CH_3COONa à 0,2M et $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ à 0,01M à 55°C et à des temps de dépôt de 10 mn et 15 mn.

Les résultats obtenus montrent que le temps d'électrodéposition joue un rôle important dans l'activité électrocatalytique de ces couches minces. En effet, on constate que la meilleure réponse électrocatalytique est obtenue pour un temps de dépôt de 10 mn. Par conséquent, le temps d'électrodéposition de 10 min est pris comme temps optimal pour l'oxydation de l'acide formique et le même résultat a été obtenu dans le cas des acides maléique et oxalique (résultats non présentés).

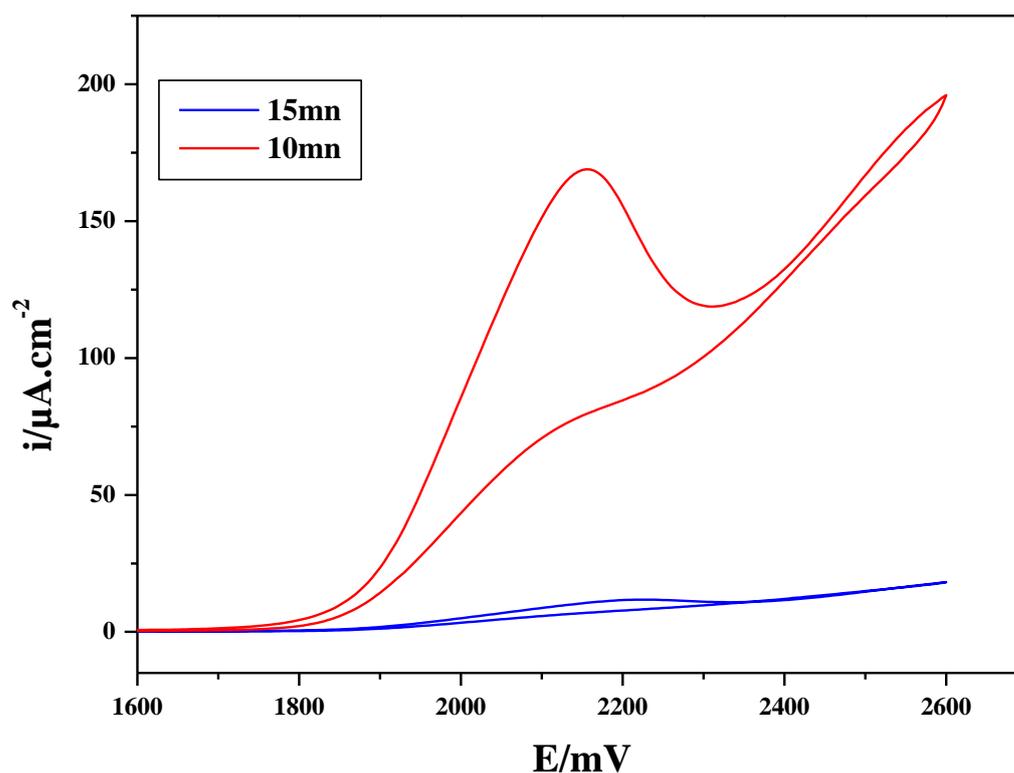


Figure III.2. Voltampérogramme de l'oxydation de l'acide formique à 0.3M sur le film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ à différents temps de dépôt, $T=55^\circ\text{C}$, $E_{\text{dépôt}} = -160 \text{ mV/ECS}$.

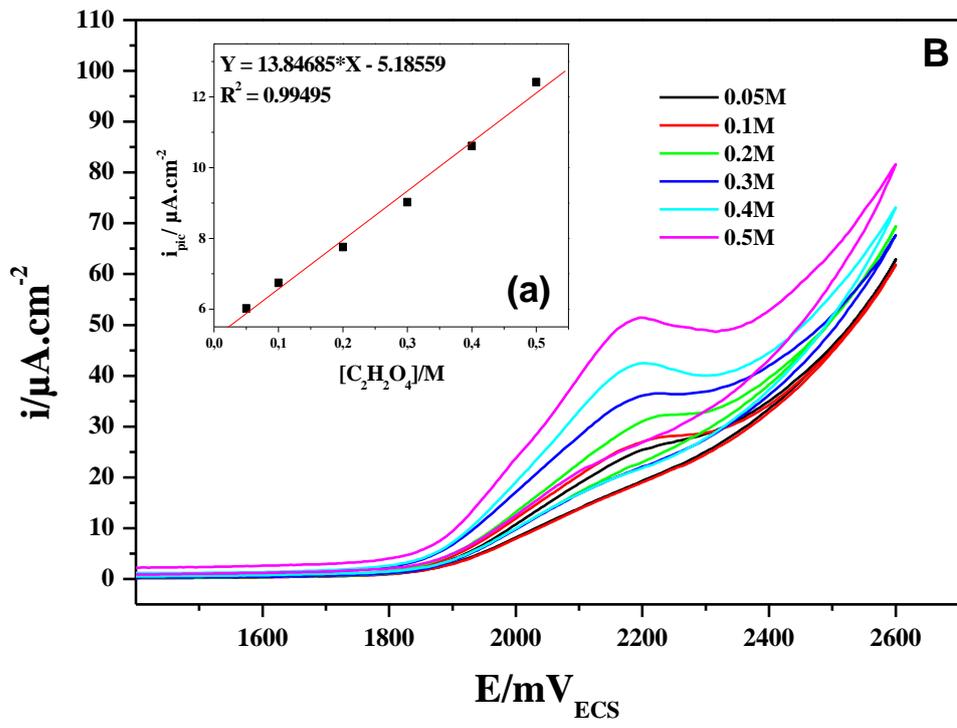
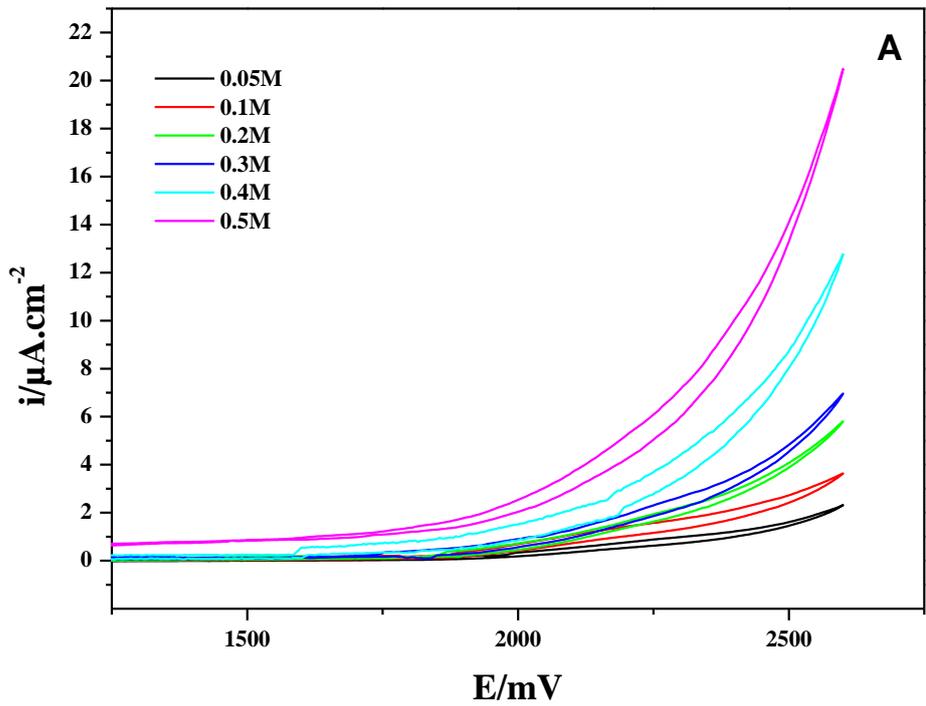
III.1.3. Etude cinétique de l'activité électrocatalytique des couches $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ vis-à-vis de l'oxydation des acides carboxyliques

III.1.3.1. Effet de la concentration des acides carboxyliques

L'effet de la concentration des acides (maléique, oxalique et formique) sur la réponse électrocatalytique du film mince Cu_2O élaboré sur une électrode en titane dans un milieu acétate pendant 10 min et à 55°C a été étudié dans une solution acide HClO_4 à 1 M (**Figure. III.3**). Les résultats montrent que les courants d'oxydation anodiques vont dans le sens de l'augmentation de la concentration en acides de 0.05M à 0.5M. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la concentration en acides entraîne une augmentation du nombre de molécules d'acides sur la surface active et cela se traduit par une augmentation du courant d'oxydation sur le film mince $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$.

On remarque que les voltammogrammes cycliques à différentes concentrations en acide maléique présentent un courant spécifique d'oxydation situé dans la zone de décharge de l'eau (2,0 à 2,1 V/ECS) et on constate également l'absence des pics d'oxydation sur la surface active. On peut conclure que l'oxydation de l'acide maléique est inhibée par son absorption sur l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ (**Figure. III.3.A**).

Le tracé des courants des pics d'oxydation en fonction de la concentration de l'acide oxalique et de l'acide formique sont représentés sur la **figure.III.3.B.C(a)**. Nous observons que le courant d'oxydation de ces acides varie linéairement avec la concentration, indiquant ainsi que le courant d'oxydation est proportionnel à sa concentration. Ceci confirme l'oxydation électrocatalytique de ces deux acides sur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$. Cette observation est intéressante car elle confirme le phénomène de transport de masse.



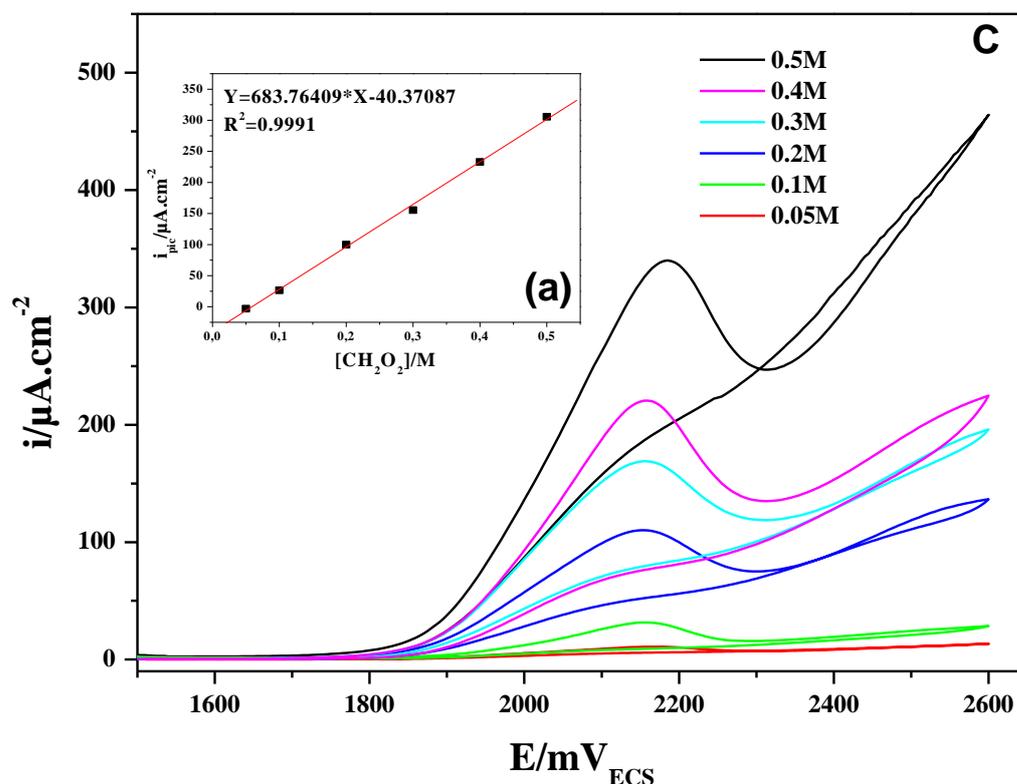


Figure. III.3. Comportement du film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ dans une solution à 0,1M HClO_4 contenant différentes concentrations en acides (A) Maléique, (B) oxalique, (C) formique. Vitesse de balayage: $500\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figures insérées (a): Variation de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration des acides.

III.1.3.2. Etude par chronoampérométrie des acides carboxyliques

La cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide oxalique et de l'acide formique sur l'électrode $\text{Cu}_2\text{O} / \text{Ti}$ préparé dans un milieu acétate à 55°C pendant 10 min a été étudié par chronoampérométrie. Les chronoampérogrammes sont illustrés sur les **figure.III.4. (A.B)**. On remarque que les courbes obtenues dans le cas de l'acide oxalique sont à double étapes pour des tensions imposées de 1.1 et 2.2 V/ECS correspondant respectivement à la première et à la deuxième oxydation électrocatalytique de l'acide oxalique et ce à différentes concentrations **figure.III.4. (A)**.

L'allure des courbes montre des paliers de densité de courant au cours du temps, correspondant à l'oxydation de cet acide sur la surface de l'électrode de Cu₂O, ce qui confirme la bonne activité catalytique de Cu₂O envers l'oxydation de l'acide oxalique. Au début du processus, on observe que le courant décroît légèrement, indiquant que le processus de diffusion prédomine lors de l'oxydation des molécules d'acide oxalique.

Dans le cas de l'acide formique, nous observons sur la **figure III.4. (B)** l'évolution du courant en fonction du temps, à une tension imposée de 2.2 V/ECS correspondante au potentiel d'oxydation de l'acide formique sur l'électrode de Cu₂O / Ti et à différentes concentrations en cet acide. L'allure des courbes est caractérisée par une chute de courant pour des temps courts, puis on enregistre des paliers correspondants à l'oxydation de cet acide à la surface de l'électrode. Nous remarquons, que la densité du courant enregistrée augmente avec l'augmentation de la concentration en acide formique.

Pour une réaction électrochimique dont la cinétique est sous contrôle diffusionnel, l'expression du courant en fonction du temps est décrite par la relation de Cottrell [52] (**équation III.1**). Les courbes insérées dans la **figure. III.4** présentent les tracés du courant d'oxydation obtenu à 2.2V (correspondant au potentiel d'oxydation des acides (oxalique et formique) en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps, pour différentes concentrations d'acides. Comme le montre les courbes insérées, une bonne linéarité a été observée. Les données présentées ici suggèrent que l'oxydation de ces acides est contrôlée par le processus de diffusion.

$$i(t) = n F C D^{1/2} \pi^{1/2} t^{-1/2} \quad \text{(Equation. III.1)}$$

$i(t)$: densité de courant (A/cm²)

n: Nombre d'électrons d'échange.

D : constante de diffusion (cm²/s)

C : concentration (mol/cm²)

F : constante de Faraday (C)

t : temps (s)

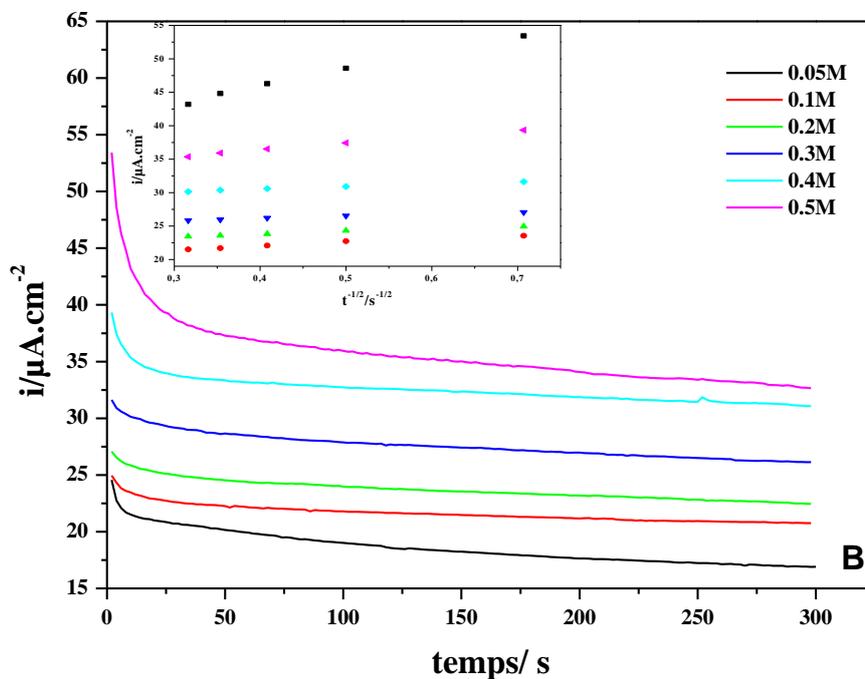
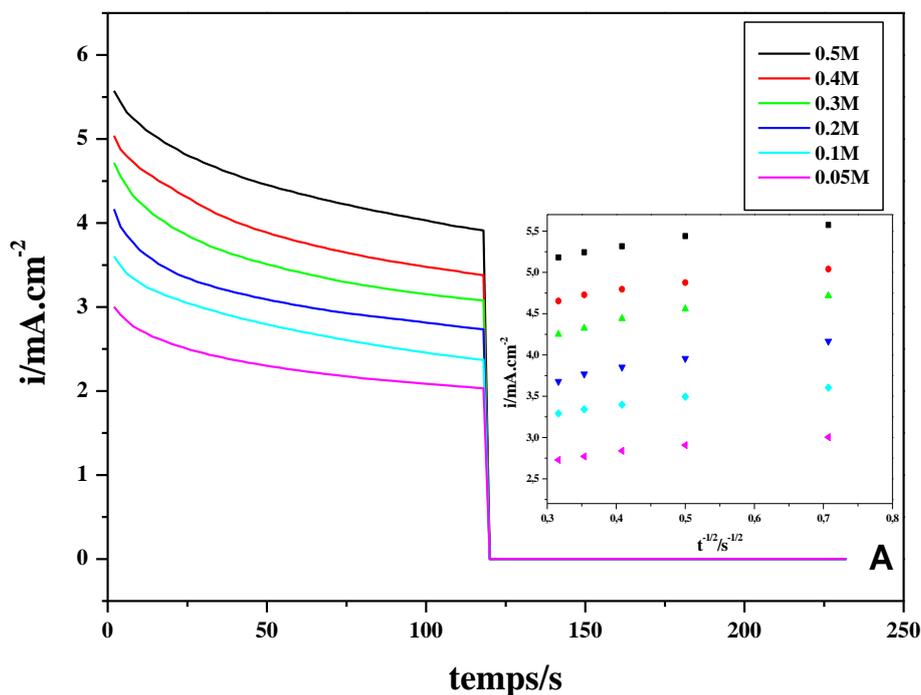


Figure.III.4. Chronoampérométries du film Cu_2O dans 1M(HClO_4) avec différentes concentrations des acides ((A) oxalique et(B) formique).

Figures insérées: Courbes de Cottrell d'oxydation des acides (oxalique et formique) à différentes concentrations.

III.1.3.3. Effet de la vitesse de balayage sur l'oxydation des acides carboxyliques

Pour obtenir des informations sur le mécanisme électrocatalytique de la réaction d'oxydation des acides carboxyliques sur le film Cu₂O/Ti une étude cinétique a été réalisée en fonction de la vitesse de balayage. La **figure.III.5 (A.B)** présente respectivement des voltammogrammes de l'oxydation de l'acide oxalique et de l'acide formique à différentes vitesses de balayage. On remarque que l'augmentation de la vitesse de balayage provoque une augmentation du courant anodique et un déplacement positif du potentiel d'oxydation de l'acide oxalique et formique. La variation du potentiel du pic se manifeste généralement pour des réactions électrochimiques irréversibles, contrôlées par la diffusion [53, 52].

On constate sur la **figure III.5. (a)** que le tracé du courant d'oxydation de ces acides carboxyliques croît linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ce qui indique que la réaction est sous contrôle diffusionnel.

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel «b» est évaluée en utilisant **l'équation III.2** ci-dessous valable pour des processus contrôlés par la diffusion.

$$E_p = b/2 \ln v + \text{constante}$$

Equation.III.2

Où b : pente de Tafel.

v : vitesse de balayage (mV/s).

Le tracé $E_p = f(\ln v)$ (**figure III.5. (b)**) est une droite de la forme $Y = A.X + B$, ce qui confirme que le processus d'oxydation électrocatalytique est diffusionnel.

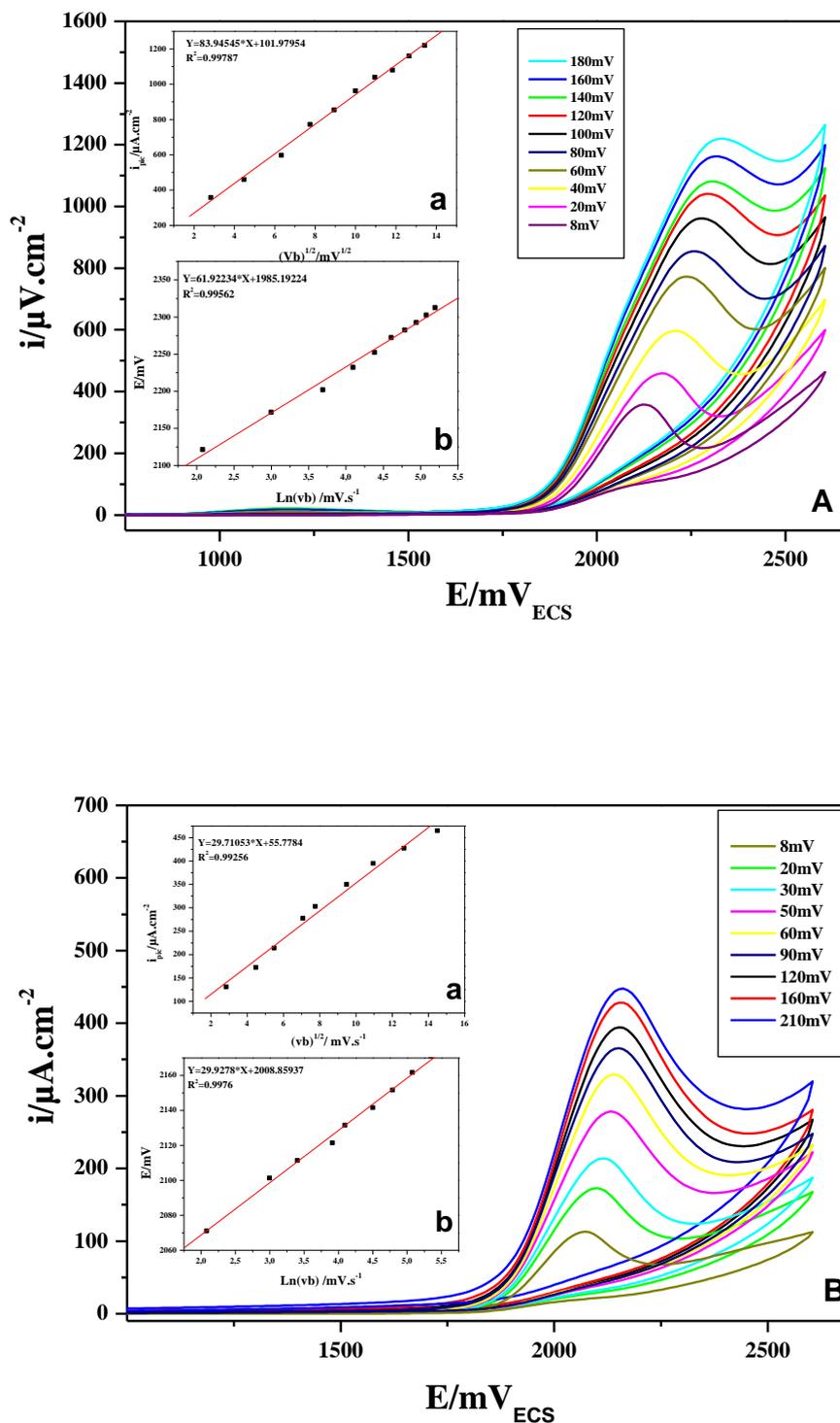


Figure.III.5 : Voltampérogramme de l'oxydation des acides à 0.3M sur le film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ à différentes vitesse de balayage: l'acide oxalique(A), l'acide formique (B).
 (a) : variation du courant du pic d'oxydation des acides en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.
 (b) : variation du courant du pic d'oxydation des acides en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

III.1.3.4. Conclusion

Les résultats obtenus indiquent clairement que l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ présente une excellente activité électrocatalytique pour l'oxydation des acides carboxyliques en milieu acide hyperchlorite (HClO_4) ainsi l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ peut présenter un intérêt promoteur pour la détection de composés aromatiques contenus dans des déchets aqueux.

III.1.4. Solutions contenant plusieurs acides

Des solutions aqueuses contenant simultanément l'acide maléique avec d'autres acides (chacun à une concentration 0.3 M, dans l'acide perchlorique 1M, ont été étudiées par voltamétrie cyclique.

III.1.4.1. Acide maléique et acide formique

Le voltamogramme de la solution contenant les deux acides, présenté, à la **figure III.6**, montre une allure proche de la courbe obtenue pour l'acide maléique seul. L'acide formique, lorsqu'il est seul en solution présente un pic d'oxydation au environ de 2.1 V/ECS, la présence d'acide maléique bloque l'activité de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$. On remarque dans la zone de potentiel comprise entre 1.5 et 2.5 V/ECS, un courant d'oxydation supérieur à celui de l'acide maléique seul pour la solution contenant les deux acides. L'oxydation de l'acide formique est donc ralentie en raison de l'absorption de l'acide maléique sur l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$.

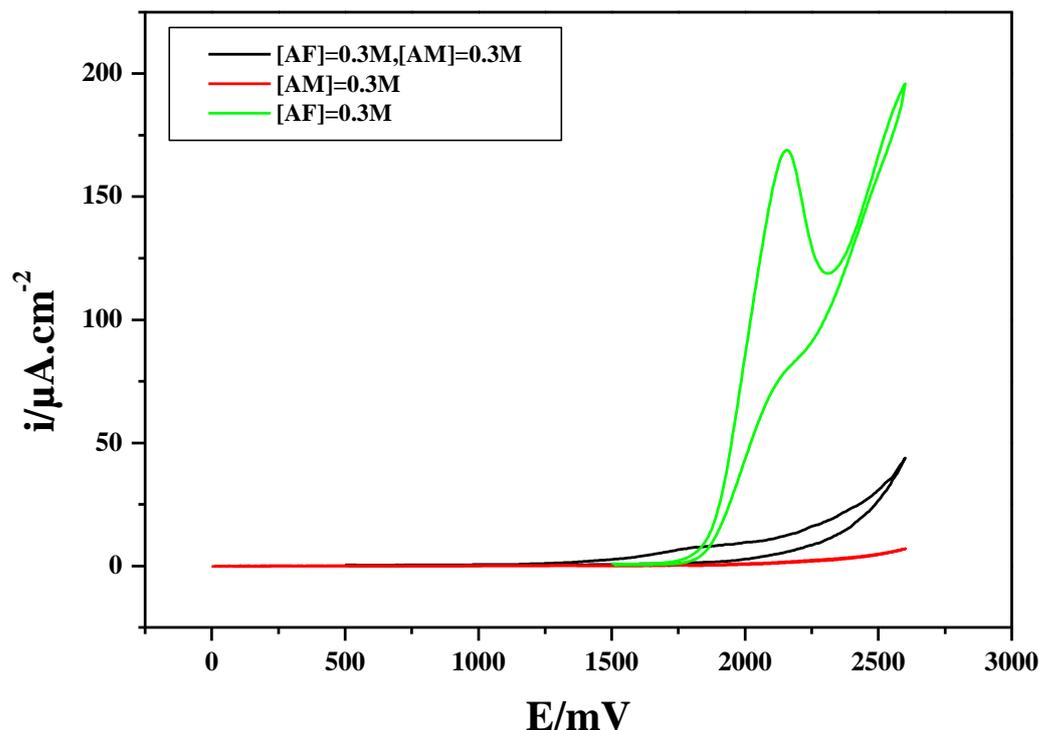


Figure.III.6. Voltammogrammes cycliques de solutions contenant 0.3 M d'AM, 0.3M d'AF et 0.3M d'AM et AF dans HClO_4 1M. Vitesse de balayage: $500 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$.

III.1.4.2. Acide maléique et acide oxalique

Pour une solution contenant l'acide maléique et l'acide oxalique (**figure III.7**), le comportement est différent de la solution contenant l'acide maléique et l'acide formique.

On remarque que l'allure de la courbe de l'acide maléique et de l'acide oxalique est la même que celle de l'acide maléique seul avec une densité de courant d'oxydation plus importante. L'acide maléique a donc modifié la surface de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$.

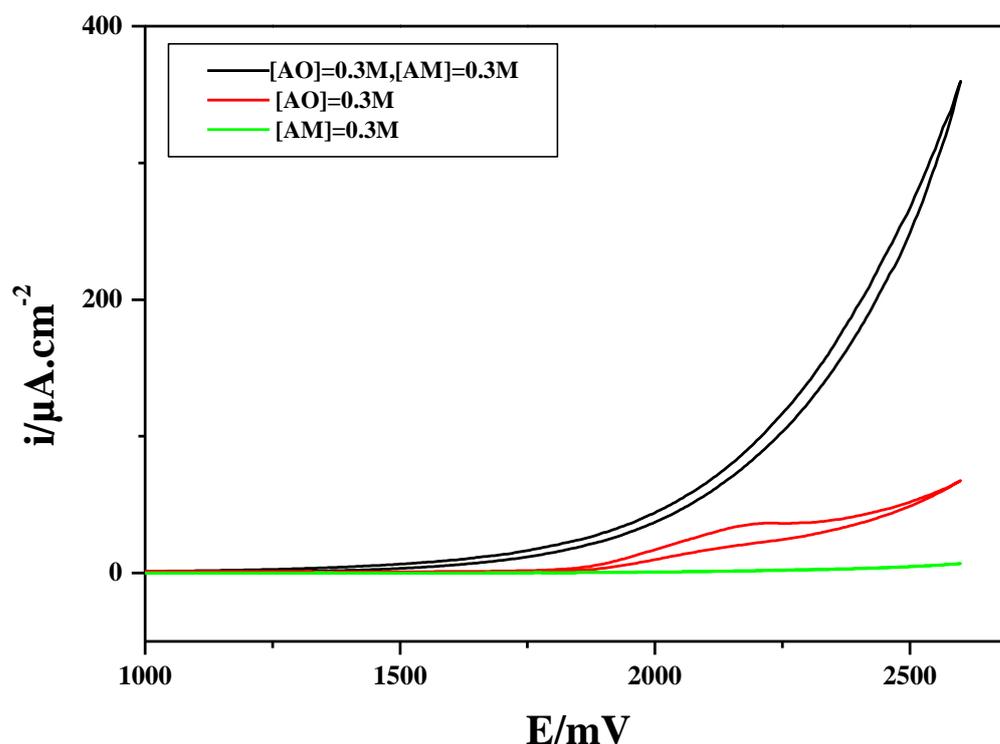


Figure.III.7. Voltammogrammes cycliques de solutions contenant 0.3 M d'AM, 0.3M d'AO et 0.3M d'AM et AO dans HClO_4 1M. Vitesse de balayage: $500 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$.

III.1.4.3. Acide maléique, acide oxalique et acide formique

La *figure.III.8* montre les voltammogrammes cycliques comparés de chacun des acides seuls en solution et d'une solution contenant simultanément les trois acides à la même concentration. Comme dans les deux cas précédemment étudiés, la présence de l'acide maléique modifie probablement la surface de l'électrode ce qui ralentit l'oxydation des molécules d'acide oxalique et formique sur la surface de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$.

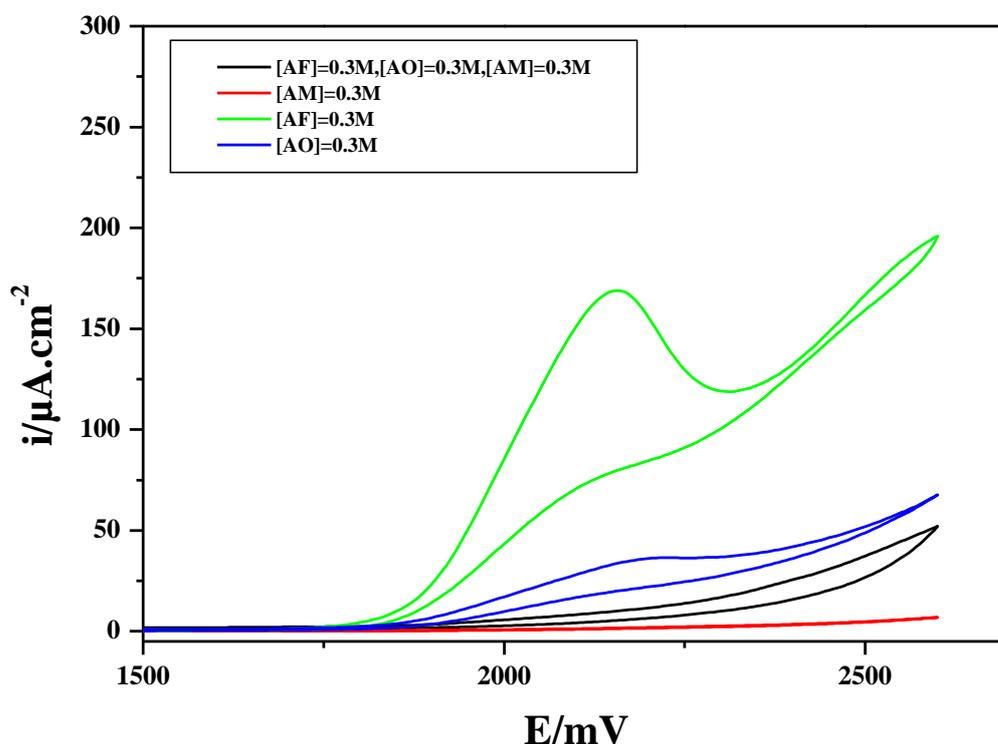


Figure.III.8. Voltammogrammes cycliques de solutions contenant 0.3 M d'AM, 0.3M d'AO, 0.3 M d'AF et 0.3M d'AM, AO et AF dans HClO_4 1M. Vitesse de balayage: $500 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$.

III.1.4.4. Conclusion

La présence de l'acide maléique à la concentration de 0.3M provoque une importante diminution de la densité de courant de l'oxydation de l'AO et de l'AF. La présence de l'AM inhibe donc l'oxydation de l'AO et de l'AF.

III.2. Etude par voltampérométrie de la réduction des ions nitrates sur électrode de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$

La réduction électrocatalytique des ions nitrate a été largement étudiée au cours des ces dernières années. L'objectif principal est de développer un outil pour la maîtrise de la teneur en nitrate des eaux naturelles, tant du point de vue des rejets dans l'écosystème (formation d'algues vertes), que de celui de la qualité de l'eau potable. La voie électrochimique peut

également être considérée comme moyen de production de composés azotés utiles, tels que l'hydroxylamine, l'oxyde de diazote ou encore l'ammoniaque.

Les ions nitrate (NO_3^-) sont des composés chimiques constitués d'azote et d'oxygène. Ils résultent du cycle de l'azote qui est une substance nutritive indispensable à la vie végétale. Celui-ci peut être amené à se retrouver dans le sol via différentes voies. L'oxydation par les microorganismes des plantes, du sol ou de l'eau rend l'azote assimilable par les plantes sous forme d'ions nitrate. Dans d'autres conditions, notamment en milieu acides des ions nitrite (NO_2^-) sont naturellement formés à partir des ions nitrate.

Alternativement, la réduction électrochimique des nitrates offre la possibilité d'obtenir des produits chimiques efficaces dans de nombreux domaines d'application et à moindre coût, tels que, par exemple, N_2O (protoxyde d'azote ou gaz hilarant) utilisé comme agent anesthésiant, NH_3 source d'azote pour les engrais, ou encore l'hydroxylamine NH_2OH jouant un rôle essentiel dans la fabrication de caprolactame, monomère polymérisé en chaîne pour donner le Nylon ou perlon[54].

Dans ce chapitre, nous allons brièvement décrire les résultats significatifs obtenus sur la réduction des ions nitrate sur le film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ élaboré par voie électrochimique.

III.2.1. Etude cinétique de l'activité électrocatalytique des couches $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ vis-à-vis de réduction des nitrates

III.2.1.1. Effet de la concentration des ions nitrates

L'effet de la concentration en ion nitrate sur les réponses voltampérométriques du film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ déposé dans un milieu acétate pendant 10 min et à 55°C ont été étudiés et représentées respectivement sur la **figure III.9**

Les résultats montrent que le courant des pics de réduction des nitrates augmente proportionnellement avec sa concentration de 0.05M à 0.5M (**figure III.9.(A)**)

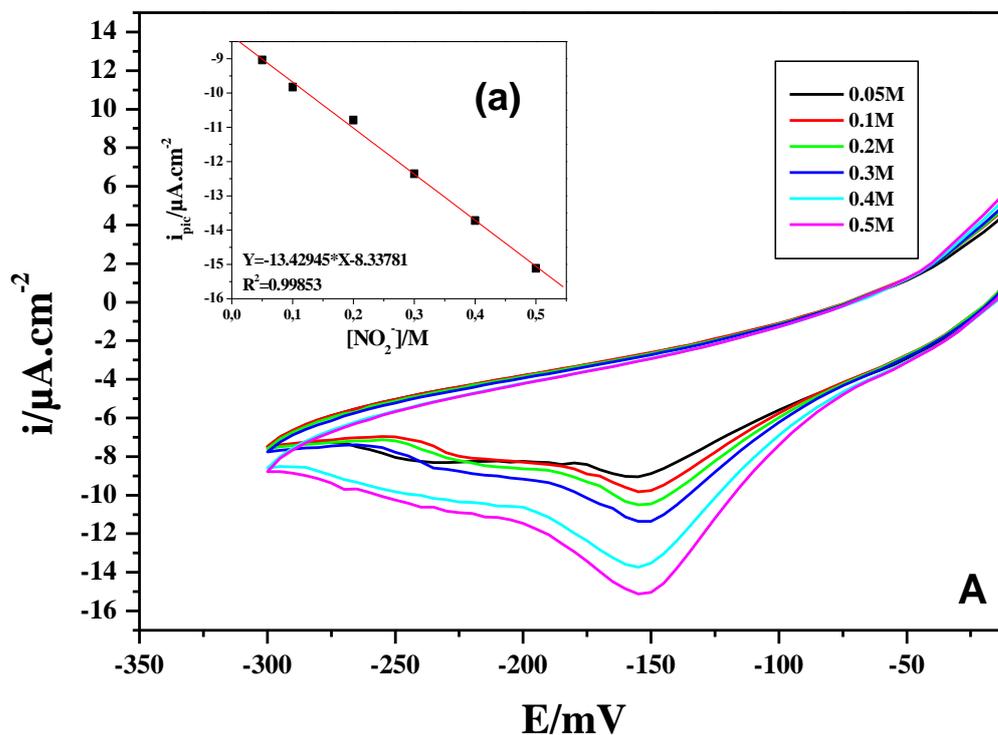


Figure. III.9: Comportement du film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ dans une solution à 0.1M (KCl) contenant différentes concentrations de NO_3^- (A). Vitesse de balayage: $500\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figure insérée (a): Variation de la densité de courant du pic de réduction en fonction de la concentration des nitrates.

III.2.1.2. Etude par chronoampérométrie des ions nitrates

La chronoampérométrie est une autre méthode électrochimique qui permet d'avoir plus d'information sur le processus électrocatalytique sur les électrodes modifiées.

Sur les courbes chronoampérométriques de la **figure.III.10**, obtenues à une tension imposée de -0.15 V/ECS (potentiel du pic de réduction des ions nitrates) sur l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$, on observe l'évolution du courant en fonction du temps à différentes concentrations en nitrates.

L'allure des courbes montre à des temps courts une chute brusque du courant qui peut être expliquée par l'absorption des ions nitrates à la surface du film de Cu_2O .

Après cette chute, le courant enregistre des paliers correspondant à la réduction des ions nitrates. On remarque aussi une augmentation des paliers de réduction avec la concentration des ions nitrates.

On vérifie que pour les portions décroissantes la variation $i = f(t^{-1/2})$ est linéaire (**figure.III.10.(A)**)

Pour un système sous contrôle diffusionnel, le courant correspond à la réaction électrochimique est décrit par la loi de Cottrell [56].

$$i(t) = n F C A D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad \text{Equation (III.1)}$$

$i(t)$: densité de courant (mA/cm²)

A: surface de l'électrode (cm²)

D: constante de diffusion (cm² .s⁻¹)

F: constante de faraday (C.mol⁻¹)

t: temps (s)

C : concentration (mol/cm³)

A partir de cette équation, avec le nombre d'électron transféré (n) égale à 7,901 (n=8é) qui correspond au nombre d'électron échangé lors de la réaction de réduction de nitrates en ammoniac(III.3) et pour une concentration de 0.3M en ions nitrates, le coefficient de diffusion est estimé égal à 2.15 10⁻⁶ cm². s⁻¹



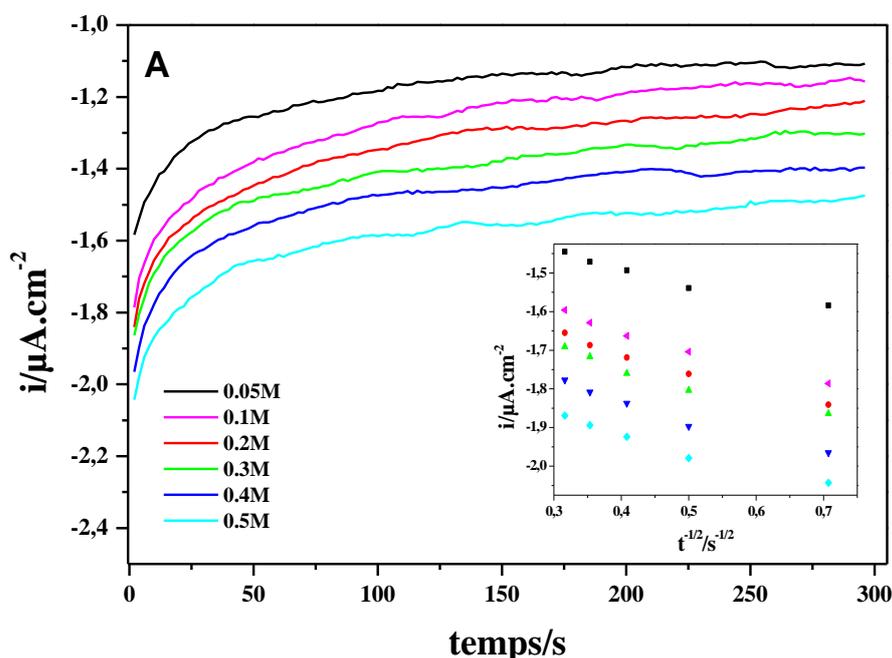


Figure.III.10: Chronoampérogrammes du film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ dans une solution à 0.1M (KCl) contenant différentes concentrations en ions nitrates NO_3^- (A).

Figure insérée: Courbes de Cottrell d'oxydation des nitrites à différentes concentrations.

III.2.1.3. Effet de la vitesse de balayage sur l'oxydation des ions nitrates

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ vis-à-vis de réduction de nitrates a été également étudié (**figure III.11**).

Comme le montre la **figure III.11.(A)** l'augmentation de la vitesse de balayage dans la gamme de 8 mV/s à 100mV/s provoque un déplacement des pics de réduction des nitrates vers des potentiels cathodique avec l'augmentation de l'intensité de courant de ces pics.

Le courant des pics de réduction cathodique des nitrates sont linéairement proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage (**figure III.11(a)**). Cela indique que la réaction de réduction des nitrates est contrôlée par transfert de masse.

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel «b» est évaluée en utilisant l'équation III.2 valable pour des processus contrôlés par la diffusion [53].

$$E_p = b/2 \ln v_b + \text{constante} \quad (\text{Equation III.2})$$

Où b : pente de Tafel avec $b = 2.303RT/\alpha.n.F$ (Equation III.4)

V : vitesse de balayage (mV/s).

Le tracé $E_p = f(\ln v)$ (figure III.11. (b)) est une droite de la forme $Y = A.X + B$, ce qui confirme que le processus d'oxydation électrocatalytique est diffusionnel. Pour $n=8$, le coefficient de transfert de charge (α) est égale 0.38.

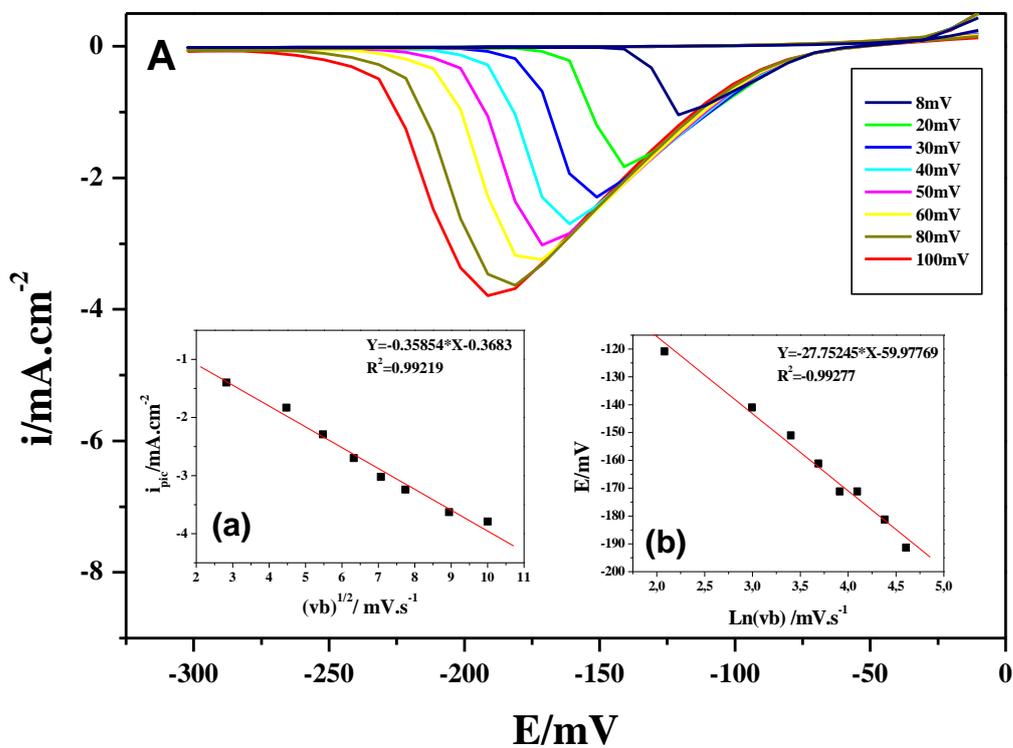


Figure.III.11 : Voltampérogramme de réduction des nitrates à 0.3M sur le film Cu₂O/Ti à différentes vitesse de balayage(A).

(a) : variation du courant du pic de réduction des nitrates en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.

(b) : variation du courant du pic de réduction des nitrates en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

III.2.1.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que les couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ déposés par mode chronoampérométriques pendant 10 min et à 55°C dans un milieu acétate présentent une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction des ions nitrates dans un milieu KCl.

En effet, les résultats ont montré que les ions nitrates sont réduits à un potentiel aux environs de -150 mV/ECS , valeur habituellement rapportée dans la littérature.

L'étude cinétique de la réduction des ions nitrates a montré que la tension des pics de réduction augmente et se déplace vers des potentiels plus positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage, signe d'un contrôle par diffusion. Aussi la densité de courant du pic de réduction varie linéairement avec la vitesse de balayage en potentiel ce qui confirme le contrôle diffusionnel.

L'étude par chronoampérométrie a également confirmé le contrôle cinétique de la réaction par diffusion.

Les résultats obtenus indiquent clairement que l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ présente une excellente activité électrocatalytique pour la réduction des ions nitrates en milieu chlorure de potassium (KCl)

III.3. Etude par voltampérométrie de l'oxydation des ions nitrites sur électrode de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$

Le nitrite est un composé inorganique constitué d'un atome d'azote et de deux atomes d'oxygène. Sa formule chimique est NO_2^- .

La détection des nitrites est très importante pour des raisons environnementales et de santé publique, par ailleurs, différentes méthodes ont été utilisées pour déterminer les ions nitrites, telles que la spectrophométrie [55, 56], la chromatographie [57] et les méthodes électrochimiques [58, 59].

En raison de son effet électrocatalytique approuvé sur l'oxydation des acides carboxyliques et sur la réduction des ions nitrates, le dépôt du film de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ élaboré au cours de notre étude, dans un milieu acétate a été également testé vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites.

III.3.1. Etude cinétique de l'activité électrocatalytique des couches Cu₂O/ Ti vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites

III.3.1.1. Effet de la concentration des ions nitrites

L'effet de la concentration des ions nitrites sur la réponse électrocatalytique du film mince Cu₂O élaboré sur une électrode en titane dans un milieu acétate pendant 10 min et à 55°C a été étudié dans une solution tampon phosphate de pH 7 constitué de (KH₂PO₄) à 0.1M et de (K₂HPO₄) à 0.1M (**Figure. III.12**).

Les résultats montrent que les courants d'oxydation anodiques croît dans le sens de l'augmentation de la concentration en nitrites dans l'intervalle 0.05M à 0.5M. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la concentration en nitrite entraîne une augmentation du nombre de molécules de NO₂⁻ sur la surface active et cela se traduit par une augmentation du courant d'oxydation sur le film mince Cu₂O/Ti (**Figure. III.12.(A)**). Le tracé des courants des pics d'oxydation en fonction de la concentration est représenté sur la (**Figure III.12.(a)**). Nous observons que le courant catalytique varié linéairement avec les concentrations en ions nitrites avec un coefficient de corrélation de 0.9916.

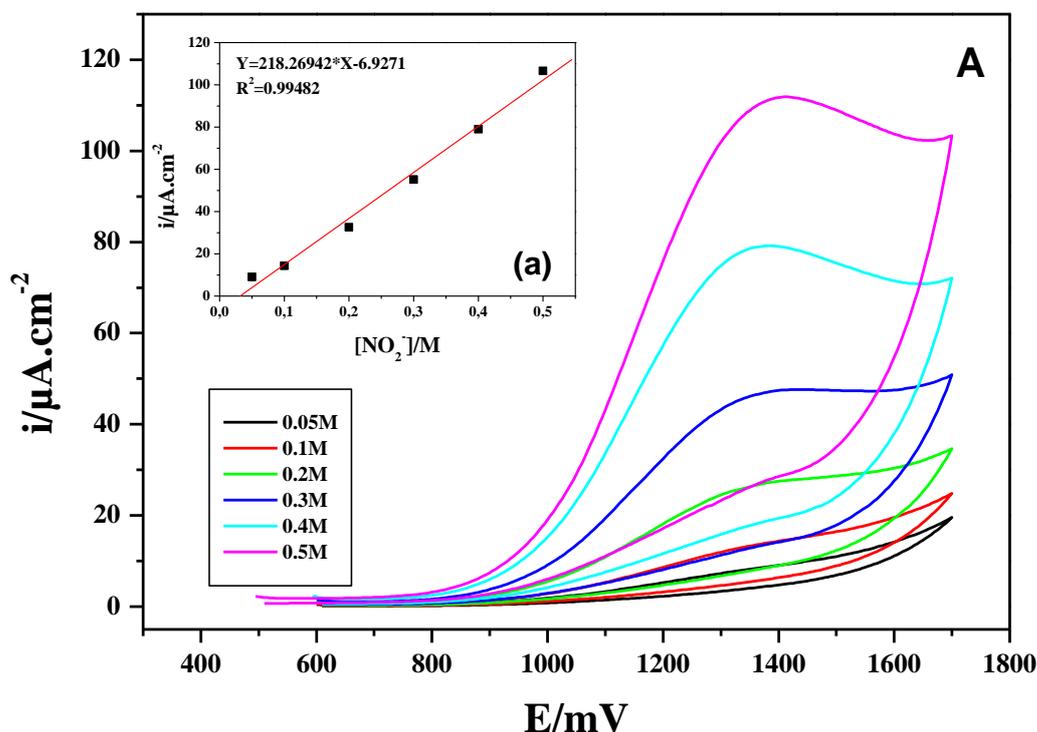


Figure. III.12 : Comportement du film Cu_2O/Ti dans une solution à 0.1M de (KH_2PO_4) et 0.1M de (K_2HPO_4) contenant différentes concentrations de NO_2^- (A). Vitesse de balayage: $500mV \cdot min^{-1}$.

Figure insérée (a): Variation de la densité de courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration des nitrites.

III.3.1.2. Etude par chronoampérométrie des nitrites

La cinétique de la réaction d'oxydation de nitrite sur l'électrode Cu_2O / Ti préparé dans un milieu acétate à $55^\circ C$ pendant 10 min a été étudié également par chronoampérométrie. Les chronoampérogrammes obtenus sont illustrés sur la **figure.III.13.(A)**. Ce dernier présentent l'évolution du courant en fonction du temps, à une tension imposée de 1.3 V/ECS correspondante au potentiel d'oxydation des ions nitrites sur l'électrode de Cu_2O / Ti et à différentes concentrations en ces ions.

L'allure des courbes est caractérisée par une chute de courant pour des temps courts, puis on enregistre des paliers correspondants à l'oxydation de ces ions à la surface de l'électrode.

Nous remarquons, que la densité du courant enregistrée augmente avec l'augmentation de la concentration en ions nitrites.

On vérifie que pour les portions décroissantes, la variation $i = f(t^{-1/2})$ est linéaire (courbes insérées **figure III.13**).

Pour un système sous contrôle diffusionnel, le courant correspondant à la réaction électrochimique est décrit par la loi de Cottrell [56] (**Equation. III.1**).

À partir de cette équation, pour une concentration de 0.3 M en ions nitrites, on calcule le coefficient de diffusion $D = 7.18 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Les données présentées ici suggèrent que l'oxydation des ions nitrites est contrôlée par le processus de diffusion.

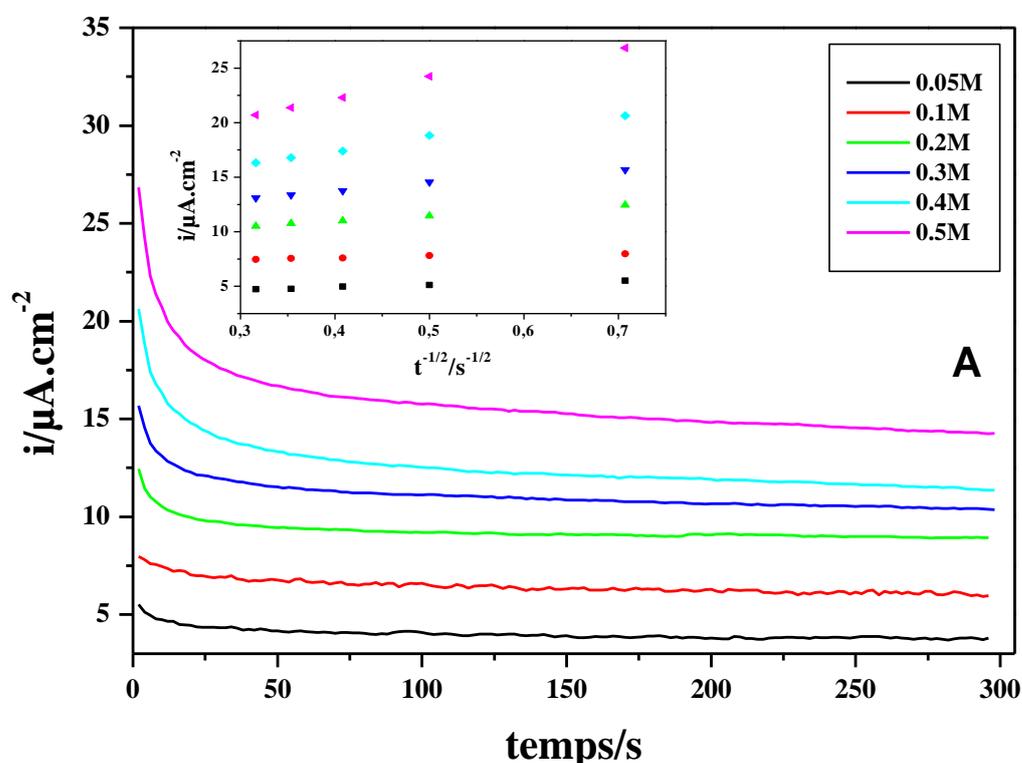


Figure.III.13. Chronoampérogrammes du film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ dans une solution à 0.1M de (KH_2PO_4) et 0.1M de (K_2HPO_4) contenant différentes concentrations de NO_2^- (A)
Figure insérée: Courbes de Cottrell d'oxydation des nitrites à différentes concentrations.

III.3.1.3. Effet de la vitesse de balayage sur l'oxydation des ions nitrites

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique du film $\text{Cu}_2\text{O} / \text{Ti}$ vis-à-vis de l'oxydation des nitrites a été étudié.

Comme le montre la **figure III.14**, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque une augmentation du courant anodique, ainsi qu'un déplacement vers des valeurs plus anodiques du potentiel d'oxydation des nitrites qui a lieu comme prévu pour des réactions électrochimiques irréversible [60]. Cette variation nous incite à déterminer l'étape limitante de la cinétique de la réaction entre les sites redox de $\text{Cu}_2\text{O} / \text{Ti}$ et les nitrites.

En effet, le tracé du courant d'oxydation des nitrites en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (**figure III.14.(a)**) exhibe une droite linéaire ce qui suggère que la cinétique du processus est contrôlée par la diffusion [60].

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel «b» est évaluée en utilisant l'équation III.3 valable pour des processus contrôlés par la diffusion.

$E_p = b/2 \ln v_b + \text{constante}$ (**Equation III.3**)

Où b : pente de Tafel avec $b = 2.303RT/\alpha.n.F$ (**Equation III.2**)

V : vitesse de balayage (mV/s).

Le tracé $E_p = f(\ln v)$ (**figure III.14. (b)**) est une droite de la forme $Y = A.X + B$, ce qui confirme que le processus d'oxydation électrocatalytique est diffusionnel

D'après la littérature, l'oxydation des nitrites sur beaucoup de matériaux s'effectue avec un échange de deux électrons [61, 62]

D'après l'équation (III.2):

En supposant que $n = 2$, la valeur du coefficient de transfert de charge α est égale à 0.42.

Cette valeur de (α) peut être acceptée car il est reconnu dans la littérature que pour la plupart des processus d'électrodes (α) est compris entre 0,25 et 0,75 [63].

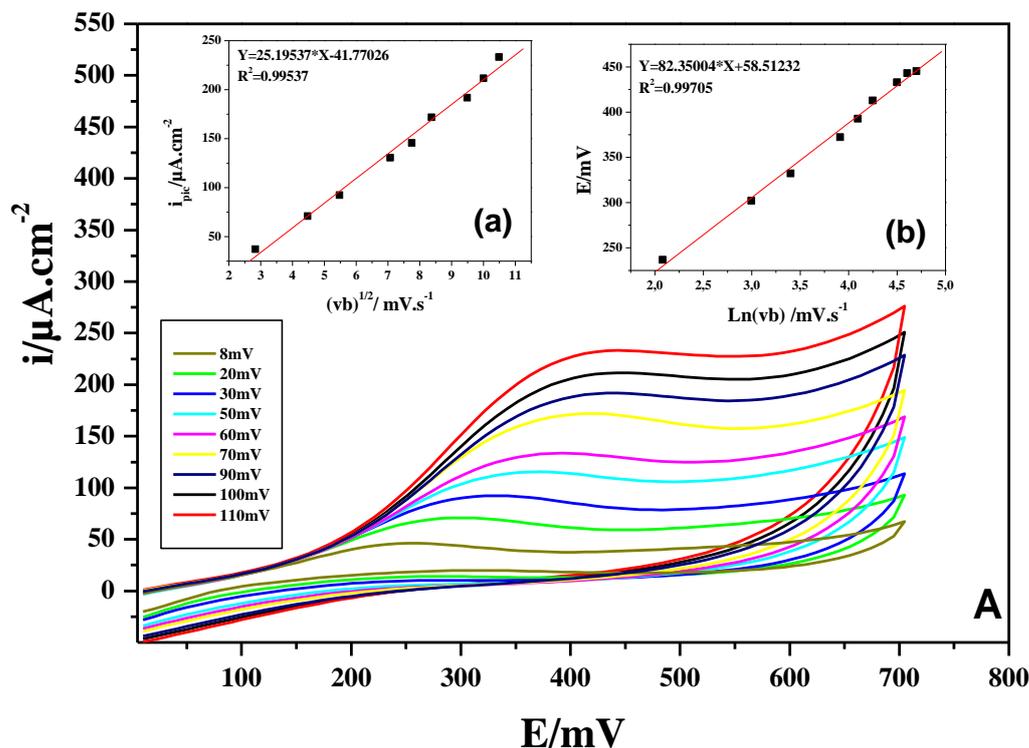


Figure.III.14 : Voltampérogramme de l'oxydation des nitrites à 0.3M sur le film Cu₂O/Ti à différentes vitesse de balayage(A).

(a) : variation du courant du pic d'oxydation des nitrites en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.

(b) : variation du courant du pic d'oxydation des nitrites en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

III.3.1.3.Conclusion

Dans cette partie, les couches minces de Cu₂O déposées sur le titane (Cu₂O/Ti) dans un milieu acétate et à 55°C ont été testées vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites en milieu tampon à pH = 7.

Les résultats obtenus ont montré que le film de Cu₂O/Ti présente une importante réponse électrocatalytique à un potentiel aux alentours de 1300 mV/ECS, valeur proche de celles rapportées dans la littérature.

Le courant des pics d'oxydation des ions nitrites varie linéairement avec sa concentration dans la gamme de 0.05 à 0.5 M avec un coefficient de corrélation de 0.9916.

D'après les résultats obtenus par chronoampérométrie, la cinétique de la réaction suit un régime diffusionnel.

L'étude cinétique d'oxydation des ions nitrites sur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$, a montré aussi que la tension du pic d'oxydation des ions nitrites se déplace vers des valeurs plus positives avec l'augmentation de la vitesse de balayage en potentiel.

La variation linéaire de la densité de courant avec la vitesse de balayage en potentiel confirme que la réaction d'oxydation est régie par un transport de matière sous contrôle diffusionnel.

Les résultats obtenus indiquent clairement que l'électrode Cu_2O présente une excellente activité électrocatalytique pour l'oxydation des ions nitrites en milieu tampon phosphate.

Conclusion
générale

Conclusion générale

Le présent travail a porté sur l'électrodéposition de couches minces d'oxyde cuivreux Cu_2O par voie électrochimique dans le but de leur utilisation comme anodes dans les réactions d'oxydation électrocatalytique des acides carboxyliques (maléique, oxalique et formique), de l'oxydation des nitrites et dans la réduction des nitrates.

Dans la première partie de notre travail, les couches minces de Cu_2O déposées sur le titane ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$) dans un milieu acétate constitué de CH_3COONa à 0,2M et $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]$ 0,01M et à 55°C ont été testé vis-à-vis de l'oxydation des acides carboxyliques dans un milieu acide hyperchlorique (HClO_4). Les résultats ont montré que l'acide malique ne présente aucune réponse électrocatalytique car il est inhibée par son absorption sur l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$. Par contre, l'acide oxalique présente deux oxydations situées à environ 1.1V/ECS et à 2.2V/ECS. Pour l'acide formique son pic d'oxydation est situé aux environs 2.2V/ECS. Le courant de ces pics augmente avec l'augmentation de la concentration.

Ceci indique que l'étude cinétique d'oxydation de ces acides sur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ par voltampérométrie cyclique est régie par un processus de diffusion irréversible, ce qui a été confirmé par l'étude de l'influence de la vitesse de balayage.

Aussi, l'étude cinétique par chronoampérométrie a confirmé le contrôle cinétique de la réaction d'oxydation de ces acides par le processus diffusionnel.

Les expériences de cinétique compétitive ont été réalisées avec l'acide maléique et l'acide oxalique ou l'acide formique.

Les résultats ont montré que la présence de l'acide maléique provoque une importante diminution de la densité de courant de l'oxydation de l'acide oxalique et de l'acide formique. Ceci prouve que la présence de l'acide maléique inhibe donc l'oxydation de l'acide oxalique et de l'acide formique.

Dans un second temps, les performances électrocatalytiques de ces couches minces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ ont été également étudiés vis-à-vis de l'oxydation des nitrites dans une solution tampon phosphate à $\text{pH} = 7$. Les résultats ont révélé que la meilleure réponse de détection est enregistrée à un potentiel de 1.3V/ECS. Le courant des pics d'oxydation des ions nitrites varie linéairement avec sa concentration dans la gamme de 0.05 M à 0.5 M avec un coefficient de corrélation de 0.9916.

Conclusion générale

D'après les résultats obtenus par chronoampérométrie, la cinétique de la réaction suit un régime diffusionnel. L'étude cinétique d'oxydation des ions nitrites sur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$, a montré aussi que la tension du pic d'oxydation des ions nitrites se déplace vers des valeurs plus positives avec l'augmentation de la vitesse de balayage en potentiel.

La variation linéaire de la densité de courant avec la vitesse de balayage en potentiel confirme que la réaction d'oxydation est régie par un transport de matière sous contrôle diffusionnel.

Dans la troisième partie de notre étude, nous avons montré que l'électrode de titane modifiée par un film de Cu_2O présente une excellente activité électrocatalytique et une stabilité vis-à-vis de la réduction des ions nitrate.

En effet, les résultats ont montré que les ions nitrates sont réduits à un potentiel aux environs de -150 mV/ECS , valeur habituellement rapportée dans la littérature.

Les résultats sont reproductibles dans une gamme de concentration de $0,05\text{ M}$ à $0,5\text{ M}$ en nitrate. L'étude cinétique a montré que la tension des pics de réduction augmente et se déplace vers des potentiels plus positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage, signe d'un contrôle par diffusion. Aussi la densité de courant du pic de réduction varie linéairement avec la vitesse de balayage en potentiel ce qui confirme le contrôle diffusionnel.

L'étude par chronoampérométrie nous a permis de déterminer le nombre d'électrons consommés par la réduction de l'ion nitrate qui est égale à 8 et qui correspond au nombre d'électron échangé lors de la réaction de réduction de nitrates en ammoniac. Ces résultats indiquent que la réaction se fait en une seule étape et conduit un produit utile du point de vue industriel.

Les expériences effectuées par voltampérométrie cyclique sur l'électrode de titane modifiée par un film de Cu_2O ont montré que la couche de Cu_2O améliore considérablement l'activité électrocatalytique pour la réduction des nitrates, de l'oxydation des nitrites et des acides carboxyliques. D'après ces résultats, le Cu_2O peut être utilisé comme capteur chimique pour la détection des nitrates, de l'oxydation des nitrites et des acides carboxyliques, comme il peut être également utilisé pour la fabrication industrielle de l'ammoniac à partir des ions nitrates.

L'étude réalisée a aboutie à des résultats prometteurs qui méritent d'être approfondis pour déterminer la nature des produits de réactions.

Références
bibliographique

Références bibliographiques

- [1]-A.KIRDOUS, A.BOUCHEKHCHOUKH, mémoire de master, Université A. MIRA Bejaïa, 2012.
- [2]- Yong Qian, FuchengYe, Jianping Xu, Zhang-Gao Le, J. Electrochemical Science, 7 (2012)10063 - 10073.
- [3]- T. Brouri, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [4]- A.Thobor, J.F. Pierson, Materials letters.57(2003) 3676-3680.
- [5]- M. O'keeffe, F.S. Stone. The Royal Society.267 (1962) 501-517.
- [6]- J. Li, J.W. Mayer. Journal of applied physics.70 (1991) 2820-2827.
- [7]- Y.S. Gong, C. Lee, C.K. Yang. Journal of applied physics.77 10 (1995) 5422-5425.
- [8]- P. A. Korzhavyi, B Jahansson, Techenical report SKBTR-11-08, Institute royale de technologie de suédé, 2011.
- [9]- T.Ishihara, K. Kometani.Hasida,Y.Takita, journal of electrochemical society.138 (1991) 173-176.
- [10]- Procès-verbaux du Comité international des poids et mesures, 78e session, pp. T1-T21, 1989, (et pp. T23-T42, version anglaise).
- [11] - M.F. Al-kuhaili, Vacuum,82(2008) 623-629.
- [12]- D.D . Arhin, Thèse de doctorat, Université de Trento, 2006.
- [13] -V. Figueiredoa, E. Elangovana, G. Gonçalvesa, P. Barquinhaa, L. Pereira, N. Francob, E. Alvesb, R. Martinsa and E. Fortunato, Applied Surface Science, 254(2008) 3949-3954
- [14] - M. Kaur, K.P. Muthe, S.K. Despande, S. Choudhury, J.B. Singh, N.Verma, S.K. Gupta,J.V. Yakhmi, Journal of Crystal Growth 289(2006) 670-675.
- [15] - L. Zhang, J. Li, Z. Chen, Y.Tang, Y. Yu, Applied Catalysis , 299(2006) 292-297.
- [16]- S. Ghosh, D.K Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, W. Assmann, Vacuum, 57 (2000) 377-385.
- [17]- X.M. Liu and Y.C. Zhou, Applied Physics A : Materials Science & Processing, 81(2005) 685-689.

Références bibliographiques

- [18]- N. Ziani, these de magister, université de béjaia, 2015.
- [19]- fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, 2009 .
- [20]- T. A. Rickard, The Journal of the Royal Anthropological Institute of Great Britain and Ireland, 62(2007).
- [21] -T. H. Tran, V. T. Nguyen, International Scholarly Research Notices,2014(2014)627-635.
- [22]- A.A.Ogwu,E.Bouquerel,O. Ademosu,S.Moh,E.Crossan,F.Placido. Acta Materialia 53(2005)5151-5159.
- [23]- S. Hariech, Thèse de magister, Université Constantine, 2009.
- [24]- L. Fouzia, Thèse de magister, Université de Constantine, 2009.
- [25]- John R. Arthur, Specimen handling, preparation, and treatments in surface characterization. Plenum Publishers, New York, 1998.
- [26]- L. Mechin, Habilitation à diriger des recherches, Université de Caen, 2005.
- [27]- S. B. Chiquero, Thèse de doctorat, Université De Malaga, 2007.
- [28]- T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, J. P. Chu, H. Moon, H. J Kwon and Y. D. Kim, Journal of Materials Science ,17 (2006)519-523.
- [29]- E. Fortin, D. Masson, Solid-State Ionics, 25(1982) 281-283,
- [30]- K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson and G. C. Wood, Corrosion Science 36 (1994) 62.
- [31]- T. Maruyama, Journal of Applied Physics, 37(1998).
- [32]- B. Hannane, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2011.
- [33]- A. Khan, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2006.
- [34] - J.Lachnitt,le,le titane et ses applications, Paris, 1964.
- [35]R. Foudil, Thèse de magister, Université de M'sila, 2009.
- [36]- F. A. Lowen Heim, Mcgraw hill, New York, 1978.

Références bibliographiques

- [37]- A. Zaabar, thèse doctorat à l'université de Bejaia,2015.
- [38]- B. chantal, thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie , 2007.
- [39]- S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, *Vacuum*, 81(2007)708.
- [40]- S. Glastone, Félix Alcan Paris, 1963.
- [41]- L. Lacourcelle, *technique de l'ingénieur* ,4(1989) 1591.
- [42]- D. Landot, Presses polytechniques et universitaires Romandes Lausanne, 12(1993)552.
- [43]- P. Piessen, *Chromatation, techniques de l'ingénieur* ,4(1989)1555.
- [44]- R. H Rousselot, Dunod, 1959.
- [45]- 1 - Formic acid. In : HSDB. NLM, 2010 (toxnet.nlm.nih.gov).
- [46]- I.Footing , mémoire de maîtrise ,université de montréal (2015).
- [47]- Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK (1985).
- [48]- J.F. Rusling, Electrochemistry in micelles, microemulsions and related microheterogeneous fluids, dans *Electroanalytical chemistry* 18 (1994)244-370.
- [49]- H.G. Leu, S.H. Lin et T.Z. Lin, Enhanced electrochemical oxidation of anionic surfactants, *Journal Environmental Science and Health*, 33(1998)681-699.
- [50] -F.Belaid, L. Djouad, mémoire de Master en chimie, Université de Béjaia, 2016.
- [51]- P. Spiteri, Méthode des différences finies pour les EDP d'évolution, dans *Techniques de l'ingénieur*, 501(2002)1-11.
- [52] -A. J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley, New York. 2001.
- [53]- J. A.Harrison, Z. A. Khan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 28 (1970)131-138.
- [54]- A.Nizar, thèse de doctorat, université pierre et marie curie, paris(2009)
- [55]-M.A. Hasnata, N. Ahamada, S.M. Nizam Uddina, N. Mohamed. *Applied Surface Science*, 258 (2012) 3309.
- [56]-S. Arias-Negrete, L.A. Jimenez-Romero, M.O. Soliis-Martinez, J. Ramiirez-Emiliano, E.E. Avila, P. Cuella-Mata, *Analytical Biochemistry*, 328 (2004) 14.
- [57]-A. Aydin, O. Ercan, S. Tascioglu, *Talanta*, 66 (2005) 1181
- [58]-M.I.H. Helaleh, T. Korenaga, *Journal of Chromatography*, 744 (2000) 433
- [59]-A. Abbaspour, M. Ayatollahi Mehrgardi, *Talanta*, 67 (2005) 579.
- [60]-L. Cui, J. Zhu, X. Meng, H. Yin, X.Pan, S. Ai, *Sensors and Actuators*, 161 (2012) 641.
- [61]-B. Unnikrishnan, P. Ru, S. Chen, V.Mani. *Sensors and Actuators*, 177 (2013) 887.
- [62]-H.-J. Kim, Y.-K. Kim, *Analytical Chemistry*, 61 (1989) 1485.

Références bibliographiques

[63]-A. J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley, New York. 1980.