



Mémoire de Master

Présenté par :

- AMOURA OUARDIA

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

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

***Elaboration d'oxyde cuivreux (Cu_2O) sur l'acier
par voie électrochimique et Application
électrocatalytique sur les ions nitrites.***

Soutenu le : 14 /07 /2022.

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr ZIDANE Youcef	Chimie	Président
M ^{me} AMRA Siham	Chimie	Examineur
M ^{me} IMLOUL Tayakout	Chimie	Encadrant

2021-2022

Remerciements

Toutes les expressions de louange, d'appréciation et de remerciements vont d'abord à ALLAH, le tout puissant, clément et miséricordieux, qui m'a donné la santé, le courage et la volonté de défier toutes les pressions et s'est alloué pour moi toutes les raisons de succès pour atteindre cette étape et finaliser mon travail.

Mon grand respect et ma gratitude vont essentiellement à M^{me} TAYAKOUT IMLOUL, la directrice et la promotrice de mon mémoire qui m'a dirigé, soutenue, encouragée et accompagnée avec patience, gentillesse et disponibilité en me donnant des conseils précieuses durant toute la période de réalisation de ce travail. Qu'elle trouve ici toutes les expressions de ma reconnaissance et mes chaleureux remerciements.

Je remercie également toute l'équipe de laboratoire d'Electrochimie et Corrosion à la Faculté de la Technologie, Université A. Mira de Bejaia. J'exprime mon profond respect et mes sincères remerciements à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, plus particulièrement, la doctorante de M^{me} AIT AHMED M^{elle} KATIA. Je tiens aussi à remercier toutes les techniciennes du laboratoire de chimie pour leurs gentillesse et leurs bonnes humeurs.

Que les présidents de Jury et les membres du Jury trouvent ici mes remerciements les plus respectueux, pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner et de Juger Mon travail.

Mes chers parents à qui je dois tout, ils sont la source de ma force et de ma volonté, c'est grâce à eux que j'ai pu arriver là où je suis maintenant. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de mon très cher père AMOURA MOULOUD, vous avez été toujours à mes cotés me soutenir et m'encourager. J'aurais aimé que vous soyez présent aujourd'hui et que vous me regarde avec ce regard plein de fierté, mais Dieu Gloire à lui, à fait ce qu'il a voulu. Alors, je n'ai plus qu'à espérer que ce travail sera le fruit de vos sacrifices et de vos efforts, et qu'il sera le meilleur cadeau que je puisse offrir à votre précieuse mémoire.

A ma très chère mère, qui m'a comblée d'amour, de tendresse et de soutien, et qui s'est sacrifiée pour moi et m'a encouragée durant toutes mes années d'études, que

Dieu la préserve et prolonge sa vie.

A mes très chers frères SAIDA et AMARA que dieu les gardes pour moi et les offrires tous le bien du monde.

A mon très cher SOFIANE qui m'a apporté son soutien, so amour et son encouragement que dieu lui offrir tous ce qu'il veut.

Liste des figures.

Chapitre I : Synthèse bibliographique.

Figure I.1. Conductivité électrique dans un cristal semi-conducteur (électrons et trous) 8

Figure I.2.a. Le cuivre à l'état naturel..... 9

Figure I.2.b. Le cuivre à l'état cristallin... .. 9

Figure I.3. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) sous forme de poudre (la cuprite)..... 11

Figure I.4. Structure cristallographique de l'oxygène (O), du cuivre (Cu) et de l'oxyde cuivreux (Cu_2O)... .. 11

Figure I.5. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) sous forme d'un solide cristallin.. .. 12

Figure I.6. L'oxyde cuivrique (CuO) sous forme de poudre (la ténorite).. .. 14

Figure I.7. Structure cristalline de l'oxyde cuivrique (CuO) 15

Figure I.8. Etapes mises en jeu lors de formation d'un dépôt électrochimique d'une couche mince... .. 19

Figure I.9. Représentation schématique du mode de croissance d'une couche mince 19

Figure I.10. Montage de l'électrodéposition 21

Figure I.11. Formule chimique de nitrite 26

Figure I.12. Schéma de nitrification..... 27

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales.

Figure II.1. Montage global utilisé pour l'électrodéposition de (Cu_2O)..... 31

Figure II.2. Cellule électrochimique..... 32

Figure II.3. Électrode de travail en lame d'acier..... 33

Figure II.4. Électrode de référence au calomel saturé..... 34

Figure II.5. Électrode auxiliaire en platine..... 35

Figure II.6. Bain thermostaté... .. 35

Figure II.7.a. Acétate de cuivre 36

Figure II.7.b. Acétate de sodium..... 36

Figure II.8. Hydrogénophosphate de d-potassium (a), dihydrogénophosphate de potassium (b).....	37
Figure II.9. Nitrites de potassium.....	38
Figure II.10. Chlorure de potassium.....	39
Figure II.11. Electrolyte de dépôt de Cu_2O	40
Figure II.12. Solution tampon 0,5M.....	41
Figure II.13. L'allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps... ..	44
Figure II.14. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.....	46
Figure II.15. Schéma du principe de la diffraction des rayons X.	48

Chapitre III : Résultats et discussions.

Figure III.1. Voltammogramme relative à l'électrodéposition des oxydes de cuivre en milieu $\text{CH}_3\text{COONa} = 0,2\text{M}$ et $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} = 0,01\text{M}$ sur l'acier, $\text{pH} = 6$, $T = 55^\circ\text{C}$, $V_b = 500$ mV/min... ..	50
Figure III.2. Chronampérogramme d'un dépôt de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Acier}$ déposé en milieu $\text{CH}_3\text{COONa} = 0,2\text{M}$ et $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} = 0,01\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $t_{\text{dépôt}} = 9$ min, $T = 55^\circ\text{C}$, $E_d = -100$ mV/ECS.....	51
Figure III.3. Diffractogrammes des rayons X des dépôts de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Acier}$ élaborés en milieu acétate à $E_d = -100$ mV/ECS, $T = 55^\circ\text{C}$, et à différents temps d'électrodéposition.	52
Figure III.4. Comportement électrocatalytique de l'acier seul et de l'acier/ Cu_2O élaboré dans un milieu acétate, dans une solution tampon 0,5M : en absence et en présence des ions nitrites à 0,5M, $V_b = 500$ mV/min.....	55
Figure III.5. Voltampérogrammes de l'oxydation des ions nitrites à 0,5M, sur le film de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Acier}$, élaboré en milieu acétate, à différents temps de dépôt et à 55°C , $V_b = 500$ mV/min.	57
a. Variation du courant du pic d'oxydation des ions nitrites en fonction du temps de dépôt. 57	
Figure III.6. Voltampérogrammes de l'oxydation des ions nitrites à différentes concentrations sur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Acier}$ élaboré en milieu acétate, $t_{\text{dépôt}} = 9$ min, $T = 55^\circ\text{C}$, $E_d = -100$ mV/ECS, $V_b = 500$ mV/min.	59
a. Variation du courant du pic d'oxydation des ions nitrites en fonction de sa concentration.	59
Figure III.7. Chronampérogrammes de l'oxydation des ions nitrites à différentes concentrations, sur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Acier}$ élaboré en milieu acétate, $t_{\text{dépôt}} = 9$ min, $T = 55^\circ\text{C}$	61

.a. Courbe de Cottrell tracé à partir de chronoampérogramme de l'oxydation des ions nitrites à 0,5M. 61

Figure III.8. *Voltampérogrammes de l'oxydation des ions nitrites à 0,5M, sur Cu₂O/Acier élaboré en milieu acétate, t_{dépôt} = 9 min, T = 55°C, E_d = -100 mV/ECS à différentes vitesses de balayage 63*

a. Variation du courant du pic d'oxydation des ions nitrites en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. 63

b. Variation du potentiel du pic d'oxydation des ions nitrites en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. 63

Liste des tableaux.

Chapitre I : Synthèse bibliographique.

Tableau I.1. Propriétés structurales du cuivre.....	10
Tableau I.2. Données structurales de Cu ₂ O.....	12
Tableau I.3. Propriétés physiques de Cu ₂ O.....	13
Tableau I.4. Propriétés structurales de CuO.....	15
Tableau I.5. Propriétés physiques de CuO.....	16

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales.

Tableau II.1. Propriétés de l'acétate de cuivre.....	36
Tableau II.2. Propriétés de l'acétate de sodium.....	37
Tableau II.3. Propriétés de l'hydrogénophosphate d-potassium.....	38
Tableau II.4. Propriétés de dihydrogénophosphate de potassium.....	38
Tableau II.5. Propriétés de nitrite de potassium.....	39
Tableau II.6. Propriétés de chlorure de potassium.....	40
Tableau II.7. La composition de l'acier étudié par FRX.....	42

Notations et abréviations

nm	Nanomètre
Cu ₂ O	L'oxyde cuivreux
CuO	L'oxyde cuivrique
DPV	Dépôt physique en phase vapeur
DCV	Dépôt chimique en phase vapeur
A	Ampère
V	Volt
Ox/Red	Oxydant/réducteur
Cu	Cuivre
Å	Angström
Z	Nombre de motifs/maille
CFC	Cubique à face centrée
CC	Cubique centrée
eV	Electron volt
°C	Degrés Celsius
W/K/m	Watt/Kelvin/mètre
J/K/mol	Joule/Kelvin/mol
Ω/cm	Ohm/centimètre
2D	Deux démentions
3D	Trois démentions
mA	Mili-ampère
Fe	Fer
(CH ₃ COO) ₂ Cu	Acétate de cuivre
CH ₃ COONa	Acétate de sodium

Notations et abréviations

I.E	Courant. Potentiel
ET	Electrode de travail
ER	Electrode de référence
CE	Contre électrode
ECS	Electrode calomel saturé
ENH	Electrode normal d'hydrogène
HCl	Acide chlorhydrique
DRX	Diffraction des rayons X
pH	Potentiel hydrogène
FRX	Fluorescence des rayons X
CA	Chronoampérométrie
VC	Voltamétrie cyclique

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I : Synthèse bibliographique.

I.1. Aspect théorique sur l'électrochimie..... 4

 I.1.1. Définition de l'électrochimie..... 4

 I.1.2. Système électrochimique..... 4

 I.1.3. Réactions électrochimiques..... 5

 I.1.4. Cinétique électrochimique..... 5

 a) Transfert de matière..... 5

 b) Transfert de charge..... 6

 I.1.5. Applications de l'électrochimie..... 7

I.2. Généralités sur les semi-conducteurs. 7

 I.2.1. Définition d'un semi-conducteur..... 7

 I.2.2. conductivité électrique d'un semi-conducteur 8

I.3. Généralités sur les couches minces nano-composites d'oxydes de cuivre.. 9

 I.3.1. Le cuivre..... 9

 I.3.2. Les oxydes de cuivre..... 10

 I.3.2.1. Choix d'oxydes de cuivre... 10

 I.3.2.2. Propriétés des oxydes de cuivre..... 10

 I.3.2.2.1. Propriétés d'oxyde cuivreux Cu₂O (la cuprite)..... 10

 I.3.2.2.1.a. Propriétés structurales et cristallographiques..... 11

 I.3.2.2.1.b. Propriétés physiques..... 12

 I.3.2.2.1.c. Propriétés optiques..... 13

 I.3.2.2.1.d. Propriétés électriques..... 14

 I.3.2.2.2. Propriétés d'oxyde cuivrique CuO (la ténorite)..... 14

I.3.2.2.2.a. Propriétés structurales et cristallographiques.....	14
I.3.2.2.2.b. Propriétés physiques.....	16
I.3.2.2.2.c. Propriétés optiques.....	16
I.3.2.2.2.d. Propriétés électriques.....	17
I.3.2.3. Formation de l'oxyde de cuivre.....	17
I.3.2.3.1. Oxydation du cuivre en Cu_2O (la cuprite)...	17
I.3.2.3.2. Oxydation du Cu_2O en CuO (la ténorite).....	17
I.4. Propriétés des couches minces.....	18
I.4.1. Définition d'une couche mince.....	18
I.4.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince.....	18
I.5. Techniques de dépôt des couches minces.....	19
I.6. Electrodeposition.....	20
I.6.1. Définition	20
I.6.2. Méthode de dépôt électrochimique.....	21
I.6.3. Electrodeposition des oxydes	22
I.6.4. Paramètres influençant sur le processus de l'électrodeposition.	23
I.6.5. Avantages et inconvénients de l'électrodeposition.....	24
I.7. Applications de l'oxyde cuivreux.....	25
I.8. Généralités sur l'élément à analyser (les nitrites)...	25
I.8.1. Définition des ions nitrites.....	26
I.8.2. Composition et formule chimique... ..	26
I.8.3. Source et origine.....	26
I.8.4. Propriétés des ions nitrites (NO_2^-).....	27
I.8.5. Nitrites et oxydation électrochimique.....	28

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales.

II.1. Montage et appareillage électrochimique.....	30
--	----

II.1.1. La partie électronique.....	31
II.1.1.1. Le POTENSIOSTAT/GALVANOSTAT... ..	31
II.1.2. La partie chimique.....	31
II.1.2.1. Cellule électrochimique	31
II.1.2.2. Electrodes.....	32
II.1.2.2.1. Electrode de travail.....	32
II.1.2.2.2. Electrode de référence.....	33
II.1.2.2.3. Electrode auxiliaire (contre électrode).....	34
II.1.3. Bain thermostaté.....	35
II.2. Conditions expérimentales.....	36
II.2.1. Réactifs et solutés utilisés.....	36
II.2.1.1. Milieu de synthèse.....	36
II.2.1.2. Milieu de détection des ions nitrites... ..	37
II.2.1.3. Produit utilisé pour saturé l'électrode de référence.. ..	39
II.2.2. Préparation des solutions.....	40
II.2.2.1. Solution de base	40
II.2.2.2. Solution des tests d'oxydation... ..	41
II.2.3. Préparation des électrodes.....	42
II.2.3.1. Préparation de l'électrode de travail (le substrat)	42
II.2.3.1.1. Composition de l'acier.....	42
II.2.3.2. Préparation de l'électrode de référence.....	42
II.2.3.3. Préparation de l'électrode auxiliaire.....	43
II.2.4. Paramètres influençant sur la qualité de dépôt.....	43
II.2.4.1. Température.....	43
II.2.4.2. pH	43
II.2.4.3. Eau distillée.....	43
II.3. Techniques d'analyses expérimentales utilisées.....	43

II.3.1. Chronoampérométrie (CA).....	43
II.3.2. Voltamétrie cyclique (VC).....	44
II.4. Techniques de caractérisations expérimentales.....	46
II.4.1. Diffraction des rayons X	46

Chapitre III : Résultats et discussions.

III.1. Comportement électrochimique de l'électrode en acier dans le milieu acétate contenant des ions de cuivre.	49
III.2. Elaboration et caractérisation des couches d'oxyde cuivreux sur un substrat en acier (Cu ₂ O/Acier).	40
III.2.1. Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre obtenus sur l'acier par la diffraction des rayons X (DRX).	51
III.3. Comportement électrocatalytique de l'oxyde cuivreux Cu ₂ O/Acier vis-à-vis l'oxydation des ions nitrites (NO ₂ ⁻).	53
III.3.1. Généralité sur l'électrocatalyse.....	53
III.3.2. Etude bibliographique sur l'activité électrocatalytique des ions nitrites.	53
III.4. Comportement électrocatalytique de l'électrode en acier recouverte de Cu ₂ O vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites.	54
III.5. Influence du temps de dépôt.....	55
III.6. Etude cinétique de l'activité électrocatalytique des couches Cu ₂ O/Acier vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites.	58
III.6.1. Effet de la concentration des ions nitrites.	58
III.6.2. Etude par chronoampérométrie des ions nitrites.	60
III.6.3. Effet de la vitesse de balayage sur l'oxydation des ions nitrites.	62
III.7. Conclusion.....	64

Conclusion générale 67

Références bibliographiques

Résumé

Introduction générale

Introduction générale

Auparavant, notre réflexion s'est limitait au fait que tout en parlant d'électrochimie, elle ne dépasse pas dans son concept les limites de la loi de Nernst et un ensemble de réactions chimiques qui peuvent être expliquées par des titrages Redox ou acido-basiques. De nos jours, l'électrochimie a su s'imposer dans le monde des sciences modernes, où elle a pu offrir à l'industrie de transformation des matériaux un ensemble très important de techniques et de procédés irremplaçables ces dernières années dans divers domaines de la chimie notamment et de la science en général. L'électrochimie puise sa force dans sa nature pluridisciplinaire, car elle cherche constamment à découvrir de nouvelles méthodes appliquées et à développer ses domaines d'application dont nous offrons quelques exemples (l'électro-synthèse, traitement de surface et corrosion, stockage et conversion de l'énergie, santé, environnement et les nanosciences..... [1]).

Malgré cette diversité des fonctions et des applications dont les chercheurs scientifiques espèrent beaucoup, le problème électrochimique réside dans l'interface électrochimique, ce domaine de quelques angströms d'épaisseur, au sein duquel va se réaliser l'inter-conversion entre le courant ionique qui traverse la solution et le courant électronique qui va circuler dans les électrodes. Tout le mystère de l'électrochimie réside là. C'est la dynamique de cette interface, en fait l'un des premiers objets des nanosciences.... [1].

La recherche et la progression scientifique et industrielle sont ceux qui ont ouvert les portes d'un microcosme qui a conduit à l'émergence de nouvelles sciences représentés dans les nanosciences et les nanotechnologies.

Le nano-monde, concerne l'infiniment petit, celui des nanosciences et des nanotechnologies, vise l'étude des objets à l'échelle du nanomètre (nm), produire de nouveaux procédés industriels et élaborer de nouveaux matériaux nano-structurés. Ce monde a ouvert de nouveaux horizons pour la recherche électrochimique en proposant et en exploitant des matériaux miniaturés, minces et beaucoup plus moins chers. Les recherches et les applications sur les nanotechnologies deviennent de plus en plus importantes pour la communauté scientifique et l'industrie, elle offre la possibilité de pénétrer un nombre très élevés de problématiques qui nécessite de maîtriser les phénomènes à l'échelle du nanomètre [1]. Les travaux des nanotechnologies se sont développés dans plusieurs domaines parmi

lesquels l'organisation de certains matériaux à l'échelle nanométrique avec diverses propriétés.

Les matériaux nano-structurés ou nanomatériaux connaissent un intérêt grandissant dans vaste domaine technologiques et particulièrement celui des nanotechnologies en raison de leurs propriétés physico-chimiques plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition. Parmi ces électrodes, les nanostructures de semi-conducteur d'oxydes métalliques qui sont développés de manière impressionnante ces dernières années... [2, 3].

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre avec ces deux formes Cu_2O (la cuprite) et CuO (la ténorite), reçoivent beaucoup d'attention du fait de leurs applications diverses, ce sont des oxydes semi-conducteurs avec des propriétés uniques et importantes vis-à-vis des autres oxydes de même famille.

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est une alternative potentielle en raison de sa non-toxicité, de la simplicité et du faible cout de son processus de fabrication à partir de matériaux disponible en abondance. Le Cu_2O possède des propriétés électro- catalytiques mieux adaptées et mieux ciblées, à savoir une grande activité catalytique, une réactivité électrochimique en solution, une grande capacité de transfert de charge, et une stabilité chimique et électrochimique dans un large domaine de potentiel [4, 5].

Par conséquent, l'élaboration de matériaux d'oxydes de cuivre sous forme de couches minces présente un grand intérêt pour la communauté scientifique. Pour cela, ont été extrêmement étudiées au cours de ces dernières décennies [4].

Plusieurs techniques d'élaboration des couches minces sont très variées. Parmi lesquelles, la PVD (physical vapor deposition) et la CVD (chemical vapor deposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et couteux. Pour notre étude nous ont choisie la déposition électrochimique (électrodéposition), qui est l'une des méthodes simple et moins chers avec des résultats similaires à ceux élaborés par d'autres techniques.

L'enjeu principal de ce travail est d'élaborer des nanostructures d'oxyde cuivreux (Cu_2O) de type p sur un substrat en acier par l'électrodéposition électrochimique à savoir la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie de ce dernier ainsi que la caractérisation morphologique et structural de ces couches minces de Cu_2O obtenu, et plus particulièrement l'étude de sont aptitude à l'électro-catalyse de l'oxydation des nitrites.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres :

- Un premier chapitre porté sur une revue bibliographique qui consiste en premier lieu des présentations sur des rappels et des notions de base de l'électrochimie, plus particulièrement l'électrochimie des semi-conducteurs, nous décrirons ensuite un état de l'art sur les oxyde de cuivre et leurs propriétés fonctionnelles, ainsi que les différentes techniques de la synthèse des couches minces de l'oxyde de cuivre, nous terminons par les applications principales de l'oxyde de cuivre et un aperçu sur les propriétés et l'étude électro-catalytique des Nitrites.
- Un deuxième chapitre qui traite les différentes conditions, techniques et procédures expérimentales utilisées pour l'élaboration de ce travail, on y définit ainsi les différents milieux d'études.
- Un troisième chapitre qui discute et présente la partie expérimentale. Où nous décrivons en premier lieu les principaux résultats expérimentaux obtenus lors de l'élaboration et la caractérisation du dépôt de l'oxyde de cuivre (Cu_2O). En second lieu l'étude de propriétés électro-catalytiques vis-à-vis de l'oxydation des nitrites.

Enfin, nous terminons notre étude avec une conclusion générale et des perspectives d'études.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Ce chapitre est destiné pour constituer une base bibliographique afin d'aider à la compréhension des chapitres suivant. En premier lieu, nous aborderons des généralités avec quelques notions de base sur l'électrochimie et ses domaines d'application, ensuite nous tournons vers les semi-conducteurs et leurs propriétés notamment électrochimiques. Nous décrivons ensuite l'état de l'art sur les oxydes de cuivre, leurs propriétés et techniques d'élaboration des couches minces de Cu_2O notamment l'électrodéposition. Ensuite, nous ferons un survol sur les couches minces et leurs techniques d'élaboration plus particulièrement les couches minces d'oxydes de cuivre. En dernier lieu, nous allons parler sur les applications d'oxyde de cuivre en général et nous terminons par quelques caractéristiques des nitrites.

I.1. Aspect théorique sur l'électrochimie

I.1.1. Définition de l'électrochimie

L'électrochimie est toujours liée à des transferts électroniques, elle est donc définie comme étant la science qui analyse les transformations de la matière à l'échelle atomique par déplacement des charges électriques principalement à l'interface de deux milieux à travers des réactions d'oxydoréductions. L'un de ces milieux est une électrode de nature métallique, à gaz, à métabolite et à membrane....., tandis que l'autre peut varier de part de sa nature (gaz, liquide ou solide). Ces réactions sont contrôlés par un courant électrique ou une tension appliquée entre les électrodes.

L'électrochimie donc étudie en général les relations mutuelles de la chimie et de l'électricité, ou beaucoup plus précisément, les phénomènes couplés à des échanges d'énergie électrique. On peut dire que l'électrochimie est une science fondamentale très descriptive des mouvements électroniques contrôlables via des dispositifs électriques bien adéquats.

I.1.2. Système électrochimique

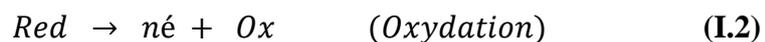
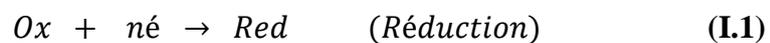
Un système électrochimique est constitué de deux électrodes (conducteurs électroniques) et (conducteur ionique dit électrolyte) contenant un couple redox (espèces électroactives) assurant une transformation chimique et un transfert d'électrons. En électrochimie deux grandeurs physiques peuvent être modulées en fonction du temps(t), le courant électrique exprimé en ampère(A) et la tension exprimée en volt(V).

La caractérisation des systèmes électrochimiques nécessite généralement les deux grandeurs citées déjà : le courant et le potentiel. Par convention, le courant négatif et souvent associé à la réaction de réduction qui s'effectue à la cathode, par contre le courant positif est attribué à la réaction d'oxydation qui a lieu à l'anode.

Tous les systèmes électrochimiques étudiés nécessitent un apport d'énergie par une source extérieure, cette énergie généralement acquise par une source de courant et de tension, d'où la distinction des deux modes de fonctionnement d'une cellule électrochimique. Lorsque le système est commandé en courant, on parle de système galvano-statique, par contre dans le mode dit potentiostatique, c'est la tension qui est imposée... [6].

I.1.3. Réactions électrochimiques

Une réaction électrochimique est une réaction d'échange d'électrons qui se déroule à la surface d'une électrode. Dans tous processus électrochimiques, on relève plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charges électriques aux interfaces électrode (conduction électronique) – électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction. Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



Dans ces réactions Ox/Red représentent respectivement les formes oxydée et réduite de l'espèce électro-active... [7].

I.1.4. Cinétique électrochimique

Les processus électrochimiques constituées d'une succession de plusieurs étapes élémentaires en série soit : [6]

a) Transfert de matière

Le flux de transport de la matière de l'électrolyte (plein bain) vers l'interface électrochimique est la somme de trois contributions différentes : la diffusion, la convection et la migration.

- **La diffusion** : résulte d'un équilibre (différence) local de concentration, crée essentiellement par un gradient de concentration établi entre l'électrode-interface électrochimique et le plein bain. Ce gradient est le résultat de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électro-active, à la cathode. Le flux ainsi engendré s'écrit :

$$\varphi_{diff} = -D \text{ grad}C \quad (\text{I.3})$$

- **La convection** : est la conséquence d'une agitation mécanique et/ ou thermique. Dans le cas d'une convection forcée, le flux est d'autant plus intense que la vitesse relative de déplacement v des espèces électro-actives entre l'électrode et l'électrolyte et la concentration (**locale**) est élevée :

$$\varphi_{conv} = vC \quad (\text{I.4})$$

- **La migration** : elle correspond aux déplacements des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique crée entre les électrodes. L'intensité du flux de migration dépend de la concentration C de l'espèce, du champ électrique ($\text{grad}V$) et de la mobilité μ des ions (grandeur caractéristique). Soit :

$$\varphi_{mig} = \mp \mu C \text{ grad}v \quad (\text{I.5})$$

Avec :

D : coefficient de diffusion de l'espèce concernée.

C : la concentration de l'espèce considérée.

v : la vitesse relative de déplacement des espèces électro-actives.

μ : la mobilité des ions.

V : le potentiel électrique... [6].

b) Transfert de charge

Le transfert de charge est un processus qui se produit à l'interface électrode/solution dans une zone très proche de l'électrode appelée double couche électrochimique, il est considéré comme étant un phénomène assez difficile, ou les ions subissent une succession de plu-

sieurs étapes avant qu'ils se déchargent sur la surface de l'électrode. Plusieurs théories ont été mises à profit pour interpréter un tel processus.

Selon la théorie de Lorenz [8], les ions contenus dans la double couche électrochimique se dirigent directement vers la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. L'autre théorie majoritairement retenue fut développée depuis les années 60 par Bockris [9,10] ; dans ce cas, l'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion (ion solvaté et adsorbé) vers un site d'incorporation où il se décharge... [11].

I.1.5. Applications de l'électrochimie

Depuis plusieurs années et à nos jours, l'électrochimie a pris une place importante à l'échelle fondamentale qu'industrielle. A l'heure actuelle, il est possible de classer les applications industrielles de l'électrochimie en sept grandes catégories : l'électro-synthèse, traitement de surface, stockage et conversion de l'énergie, analyse quantitative et qualitative, environnement, corrosion et bio-électrochimie. Parmi ces applications, l'électrodéposition de métaux a pu émerger et se faire une place non négligeable au sein de la communauté scientifique, du fait d'une part qu'elle est simple et économiquement intéressante. D'autre part, elle permet d'opérer à des températures très basses dont les paramètres sont facilement contrôlables. Elle offre également la possibilité d'obtenir des dépôts épais à des durées d'opération record comparativement aux techniques physiques qui sont onéreuses et difficiles à mettre en œuvre... [11].

I.2. Généralités sur les semi-conducteurs

I.2.1. Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau cristallin 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... [12].

Par conséquent, un semi-conducteur a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible est suffisamment importante.

I.2.2. Conductivité électrique d'un semi-conducteur

La conduction de tous les métaux est assurée par les électrons, porteurs de charge négative, par contre dans les semi-conducteurs existent d'autres porteurs de charge, appelées «trous», dotées d'une charge positive. Dans les semi-conducteurs aucune conduction n'est possible, les électrons périphériques étant engagés dans des liaisons covalentes qui assurent la cohésion du matériau cristallin (semi-conducteur). Ces électrons ne sont pas libres pour transporter le courant électrique, mais l'exposition de ces derniers à une température ou une lumière peut libérer un électron qui participe à la conduction. Donc son départ laisse une lacune, appelée (trou) que l'on peut considérer comme un porteur de charge positive participant à la conduction.

Par conséquent, la conductivité d'un cristal semi-conducteur est liée à son nombre de porteurs de charge (électrons et trous). La libération d'un électron de conduction, c'est-à-dire son passage de la bande de valence à la bande de conduction laisse un trou dans la bande de valence, qui participe à la conduction électrique comme un électron de charge électrique positive.

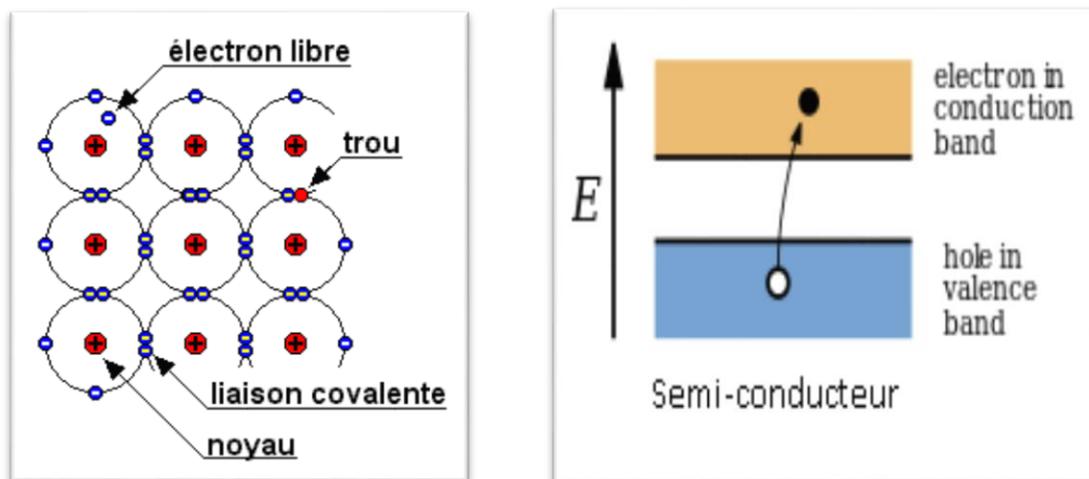


Figure I.1. Conductivité électrique dans un cristal semi-conducteur (électrons et trous).

I.3. Généralités sur les couches minces nano-composites d'oxydes de cuivre

Les couches minces d'oxydes de cuivre étant l'objet de notre travail, nous parlerons dans ce qui suit sur le cuivre pur à l'état naturel, ses oxydes notamment la cuprite (Cu_2O) et la ténorite (CuO).

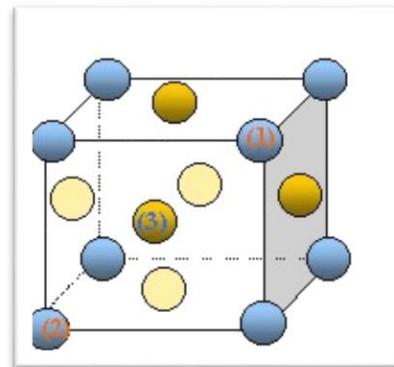
I.3.1. Le cuivre

Le cuivre est un élément du bloc d métal de transition chalcophile, un élément du groupe 11 et du période 4, du numéro atomique $Z=29$ et de symbole Cu. Le cuivre est caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +I et +II, il possède des conductivités électriques et thermiques particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés... [13]. Il appartient à la même famille que l'argent (Ag) et l'or (Au) d'où vient l'appellation «métal semi-noble», ce métal pouvant se trouver à l'état natif et naturel, contrairement à certains métaux. Le cuivre pur présente un éclat métallique rose saumon (métal rouge) (**figure I.2.a**), existe sous différentes formes composés telles que ces deux oxydes : l'oxyde cuivreux et l'oxyde cuivrique.

Le cuivre prend une forme cristalline cubique à face centrée appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$... [14] comme illustrer sur (**figure I.2.b**).



(a)



(b)

Figure I.2.a. Le cuivre à l'état naturel.

Figure I.2.b. Le cuivre à l'état cristallin.

Les propriétés structurales du cuivre (Cu) sont présentées dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Propriétés structurales du cuivre (Cu) [15].

Groupe d'espace	Fm3m
Paramètre de la maille (Å)	a= 3,61500
Volume de la maille (Å ³)	47,24
Volume molaire (cm ³ /mol)	7,11
Masse volumique (g/cm ³)	8,935
Nombre de motifs/maille (Z)	4

I.3.2. Les oxydes de cuivre

Les oxydes de cuivre sont des oxydes métalliques composés essentiellement de cuivre et de l'oxygène. Ils existent sous deux phases thermodynamiquement stables. Il s'agit de l'oxyde cuivreux Cu₂O (la cuprite) à l'état naturel et l'oxyde cuivrique CuO (la ténorite) à l'état naturel.

Il existe également un troisième oxyde de cuivre qui est le paramélaconite. Cet oxyde à une valence mixte de cuivre Cu^I Cu^{II}, il est métastable et donc très peu observé... [16].

I.3.2.1. Choix d'oxydes de cuivre

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attirés plus d'attention en raison de leurs propriétés uniques. L'oxyde cuivreux dit la cuprite (Cu₂O) et l'oxyde cuivrique dit la ténorite (CuO) sont deux composés d'oxyde de cuivre importants en raison de leurs stabilité. Ils présentent une variété intéressante de propriétés qui peuvent être pleinement exploitées. Le Cu₂O et le CuO ils sont de couleur, de structure cristalline et de propriétés bien différentes.

I.3.2.2. Propriétés des oxydes de cuivre

I.3.2.2.1. Propriétés d'oxyde cuivreux Cu₂O (la cuprite)

L'oxyde cuivreux de formule Cu₂O, est un composé de couleur rouge-brun (**figure I.3**). Il existe naturellement sous forme de minerai, il est également connu sous le nom d'un semi-

conducteur de type p, qui est une propriété très remarquable dans le domaine de l'électronique. Il s'agit du premier oxyde connu et trouvé des applications dès 1926 grâce aux travaux de GRONDAHL qui l'utilisait pour fabriquer des diodes de redressement... [17].

Par conséquent, il demeure un candidat intéressant pour divers applications électrochimiques vue que son abondance relative naturelle et la nature non toxique de cet oxyde.



Figure I.3. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) sous forme de poudre (la cuprite).

I.3.2.2.1.a. Propriétés structurales et cristallographiques

Le Cu_2O à une structure cubique simple, il se cristallise en présentant la symétrie du 224^{ème} groupe d'espace ($\text{Pn}3\text{m}$), tel que à l'intérieur de sa maille élémentaire, le cuivre (Cu) occupe un sous-réseau cubique à face centrée (CFC) à la position $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ sur les sommets d'un tétraèdre centré sur les sites d'oxygènes, et coordonné deux fois avec les ions d'oxygènes (symétrie du site $\text{D}3\text{d}$). Alors que les ions d'oxygène sont situés sur un sous-réseau cubique centré (CC) à la position $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ et sont quadruplés avec ceux du cuivre (symétrie du site Td)... [18] (Figure I.4).

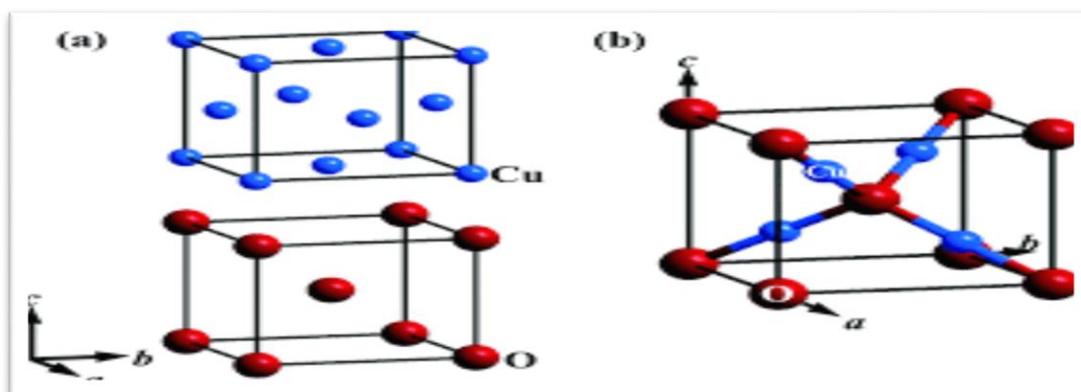


Figure I.4. Structure cristallographique de l'oxygène (O), du cuivre (Cu) et de l'oxyde cuivreux (Cu_2O).

Les propriétés structurales de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) sont présentées dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Propriétés structurales de Cu_2O [19].

Groupe d'espace	Pn3m
Paramètre de la maille (Å)	4,2696
Volume (Å ³)	77,83
Volume molaire (cm ³ /mol)	23,44
Masse volumique (g/cm ³)	6,106
Nombre de motifs/maille (Z)	2

I.3.2.2.1.b. Propriétés physiques

Le Cu_2O est un semi-conducteur avec une largeur de bande indirecte entre 1,9-2,1 eV... [20]. A l'état naturel, il existe sous forme d'un solide cristallin (**figure I.5**). Le Cu_2O représente un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production ainsi que ses propriétés de convection photoélectriques sont suffisamment élevés pour permettre de l'utiliser en électrochimie.

Le Cu_2O ne se dissout pas dans l'eau [20], contrairement à la plupart des oxydes métalliques. Un autre avantage de ce dernier est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants.



Figure I.5. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) sous forme d'un solide cristallin.

Les principales propriétés physiques d'oxyde cuivreux sont indiquées dans le tableau I.3.

Tableau I.3. Propriétés physiques de Cu₂O [20-21].

Apparence cristalline	Solide rouge-brun
Masse molaire (g/mol)	143,092
Densité volumique	(5,749-6,140)
Température de fusion (°C)	1232
Température d'ébullition (°C)	1800
Largeur de la bande interdite (eV)	2,137
Masse d'un électron de la bande interdite (me)	0,98
Masse d'un trou de la bande de valence (me)	0,58
Conductivité thermique (W/K/m)	4,5
Diffusivité thermique (cm ² /S)	0,015
Capacité de la chaleur (J/K/mol)	70

I.3.2.2.1.c. Propriétés optiques

Le Cu₂O avec ses propriétés semi-conductrices de type p a été utilisé et connu depuis 1917 grâce aux travaux de KENNARD, tel que il a un grand coefficient d'absorption dans une partie des longueurs d'ondes du spectre solaire. Il absorbe partiellement ou totalement la lumière de longueur d'onde inférieure à 580nm (domaine du vert et du bleu) et transmet la lumière de longueur d'onde supérieure à 580nm (domaine du jaune et du rouge)... [22].

Il en résulte que les couches minces de Cu_2O apparaissent jaunes transparentes à l'œil nu. Cette transparence partielle à la lumière visible avec ses propriétés semi-conductrices, fait de Cu_2O un bon candidat comme oxyde transparent conducteur de type p.

I.3.2.2.1.d. Propriétés électriques

L'oxyde cuivreux possède une conductivité électrique naturelle (intrinsèque) de type p à la température ambiante... [23].

La conductivité électrique et la densité des trous des films de Cu_2O de type p varient avec la densité des sites vacantes de cuivre. Young et Al, ont étudié l'effet de la température sur la conductivité électrique sur des films de Cu_2O , ils ont montré que la conductivité augmente en fonction de la température, due à l'augmentation de la concentration des trous dans le Cu_2O . Une étude similaire par GROPALAKRISHNA et Al conduit au même résultat, tel que l'étude a révélée une augmentation significatif de la conductivité et la mobilité des nanocristaux d'oxyde cuivreux... [24].

I.3.2.2.2. Propriétés d'oxyde cuivrique CuO (la ténorite)

L'oxyde cuivrique (CuO) dit aussi la ténorite se distingue des monoxydes des métaux de transition par sa structure. Il s'agit d'un solide ionique noir (**figure I.6**) dont la structure est beaucoup plus compliquée que le Cu_2O (la cuprite).



Figure I.6. L'oxyde cuivrique (CuO) sous forme de poudre (la ténorite).

I.3.2.2.2.a. Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde cuivrique CuO , il présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. la maille monoclinique contient quatre molécules de CuO , chaque atome a

quatre voisins proches de l'autre genre. Dans le plan (110), chaque atome de cuivre (Cu) est lié à quatre atomes de l'oxygène (O) coplanaire au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome d'oxygène est coordonné à quatre atomes du cuivre pour former un tétraèdre déformé (**figure I.7**)... [25].

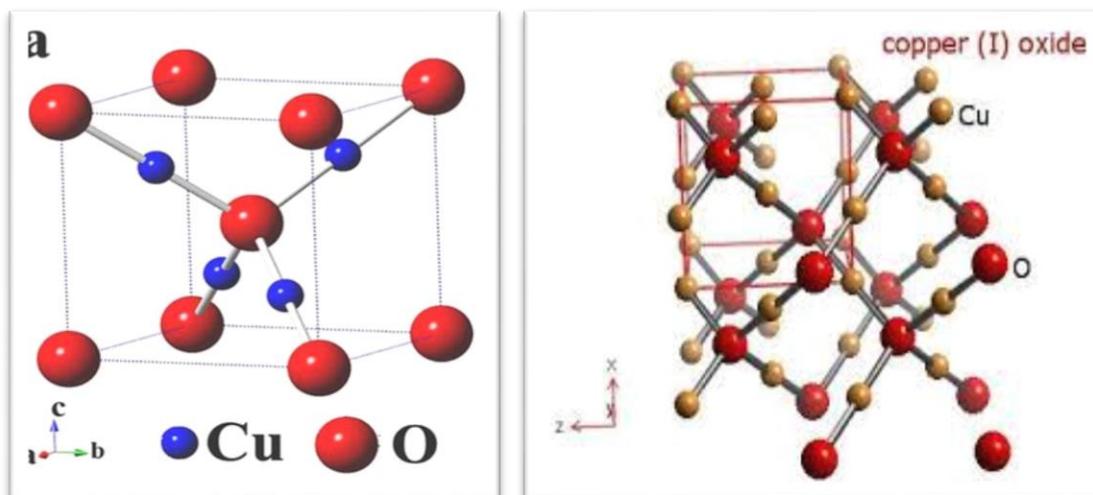


Figure I.7. Structure cristalline de l'oxyde cuivrique (CuO).

Les principales propriétés structurales de l'oxyde cuivrique sont données dans le tableau I.4.

Tableau I.4. Propriétés structurales de CuO

Groupe d'espace	C2/c
Paramètre de la maille (Å)	a= 4,6883
	b= 3,4229
	c= 5,1319
	$\beta=99,54^\circ$
Volume (Å ³)	81,22
Volume molaire (cm ³ /mol)	12,2
Masse volumique (g/cm ³)	6,505
Nombre de motifs/maille (Z)	4

I.3.2.2.2.b. Propriétés physiques

L'oxyde cuivrique CuO est un semi-conducteur naturellement de type p et il est anti ferromagnétique avec un moment magnétique locale par maille unitaire de 0,60 μB . Il dispose d'une large bande d'énergie (1,4eV à 1,9eV)... [26, 27]. Il dispose également d'une densité de 6,4 et un point de fusion élevé (1330 °C) et il est insoluble dans l'eau de même que l'oxyde cuivreux.

D'autres propriétés physiques du CuO sont indiquées dans le tableau I.5 suivant

Tableau I.5. Propriétés physiques de CuO [20].

Densité	6,4
Point de fusion (°C)	1334
Masse moléculaire (g/mol)	79,55
Permittivité relative	12,0
Masse de conduction (me)	0,16 – 0,46
Masse de la bande de valence (me)	0,54 – 3,7
Energie de la bande interdite à température ambiante (eV)	1,2
Longueur de la liaison Cu-O (Å)	1,95
Longueur de la liaison O-O (Å)	2,62
Longueur de la liaison Cu-Cu (Å)	2,90

I.3.2.2.2.c. Propriétés optiques

L'oxyde cuivrique CuO est considéré comme un semi-conducteur de type p en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuables aux lacunes de cuivre, il présente une bande interdite qui peut varier suivant le mode de préparation entre 1 à 2 eV [28, 29]. Cependant, expérimentalement la valeur exacte de la bande interdite et le caractère direct ou indirect de la transition de la bande ne sont pas encore déterminés avec certitude. L'indice de réfraction du

CuO sous forme de couche mince et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui est comprise entre 1,9 et 3 selon la méthode de dépôt... [30].

I.3.2.2.d. Propriétés électrique

L'oxyde cuivrique CuO est également un semi-conducteur de type p, il montre généralement une faible conductivité et de grandes variations dans les valeurs de la résistance en fonction de la méthode d'élaboration de 1,0 à $10^7 \Omega/\text{cm}^{-1}$... [31]. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les semi-conducteurs.

I.3.2.3. Formation de l'oxyde de cuivre

L'attention des recherches a été dirigée vers l'étude d'oxydation cinétique du cuivre. Cette oxydation peut donner deux résultats possibles qui sont liés d'une façon directe à la température tel que :

I.3.2.3.1. Oxydation du cuivre en Cu₂O (la cuprite)

Le Cu₂O est obtenu par une oxydation directe du cuivre métallique à une température en dessous de 300°C, plus exactement à des températures entre (160°C et 200°C) et à faible pression d'oxygène. D'où l'oxyde cuivreux obtenu dépend fortement de la température et la pression partielle de l'oxygène... [32, 33, 34].

Lorsque le cuivre s'oxyde en Cu₂O, il y a modification de la structure, l'insertion d'oxygène et la réorganisation des atomes de cuivre conduit à une expansion de +65% en volume molaire. Cette modification en volume peut générer des porosités ou des défauts dans les microstructures des matériaux.

I.3.2.3.2. Oxydation du Cu₂O en CuO (la ténorite)

Le CuO est obtenu par une oxydation supplémentaire, alternativement à haute température au-delà de 300°C de Cu₂O et jamais par une oxydation directe du cuivre métallique. Il y a thermodynamiquement une impossibilité de coexistence du cuivre avec CuO, car quelle que soit la température, l'enthalpie de formation du Cu₂O est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de CuO... [33, 34].

I.4. Propriétés des couches minces

I.4.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est une pellicule fine d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé substrat dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du micromètre (μm), ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [35, 36]. La différence essentielle entre un matériau à l'état massif et un matériau en couche mince est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet devient minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [36].

I.4.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

Le processus de formation d'un dépôt électrochimique d'une couche mince peut se faire par deux étapes en compétition, la nucléation (formation des premiers germes) et la croissance des germes (grossissement et recouvrement des germes).

La formation des premiers germes de ce dépôt se fait par la succession de plusieurs étapes. Les ions diffusent au cours de l'électrolyte vers le substrat puis s'adsorbent à la surface de l'électrode sur les sites disponibles et par la suite diffusent à la surface de substrat jusqu'à l'occupation des sites de moindre énergie.

Les germes sont ensuite formés lors de transfert électronique entre l'ion adsorbé et l'électrode (l'ion se neutralise à la surface de l'électrode pour former un atome) (**figure I.8**).

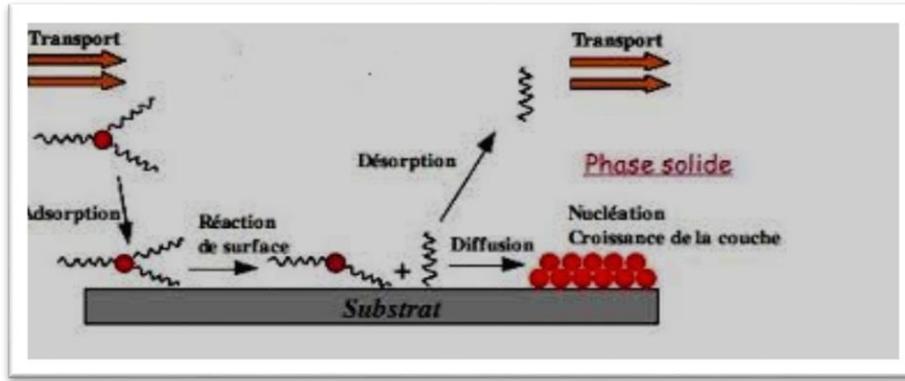


Figure I.8. Etapes mises en jeu lors de formation d'un dépôt électrochimique d'une couche mince.

La formation des germes se fait de manière instantané, c'est-à-dire que tous les germes sont formés dès les premiers instants de dépôt, ou de manière progressive, c'est-à-dire de nouveaux germes apparaissant au fur et à mesure au cours de processus d'électrodéposition.

Une fois les germes formés, une deuxième étape commence, c'est l'étape de la croissance qui peut avoir lieu sous deux formes : elle peut se faire sur la surface de substrat selon deux directions, dans ce cas on parlera de nucléation bidimensionnelle (2D) ou alors dans toutes les directions jusqu'au recouvrement des grains : c'est la nucléation tridimensionnelle (3D) (figure I.9) [6].

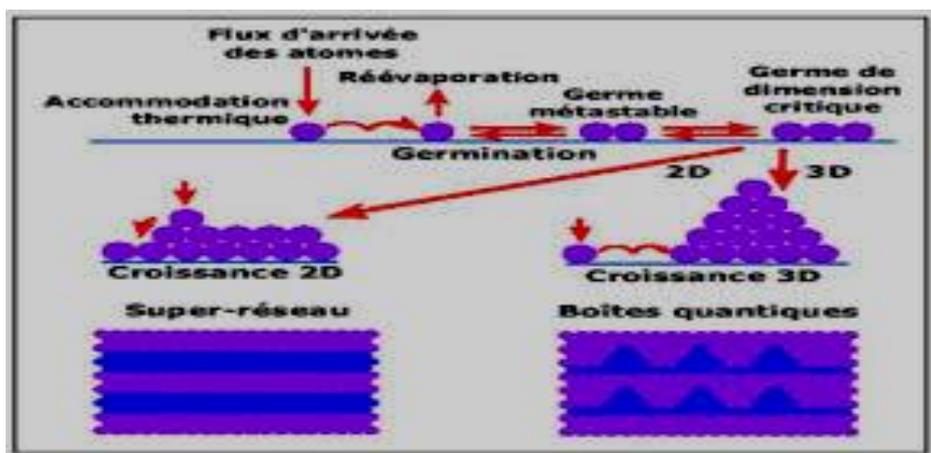


Figure I.9. Représentation schématique du mode de croissance d'une couche mince.

I.5. Techniques de dépôts des couches minces

Les couches minces d'oxydes cuivreux Cu_2O sont réalisés en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ces nanomatériaux.

Le dépôt de ces couches minces est un processus qui consiste en l'ajout d'une mince couche d'un matériau sur un autre sous-adjacent qui est le substrat. La technologie des couches minces est basée sur trois fondements : fabrications, caractérisations et applications [37].

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt.

Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite PVD (physical vapor deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique. Les méthodes chimiques incluent les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique dite CVD (chemical vapor deposition) et l'épitaxie à couche atomique (atomique layer epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs. Cependant, un nombre considérable de techniques de dépôt combine à la fois les procédés physiques et chimiques [38].

Dans le cadre de ce travail, nous intéresserons essentiellement à l'électrodéposition par voie électrochimiques et plus particulièrement à l'électrodéposition cathodique comme moyen de préparation de film de Cu_2O .

I.6. Electrodéposition

I.6.1. Définition

L'électrodéposition est une méthode relativement courante permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat.

Le montage d'électrodéposition (**figure I.10**), présente ces différents éléments tel que, pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer [39].

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre. L'électrolyte on le choisit selon le dépôt qu'on veut élaborer.

La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique.

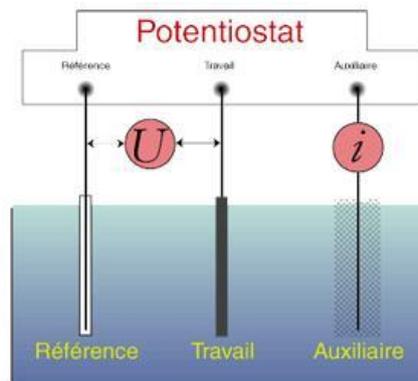


Figure I.10. Montage de l'électrodeposition.

I.6.2. Méthode de dépôt électrochimique

L'électrodeposition des métaux est la réduction métallique présente en solution, en vue de l'obtention des dépôts.

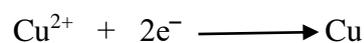
- **Principe**

L'électrodeposition, c'est l'application d'une couche sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodeposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baignent les ions métalliques M^{n+} de charge positive.

La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où 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 :



A titre d'exemple :



Lorsqu'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 va-

leur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F \quad (\text{I.7})$$

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

m : la masse (g).

I : l'intensité de courant (A).

M : la masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

t : temps (s).

n : nombre d'oxydation.

F : constante de faraday : $96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

I.6.3. Electrodéposition des oxydes

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



Avec :

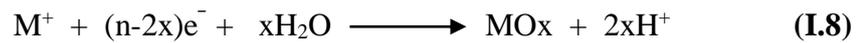
P(M) : précurseur du métal

P(O) : précurseur de l'oxygène

Ces dernières doivent être dissoutes dans une solution.

Le mécanisme d'électrodéposition 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, acide lactique, acétates....



En présence de l'espèce du métal dissoute dans la solution et par l'augmentation locale 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 [40].

I.6.4. Paramètres influençant sur le processus d'électrodéposition

Plusieurs paramètres influent sur les propriétés des couches élaborés par voie électrochimique, ces paramètres sont :

a. Température

L'augmentation de la température agit en abaissant particulièrement les surtensions et agissant directement sur la vitesse de formation des cristaux. Elle permet aussi la préparation des solutions plus concentrées en augmentant la solubilité des sels [41].

b. pH

Le pH exprime l'activité de la concentration des ions H⁺ en solution aqueuse il influe sensiblement sur l'aspect des dépôts. Le choix du pH se fait avec précision et pour s'attendre à des dépôts avec des propriétés physiques et mécaniques optimales [42], pour cela les solutions sont maintenues des pH constants par addition d'un sel tampon pour éviter les modifications de qualité du dépôt.

c. Etat de surface de substrat

Le traitement de surface à recouvrir est beaucoup important, il faut donc éviter toute interposition de substance étrangère, graisse, dépôt d'impuretés, salissure, oxydes... il est indispensable de choisir judicieusement les conditions opératoires, afin de favoriser au maximum le contact direct entre les atomes du réseau du substrat et ceux du métal à déposer.

d. Agitation

L'agitation du bain électrolytique comme facteur facilitant la diffusion des ions et s'oppose donc à l'épaississement de la couche de diffusion [43].

e. Temps d'électrolyse

Le temps d'électrolyse a une relation directe avec la qualité du dépôt, selon la loi de Faraday (I.7)

f. Tension ou intensité d'électrolyse

La densité du courant i ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) étant le rapport entre l'intensité du courant (A) et la surface de l'électrode immergée dans l'électrolyte en (cm^2). On appelle tension de décomposition de l'électrolyte la tension à laquelle on observe un courant appréciable. L'élévation de la tension, fait augmenter la densité du courant, par conséquent la vitesse de la réaction électrochimique augmente et favorise des dépôts fins. Voici quelques facteurs favorisant l'augmentation de la tension :

- Une forte intensité de courant
- Une faible concentration de l'espèce électro-active
- Une température peu élevée
- Une absence ou une agitation faible [44].

I.6.5. Avantages et inconvénients de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode physico-chimique très utilisée dans le domaine électrochimique, ses principaux avantages sont la possibilité de déposer à basse température

et de donner des couches plus homogènes. L'électrodéposition est l'une des méthodes simple et moins chers avec des résultats similaires à ceux élaborés par d'autres techniques. Les dépôts réalisés présentent un faible taux de porosité, des tailles de grains de 10 nm peuvent être obtenues en présence d'additifs. Cependant, elle peut être présentée d'inconvénients d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement sur le comportement physico-chimique du dépôt.

I.7. Applications de l'oxyde cuivreux Cu_2O

Les applications de l'oxyde cuivreux sont nombreuses liée directement à leurs propriétés. Elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en micro-électronique, industrie photovoltaïque, photo-catalyse, biotechnologie, capteurs de gaz, peinture, anticorrosion, nanotechnologie,... Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructurés représentent un secteur d'activité en constante d'évolution. Ils ont participés à la miniaturisations des systèmes dans lesquels ils sont intégrés.

Cet oxyde a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses applications possibles dans des divers domaines grâce à son inertie chimique et une excellente stabilité, son faible coût de production, de bonnes propriétés électriques, son indice de réfraction élevé et en raison d'avantages liées aux propriétés de surface. L'abondance naturelle de ses matériaux de bases permet de le produire en masse et son non toxicité est un facteur important en termes de développement durable. Les applications de Cu_2O son principalement la photovoltaïque [45] et l'électronique. La bande interdite de ce matériau favorise son utilisation dans les applications orientées vers la photoconduction, la photo-thermie et les photo-électrodes dans les cellules solaires [16].

I.8. Généralités sur l'élément à analyser (les nitrites)

Les nitrites constituent une des principales sources de pollution de notre environnement. Les nappes phréatiques, les stations d'épuration d'eau, les cours d'eau, sont aujourd'hui menacés par leurs taux très élevés. Cette pollution est souvent due au développement d'activités comme la pisciculture ou l'agriculture intensive. On peut également citer le domaine nucléaire, avec ses déchets toxiques très riches en nitrites. L'accumulation des nitrites dans les cours d'eau modifie considérablement leur environnement [46].

I.8.1. Définition des ions nitrites

Les ions nitrites 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 nitrates, dans d'autres conditions, notamment en milieu acide des ions nitrites (NO_2^-) sont naturellement formés à partir des ions nitrates, à leur tour les ions nitrites peuvent se combiner aux amines et amides pour former ce que l'on appelle des nitrosamines [43].

I.8.2. Composition et formule chimique

Les nitrites sont des composés inorganiques constitués d'un atome d'azote et de deux atomes d'oxygène. Sa formule chimique est NO_2^- (**figure I.11**), sa masse moléculaire est de $46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

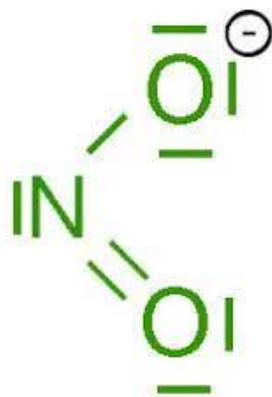


Figure I.11. Formule chimique de nitrite (NO_2^-).

I.8.3. Source et origine

Les ions nitrites sont des ions naturels présents partout dans l'environnement. Ils sont le produit d'oxydation de l'azote (qui présente 78% de l'atmosphère) par les microorganismes dans les plantes, le sol ou l'eau et dans une moindre mesure, par les décharges électriques comme la foudre. Les nitrites c'est la forme réduite des nitrates.

Les ions nitrites peuvent être considérés comme le produit intermédiaire de la transformation des ions ammoniums (NH_4) par des microorganismes autotrophes. Les nitrosomonas

sont responsables de l'étape d'oxydation de l'ion ammonium en nitrites (NO_2^-). L'étape suivante est sous la dépendance des *Nitrobacter* qui assurent l'oxydation des ions nitrites en nitrates (NO_3^-). Le processus biologique de la nitrification peut être dès lors schématisé par (figure I.12.).... [47].

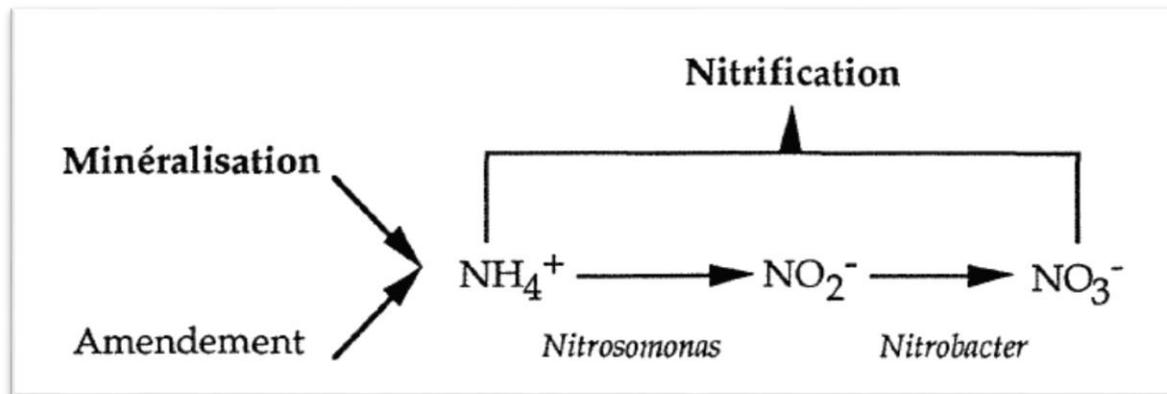


Figure I.12. Schéma de nitrification.

La vitesse de transformation des ions nitrites en nitrates est plus élevée que la conversion des ions ammoniums en des ions nitrites, ce qui explique que les ions nitrites s'accumulent rarement dans les sols.

Cependant, cette accumulation peut être observée dans certaines conditions d'environnement, en particuliers dans les sols.

I.8.4. Propriétés des ions nitrites (NO_2^-)

Les ions nitrites ont un comportement très différent des ions nitrates, en particulier, ils se lient aux métaux.

Les nitrites nuisent au système digestif humain et sont parfois la cause de cancer de l'estomac. Chez les nourrissons, ils entraînent une diminution du transport de l'oxygène par le sang provoquant une méthémoglobinémie, plus connue sous le nom de 'syndrome de bébé bleu' (réaction des nitrites avec le Fe(II) de l'hémoglobine formant la méthémoglobine, HbFe(II)) [48].

Les nitrites posent également un problème lors du traitement à haute température des déchets nucléaires. En effet leurs présences dans ces déchets, conduits à l'émission de gaz

toxiques (NO_x), leurs destructions apparaît donc comme nécessaire avant de procéder à toute forme de traitement [49, 50, 51].

I.8.5. Nitrites et oxydation électrochimique

Afin d'éliminer les nitrites présents dans l'eau, différents procédés peuvent être mis en œuvre, des procédés biologiques et procédés physico-chimiques. Mais il faut noter que tous ces procédés ils ne sont pas spécifiques et ils sont relativement coûteux.

Alternativement, l'oxydation électrochimique des nitrites offre la possibilité d'obtenir des résultats chimiques efficaces dans de nombreux domaines d'applications et à moindre coût.

L'oxydation électrochimique des nitrites se développe compte tenu des différents avantages quelle présente par rapport aux méthodes décrites précédemment :

- La sélectivité de la méthode : un contrôle est assuré par le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence.
- La pureté des produits obtenus, aucun autre composé n'étant ajouté au milieu.
- Le coût faible de l'électricité par rapport à certains produits chimiques.
- Un large domaine d'applications puisqu'elle pourrait être utilisée pour la dénitrification de l'eau potable par exemple.

Depuis l'émergence de l'emploi de l'électrochimie pour la dénitrification des eaux, plusieurs travaux de recherches ont conduits au développement de nouveaux matériaux d'électrodes capables de générer une activité électro-catalytique satisfaisante et une sélectivité élevée pour la production d'azote [52].

Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'oxydation électrochimique des nitrites sur l'oxyde de cuivre. L'oxyde de cuivre a été retenu par ses propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation des nitrites, mais également pour les avantages que le cuivre pourrait offrir dans le cadre d'une éventuelle application industrielle, parmi ces avantages :

- Le cuivre est un antibactérien naturel qui empêche la prolifération des bactéries dans les systèmes de destruction d'eau et les systèmes d'aération [53].
- Le cuivre et ses alliages possèdent une bonne résistance à la corrosion [53].

- Malgré une considérable hausses des cours du cuivre ces dernières années, le prix de ce dernier reste attractif comparé au platine ou encore au palladium [47].

Chapitre II :
Techniques et conditions
expérimentales

Ce deuxième chapitre représente un intermédiaire entre le premier chapitre et le chapitre suivant, tel qu'il a été créé en premier lieu pour servir de support expérimental à ce qui a été mentionné dans le premier chapitre. En deuxième lieu, pour être une introduction introductive pour le chapitre résultats. Il est destiné entièrement pour présenter les différentes techniques et conditions expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des couches minces d'oxyde cuivreux Cu_2O .

Nous commencerons par découvrir le montage global de l'électrodéposition électrochimique en mentionnant et en expliquant toutes les parties qu'il contient. Ensuite on passe à la description des conditions expérimentales respectées lors de l'élaboration de ce travail, avec les méthodes d'analyses appliquées pour suivre nos expériences, pour terminer on donne les principaux techniques de caractérisation adoptées pour analyser les couches minces de Cu_2O .

II.1. Montage et appareillage électrochimique

Comme toutes techniques d'analyses électrochimiques, l'électrodéposition requiert un dispositif expérimental bien précis et si possible optimisé pour réaliser des mesures fiables. Ce dispositif comprend deux parties qu'on peut diviser en une partie électronique et une partie chimique.

Dans le cadre de ce travail, l'ensemble de nos expériences sont effectuées à l'aide d'une chaîne électrochimique comprend comme partie électronique, un potentiostat / galvanostat qui sert à contrôler et imposer les variables électriques suivantes (potentiel, courant, régime électrique). Il comprend également une partie chimique en contact avec les espèces à transformer (cellule, électrode...) (**Figure II.1**).



Figure II.1. Montage global utilisé pour l'électrodéposition de Cu_2O .

Ce montage est composé essentiellement des parties suivantes :

II.1.1. Partie électronique

II.1.1.1. POTENSIOSTAT / GALVANOSTAT

Le dispositif de mesures électrochimiques est constitué d'un POTENSIOSTAT / GALVANOSTAT PGP 201 RADIOMETER. Ce dernier est piloté par un micro-ordinateur commandé par un logiciel dit Volta-master, qui permet de contrôler les données en fonction de la technique choisie (voltamétrie, chronoampérométrie...). Le dispositif offre la possibilité d'effectuer une lecture directe de la courbe de polarisation (I.E) où la tension mesurée est automatiquement débarrassée du terme de la chute ohmique provoquée par la résistance de l'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

II.1.2. Partie chimique

II.1.2.1. Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constitue une cellule chimique [54].

Dans le cadre de ce travail, l'électrodéposition de l'oxyde cuivreux Cu_2O est réalisée dans une cellule en verre pyrex à double parois entre lesquels est maintenue une circulation d'eau thermostatée, ceci nous permet de travailler à des températures contrôlées. La cellule

contient la solution dite électrolyte (la phase ionique) et un système à trois électrodes électrochimiques (la phase électroniques) constitué de : une électrode de travail (ET), une électrode de référence (ER) et une électrode auxiliaire (CE) (**Figure II.2**).

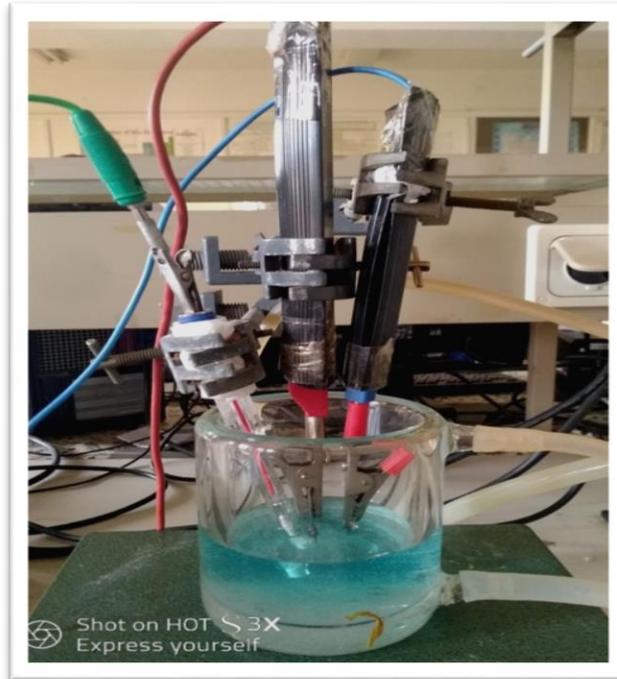


Figure II.2. Cellule électrochimique.

II.1.2.2. Électrodes

Durant notre étude électrochimique, nos expériences ont été réalisées on procède d'un dispositif à trois électrodes que l'électrochimie a défini comme ceci :

II.1.2.2.1. Électrode de travail

Ce type d'électrode est le siège d'une réaction d'oxydoréduction. En effet, lorsqu'il s'agit d'un processus d'électrodéposition de métaux, elle porte couramment le nom de la cathode. On l'appelle alors souvent électrode redox. Elle constitue le site d'échange entre les électrodes et les espèces électro-actives.

Les électrodes de travail courantes peuvent être constituées généralement de métaux allant de métaux inertes tels que le platine jusqu'à des métaux de transition tels que l'acier (le fer), le cuivre....

Pour notre travail, nos expériences ont été réalisées avec une électrode en lame d'acier inoxydable où le dépôt de Cu_2O dont on veut connaître les caractéristiques est effectué. (Figure II.3).



Figure II.3. Électrode de travail en lame d'acier.

II.1.2.2.2. Électrode de référence

L'électrode de référence en électrochimie représente une demi-cellule correspondant à un système électrochimique réversible et dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition en solutés de la solution dans laquelle elle est plongée, elle inclut une jonction ionique qui sert d'interface entre la solution de remplissage interne et la solution à analyser... [55].

L'électrode de référence que nous avons utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) ou plus précisément une électrode au calomel saturé en chlorure de potassium, elle est caractérisée par la chaîne électrochimique suivantes : $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) / \text{KCl} (\text{sat})$ son potentiel à 25°C est de $E = 0,241 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH)... [56] (Figure II.4).



Figure II.4. Électrode de référence au calomel saturé.

II.1.2.2.3. Électrode auxiliaire (contre électrode)

Une électrode auxiliaire en électrochimie est une électrode qui sert simplement à transporter le courant traversant la cellule électrochimique de telle façon à fournir un circuit électrique, son potentiel généralement n'est pas mesuré et ajusté de manière à équilibrer les réactions qui se produisent au sein de l'électrode de travail. Les électrodes auxiliaires sont souvent fabriquées à partir de métaux électro-chimiquement inertes tels que : l'or, le platine ou le carbone...

Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine qui assure le passage du courant entre l'électrode de travail (l'acier) et l'électrode de référence au calomel saturé (ECS) (**Figure II.5**).



Figure II.5. Électrode auxiliaire en platine.

II.1.3. Bain thermostaté

Nous avons utilisé un bain thermostaté qui chauffe de l'eau et fonction selon le principe d'un bain marie à la différence, le bain thermostaté nous permet de travailler à une température constante et contrôlée. Il est constitué d'un afficheur numérique qui indique la température fixée. Le bain thermostaté alimente notre cellule à l'aide des tuyaux qui permettent la circulation de l'eau chauffée et distribue la même température dans toute la cellule (**Figure II.6**).

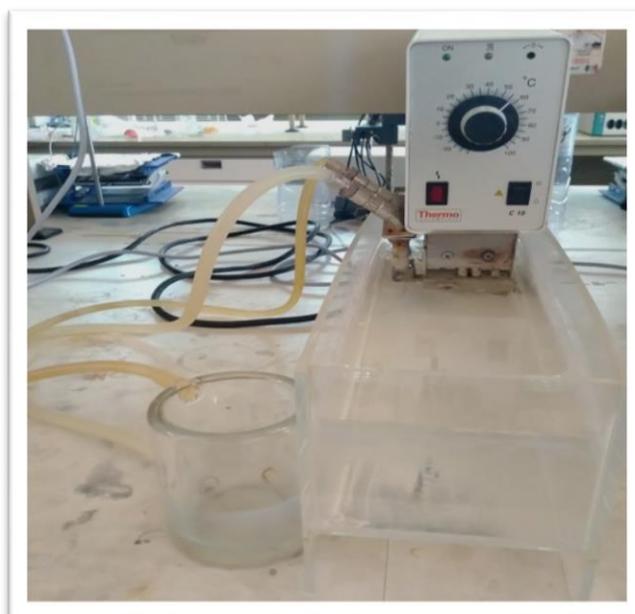


Figure II.6. Bain thermostaté.

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. Réactifs et solutés utilisés

Durant notre travail nous avons utilisés différentes solutions préparées à partir de produits pur.

II.2.1.1. Milieu de synthèse

Les deux produits essentiels utilisés pour préparer l'électrolyte de dépôt des couches minces de Cu_2O sont l'acétate de cuivre $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ et l'acétate de sodium $(\text{CH}_3\text{COONa})$ (**figure II.7**), leurs propriétés sont rassemblées dans les tableaux II.1 et II.2 [16].



Figure II.7.a. Acétate de cuivre.



Figure II.7.b. Acétate de sodium.

Tableau II.1. Propriétés de l'acétate de cuivre

Produit	Formule	Masse molaire	Masse volumique	Degré de pureté	Utilisation	Apparence
Acétate de cuivre	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CuO}_2$	199,65 g/mol	1,88 g/cm ³	99%	Fournisseur d'ion de Cu^{2+}	Bleu-vert

Tableau II.2. Propriétés de l'acétate de sodium

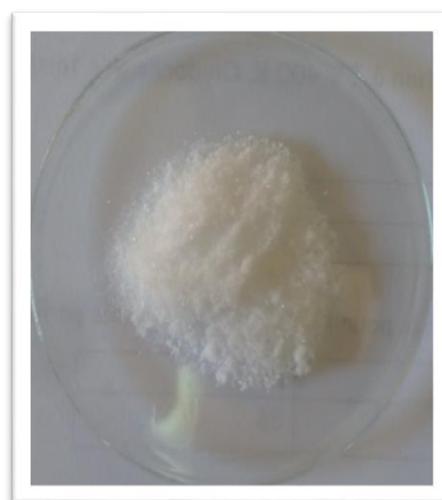
Produit	Formule	Masse molaire	Masse volumique	Degré de pureté	Utilisation	Apparence
Acétate de sodium	$C_2H_3NaO_2$	82,03 g/mol	1,53 g/cm ³	99%	Electrolyte support	Poudre cristalline blanche

II.2.1.2. Milieu de détection des ions nitrites

Les tests d'oxydation des ions nitrites sont effectués dans un milieu tampon, constitué essentiellement de l'hydrogénophosphate de di-potassium (K_2HPO_4) et de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) (**figure II.8**). Leurs propriétés sont indiquées dans les tableaux II.3 et II.4 : [16]



(a)



(b)

Figure II.8. Hydrogénophosphate de di-potassium(a),
Dihydrogénophosphate de potassium(b).

Tableau II.3. Les propriétés de l'hydrogénophosphate de d-potassium

Produit	Formule	Masse molaire	Masse volumique	Degré de pureté	Utilisation	Apparence
Hydrogénophosphate de d-potassium	K_2HPO_4	174,18 g/mol	2,44 g/cm ³	99%	Tampon	Poudre fine cristalline blanche

Tableau II.4. Les propriétés de dihydrogénophosphate de potassium

Produit	Forme	Masse molaire	Masse volumique	Degré de pureté	Utilisation	Apparence
Dihydrogénophosphate de potassium	KH_2PO_4	136,09 g/mol	2,34 g/cm ³	99%	Tampon	Poudre cristalline blanche

Pour la préparation de la solution nitrite à base de la solution tampon, on a utilisé le nitrite de potassium (**figure II.9**) Ces propriétés sont indiquées dans le tableau II.5 :



Figure II.9. Nitrites de potassium.

Tableau II.5. Propriétés de nitrite de potassium.

produit	Formule	Masse molaire	Masse volumique	Degré de pureté	Utilisation	Apparence
Nitrites de potassium	KNO ₂	85,11 g/mol	1,91 g/cm ³	99%	Fournisseur d'ions NO ₂ ⁻	Cristaux transparentes légèrement jaunâtre

II.2.1.3. Produit utilisé pour saturer l'électrode de référence

Pour saturer l'électrode de référence au calomel saturé (ECS), on a utilisé une solution de chlorure de potassium saturé (**figure II.10**). Ces propriétés sont présentées dans le tableau II.6 : [16]

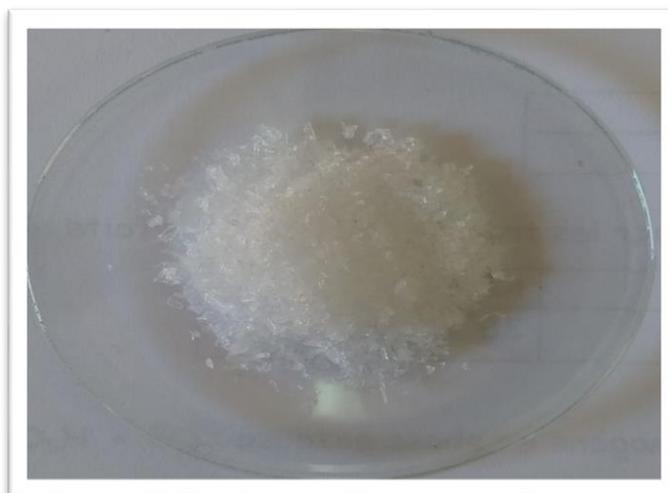


Figure II.10. Chlorure de potassium.

Tableau II.6. Propriétés de chlorure de potassium

Produit	Formule	Masse molaire	Masse volumique	Degré de pureté	Utilisation	Apparence
Chlorure de potassium	KCl	74,55 g/mol	1,98 g/cm ³	99%	Saturer l'électrode de référence	Cristal incolore à blanc

- ❖ Finalement, une solution d'acide chlorhydrique (HCl) est utilisée pour l'ajustement du pH de la solution de dépôt des couches minces d'oxyde cuivreux Cu₂O.

II.2.2. Préparation des solutions

Pour nos expériences, nous avons utilisé différentes solutions à divers utilisations, on peut les citer comme ceci :

II.2.2.1. Solution de base

La solution de l'électrodéposition des couches minces d'oxyde cuivreux (Cu₂O) est préparée à partir d'acétate de cuivre (CH₃COO)₂Cu de 0,01M et d'acétate de sodium (CH₃COONa) de 0,2M. Ensuite, elle est ajustée à un pH = 6 en ajoutant quelques gouttes de HCl (**figure II.11**).



Figure II.11. Electrolyte de dépôt de Cu₂O.

L'acétate de cuivre est utilisé en tant que producteur des ions de Cu^{2+} dans le milieu électrolytique, tandis que l'acétate de sodium est utilisé comme un catalyseur qui permet une croissance uniforme des couches minces de Cu_2O en libérant des ions lentement dans le milieu permettant la formation de complexe de cuivre.

II.2.2.2. Solutions des tests d'oxydations

II.2.2.2.1. Solution tampon

La solution tampon est la solution de base pour la préparation des nitrites tel qu'elle est préparée en pesant des quantités bien précises de KH_2PO_4 de 0,1M et K_2HPO_4 de 0,1M pour des volumes bien choisis respectivement (**figure II.12**).

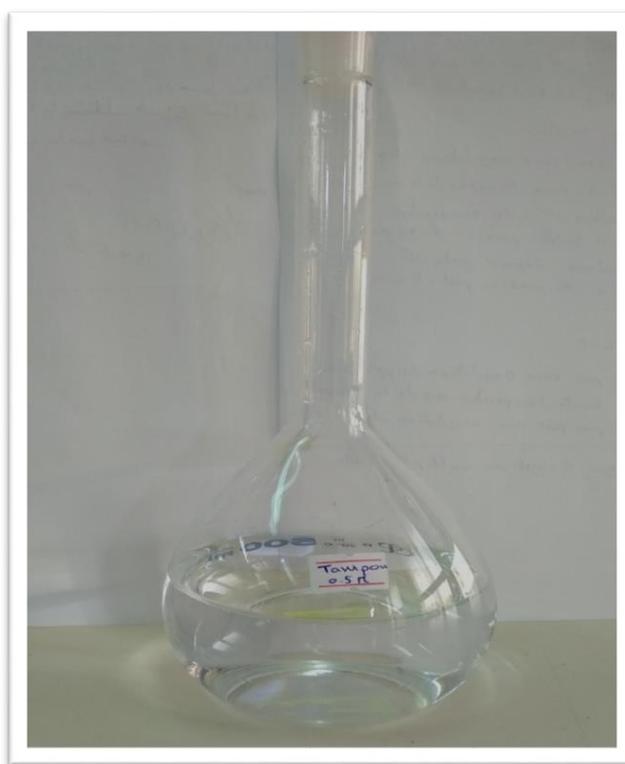


Figure II.12. Solution tampon 0,5M.

II.2.2.2.2. Solutions nitrites

Les tests d'oxydations des ions nitrites (NO_2^-) par l'oxyde cuivreux (Cu_2O) préparé par l'électrodéposition, sont effectués dans des solutions préparées à base d'une solution tampon phosphate de $\text{pH} = 7$.

II.2.3. Préparation des électrodes

II.2.3.1. Préparation de l'électrode de travail (le substrat)

Le substrat est le support permettant la teneur mécanique des différentes couches dont l'empilement ne dépasse pas quelques micromètres d'épaisseur. Il doit répondre à différentes critères chimiques et mécaniques, tels que la nature et la qualité de substrat influe de façon évidente très fortement sur la croissance épitaxiale des films. L'état de surface du substrat joue un rôle important dans le processus de dépôt. Si la surface est contaminée avec une fraction de monocouche d'atomes d'impureté, la mobilité de surface des atomes arrivants peut être effectuée dans une mesure où l'orientation du film a peu de rapport à celui de substrat.

Par conséquent, dans nos expériences et avant l'utilisation de l'électrode en acier, cette dernière est bien polie mécaniquement avec du papier abrasif de 600 à 1200, ensuite elle est nettoyée dans une solution de NaOH dilué, puis rincée avec de l'eau distillée avant chaque essai.

- La surface d'étude est limitée à 2 cm² sur l'électrode en acier.

II.2.3.1.1. Composition de l'acier

L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone. C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés de l'acier. La composition de l'acier étudié par FRX est donnée dans le tableau II.7 ci-dessous :

Tableau II.7. La composition de l'acier étudié par FRX

Eléments	C	Cr	Fe	Mo	Mn	Cu
Composition %	0.805	0.059	98.84	0.013	0.120	0.163

II.2.3.2. Préparation de l'électrode de référence

Avant chaque utilisation l'électrode de référence est saturée par le chlorure de potassium (KCl), ensuite elle est bien rincée avec de l'eau distillée.

II.2.3.3. Préparation de l'électrode auxiliaire

La plaque en platine est préparée en effectuant un polissage léger avec du papier abrasif à 1200 tout au long de la surface à immerger dans la solution.

II.2.4. Paramètres influençant sur la qualité de dépôt**II.2.4.1. Température**

La température est l'un des paramètres influençant sur la qualité de dépôt des couches minces de Cu_2O électro-déposé.

De plus que la température doit être contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté, cependant un thermomètre doit être utilisé pour s'assurer que la température est fixée à 55°C [16].

II.2.4.2. pH

Le pH de la solution électrolytique de dépôt de Cu_2O est un autre paramètre qui influe sur la qualité de dépôt, donc on doit s'assurer que le pH de la solution est ajusté à $\text{pH} = 6$ [16].

II.2.4.3. Eau distillée

La conductivité et la qualité de l'eau distillée utilisé joue un rôle très important lors de la préparation des solutions ou le nettoyage de nos matériaux.

II.3. Techniques d'analyses expérimentales utilisées

Il existe plusieurs techniques d'analyses électrochimiques permettent la connaissance des caractéristiques courant-potentiel d'une électrode solide en contact d'un électrolyte ionique.

Pour suivre le processus électrochimique du dépôt des couches minces d'oxyde cuivreux on a recours à deux méthodes qu'on cite : la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.

II.3.1. Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie (CA) est une technique de mesure électrochimique, fait partie des techniques transitoires apparentes à la voltampérométrie en régime de convection naturelle. Cette méthode consiste à fixer ou imposer une perturbation en potentiel pendant un temps (t) et à enregistrer le courant résultant en fonction de temps de dépôt, dans laquelle le

potentiel de l'électrode de travail est soudainement intensifié d'un potentiel initial à un potentiel final. Le courant résulte, provoquant d'un processus faradique et se produisant à l'électrode.... [57].

Il faut noter que par rapport à la voltamétrie cyclique, l'utilisation de la chronampérométrie présente un intérêt certain. En effet, dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle comme c'est notre cas (formation de dépôt métallique) cette technique permet de mettre en évidence les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline... [11].

Le schéma théorique (figure II.14) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

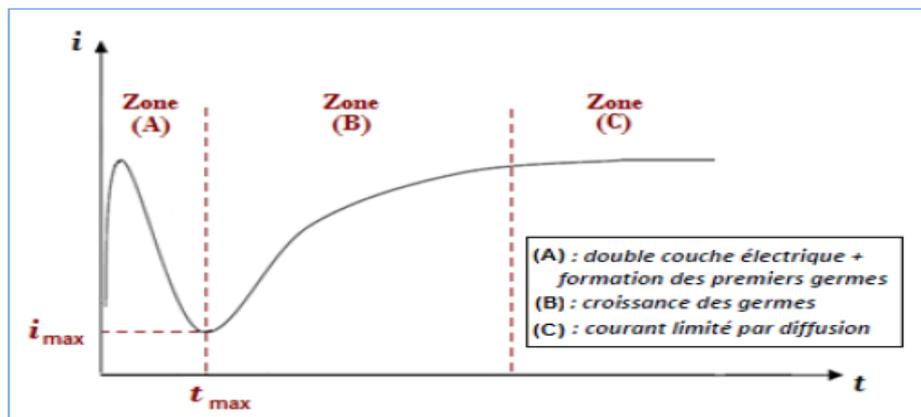


Figure II.13. L'allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps [11].

- ❖ Zone (A) : correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des germes.
- ❖ Zone (B) : le courant coït en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur i_{\max} au moment t_{\max} .
- ❖ Zone (C) : le courant est limité par la diffusion des espèces électro-actives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte.

II.3.2. Voltamétrie cyclique (VC)

La voltamétrie cyclique est l'une des techniques les plus largement utilisées en électrochimie pour l'étude de nouveaux système électrochimiques, basée sur la mesure du flux de courant résulte de la réduction ou l'oxydation des espèces présentes en solution sous

l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes. Elle apparaît utile dans le cas des réactions complexes [58].

L'analyse voltampérométrique consiste en balayage de potentiel $E(t)$ et le relevé de la réponse en courant.

❖ Principe

La technique voltamétrique enregistre le courant traversant l'électrode de travail en fonction du temps lors de l'application d'un balayage de potentiel, la variation de potentiel est une fonction linéaire du temps :

$$E(t) = E_{in} \pm Vt \quad (II.1)$$

Où E_{in} est le potentiel initial à ($t=0$), le signe (+) pour la direction anodique et le signe (-) pour la direction cathodique. Du moment où le potentiel varie aussi avec le temps, les résultats sont habituellement présentés comme i en fonction de E [59].

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) en fonction du potentiel (E). Le balayage est ensuite produit un pic peuvent réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage.

Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de l'interface de l'électrode.

Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction.

Par conséquent, l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenues lors de la réaction électrochimique. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont données dans la **figure II.15**.

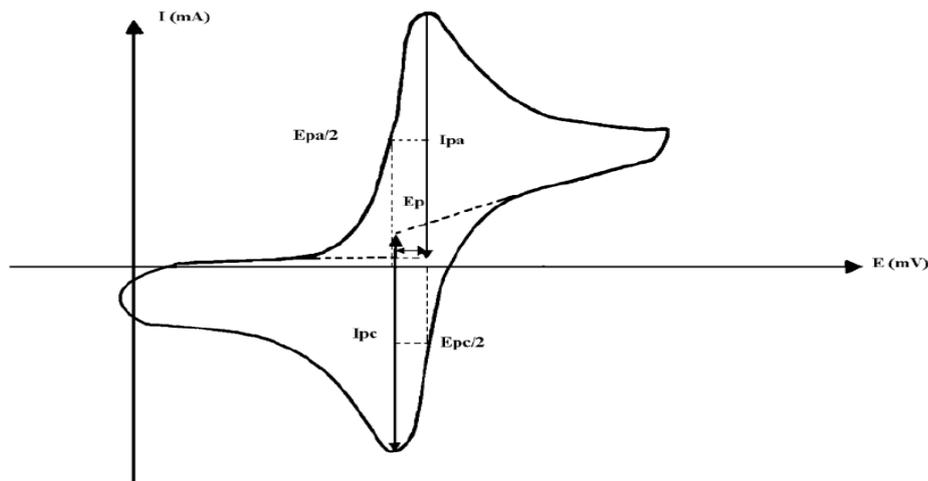


Figure II.14. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Les paramètres caractéristiques d'une expérience voltamétrique sont :

- La vitesse de balayage.
- Le potentiel E_0 de circuit ouvert ou d'équilibre de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte.
- Le potentiel E_2 , imposé par l'expérimentateur.
- Le potentiel E_3 , il peut être égal au potentiel d'abondant ou supérieur à celui-ci [6].

II.4. Techniques de caractérisations expérimentales

Il existe plusieurs techniques de caractérisations au service de l'électrochimie qui permettent l'identification de la structure et la morphologie de plusieurs matériaux.

Pour caractériser les dépôts des couches minces d'oxyde cuivreux Cu_2O réalisés durant notre travail on a opté pour la méthode de la diffraction des rayons X (DRX).

II.4.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive, la plus ancienne et la plus puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux tel que, les rayons X ont été découvertes par Wilhelm Conrad Röntgen en 1895 et on été nommé ainsi car leur nature est inconnu à l'époque. Contrairement au rayons lumineux (visible), ces rayons sont invisibles mais pouvant pénétrer la matière et l'objet opaque.

Cette technique a pour but d'obtenir des informations sur la structure cristallographique de dépôt obtenu. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde (Rayon X) étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des nanostructures. Elle permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline et de déterminer les contraintes résiduelles, la taille moyenne et l'orientation des cristallites.

❖ Principe

Le principe de la DRX s'appuie sur la loi de Bragg tel que, un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ , arrive sous incidence égale à l'angle de Bragg θ sur le matériau poly-cristallin.

Les rayons réfléchis sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractomètre enregistré.

Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance et les plans de réflexions, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de la diffraction (**figure II.15**) [60].

$$2 d \sin\theta = n\lambda \quad (II.2)$$

Où d est la distance inter-réticulaire séparant les plans cristallin, θ est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface, n est l'ordre de la diffraction et λ est la longueur d'onde du rayon X.

Ensuite, les rayons diffractés seront collectés à l'aide d'un détecteur en position symétrique à la source X par rapport à l'échantillon.

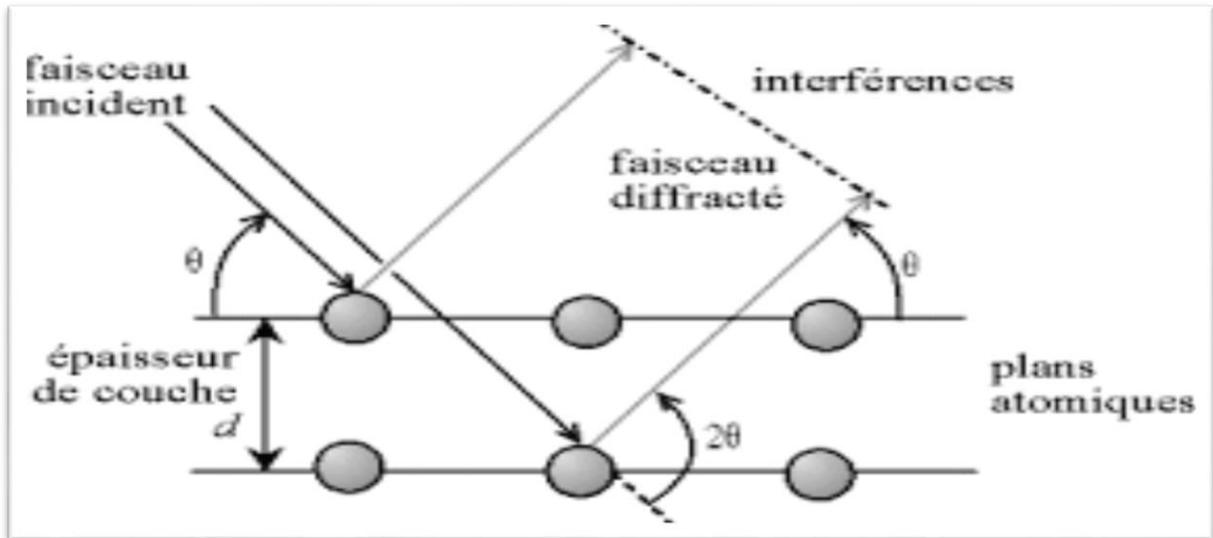


Figure II.15. Schéma du principe de la diffraction des rayons X.

Lorsque l'ensemble des rayons X monochromatique est dirigé sur un poly-cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les longueurs d'ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur.

La diffraction des rayons X est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques cristallines, la taille des cristallines, les taux de défauts structuraux, les micro-contraintes et la présence d'une texture.

Chapitre III :
Résultats et Discussions

Ce troisième chapitre est consacré à l'élaboration des couches minces d'oxyde cuivreux (Cu_2O) par la méthode d'électrodéposition. L'effet des conditions opératoires sur la nature des dépôts de Cu_2O dans un milieu acétate [61, 62], sur un substrat en acier est étudié et les dépôts obtenus sont systématiquement caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX). L'effet du temps de dépôt sur la structure et la morphologie du dépôt est étudié. Ces résultats constitueront la ligne de référence pour l'étude électrocatalytique de cet oxyde vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites.

III.1. Comportement électrochimique de l'électrode en acier dans le milieu acétate contenant des ions de cuivre

Dans le cas du bain utilisé pour préparer le film d'oxyde cuivreux, plusieurs réactions électrochimiques peuvent intervenir impliquant la réduction des différentes espèces de cuivre telles que Cu^+ , Cu^{2+} ...

Afin d'étudier la possibilité de l'électrodéposition de l'oxyde cuivreux à partir d'une solution de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ 0,01M et CH_3COONa 0,2M [16] dans un milieu aqueux sur l'acier, des courbes de polarisation ont été établies. Le balayage est réalisé dans une gamme de potentiel allant du potentiel d'abandon de l'électrode en acier vers -300 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 500 mV/min et la température à 55°C.

L'examen du voltampérogramme obtenu (figure III.1), montre au cours du balayage cathodique, l'apparition d'un pic à un potentiel autour de -100 mV/ECS, qui peut être attribué à la formation de Cu_2O selon la réaction (1) [61].



Un second pic est enregistré en environ de -180 mV/ECS, qui peut être attribué à la formation de Cu sur le substrat selon la réaction (2) [61].



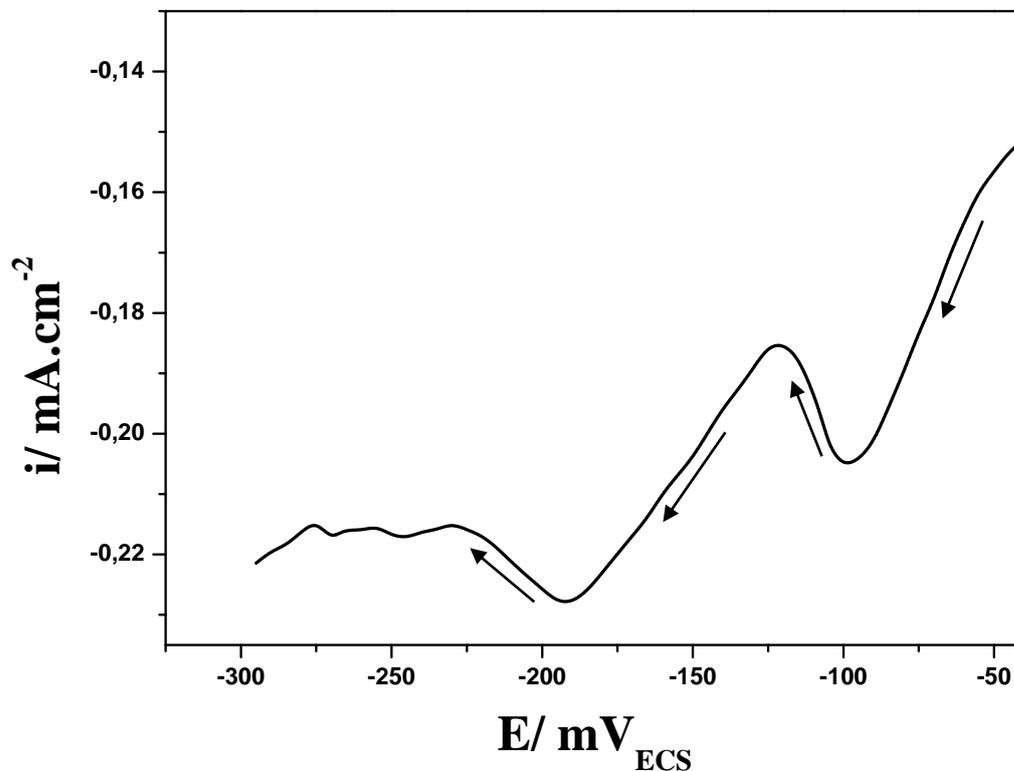


Figure III.1. Voltammogramme relative à l'électrodéposition des oxydes de cuivre en milieu $\text{CH}_3\text{COONa} = 0,2\text{M}$ et $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} = 0,01\text{M}$ sur l'acier, $\text{pH} = 6$, $T = 55^\circ\text{C}$, $V_b = 500 \text{ mV/min}$.

III.2. Elaboration et caractérisation des couches d'oxyde cuivreux sur un substrat en acier ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Acier}$)

En exploitant les résultats de la voltampérométrie (**figure III.1**) nous avons appliqué le potentiel de -100 mV/ECS qui correspond à la formation des couches minces de Cu_2O .

La réponse chronoampérométrique est représentée sur (**figure III.2**), qui correspond à l'électrodéposition de Cu_2O en milieu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ à $0,01\text{M}$ et CH_3COONa à $0,2\text{M}$ pendant un temps de 9 min et à la température 55°C .

L'allure de la courbe montre que le dépôt du film Cu_2O se fait en deux étapes.

Au début, la densité de courant diminue brutalement pour atteindre une valeur limite de $-0,1 \text{ mA/cm}^2$, qui correspond au stade germination. Dans la seconde étape le courant varie

très peu ceci est due au recouvrement progressif du substrat en acier par le Cu_2O . On peut conclure qu'au fur à mesure que le temps passe, l'électrode en acier se recouvre entièrement avec Cu_2O , et c'est alors ce dernier que rentre au contact avec l'électrolyte. Les films de Cu_2O Obtenus sont uniformes et adhérents.

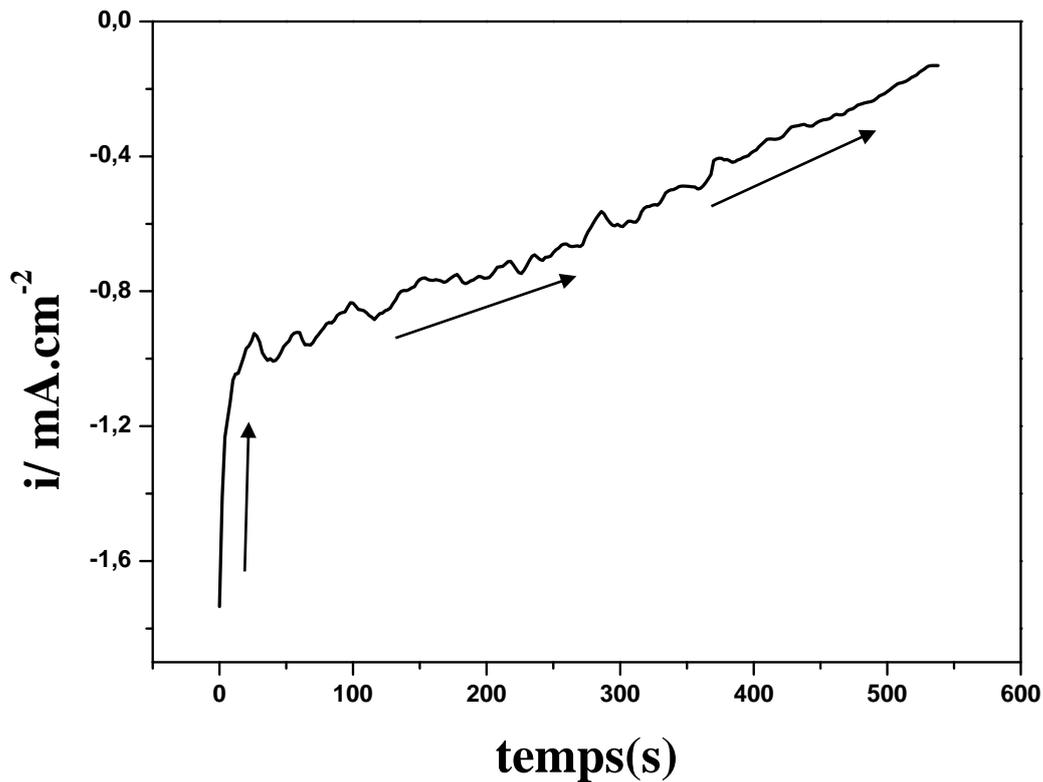


Figure III.2. Chronampérogramme d'un dépôt de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Acier}$ déposé en milieu $\text{CH}_3\text{COONa} = 0,2\text{M}$ et $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} = 0,01\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $t_{\text{dépôt}} = 9 \text{ min}$
 $T = 55^\circ\text{C}$, $E_d = -100 \text{ mV/ECS}$.

III.2.1. Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre obtenus sur l'acier par la diffraction des rayons X (DRX)

La **figure III.3** présente les résultats d'analyse par DRX des films d'oxyde cuivreux ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Acier}$) déposés par chronampérométrie en milieu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ à $0,01\text{M}$ et CH_3COONa à $0,2\text{M}$ à différents temps.

A titre de comparaison le spectre relatif au substrat en acier (en absence d'oxyde) est présenté sur la même (figure III.3) (spectre(a)).

Les résultats montrent la présence de quatre pics pour tous les temps (5min, 7min, 9min, 10min), correspondant aux angles de diffractions 2θ de valeurs ($36,450^\circ$, $42,334^\circ$, $61,400^\circ$, et $73,597^\circ$) correspondant aux indices de Miller (111), (200), (220) et (311) caractéristique du film d'oxyde cuivreux Cu_2O [63]. La présence de plusieurs pics dans les diffractogrammes DRX révèle que les films sont polycristallins.

Nous constatons également que l'intensité du pic correspondant à la raie $2\theta = 36,45^\circ$, correspondant à l'indice de Miller (111) est plus fort que celui des plans réticulaires (200), (220) et (311) ce qui indique que le Cu_2O a une orientation préférentielle selon l'axe c et croit verticalement sur le substrat en acier, signe d'une bonne cristallinité des nanostructures de Cu_2O . Néanmoins, nous avons remarqué que le dépôt obtenu pendant un temps d'électrodéposition de 9 min est plus dense, uniforme et homogène recouvrant la totalité de la surface du substrat.

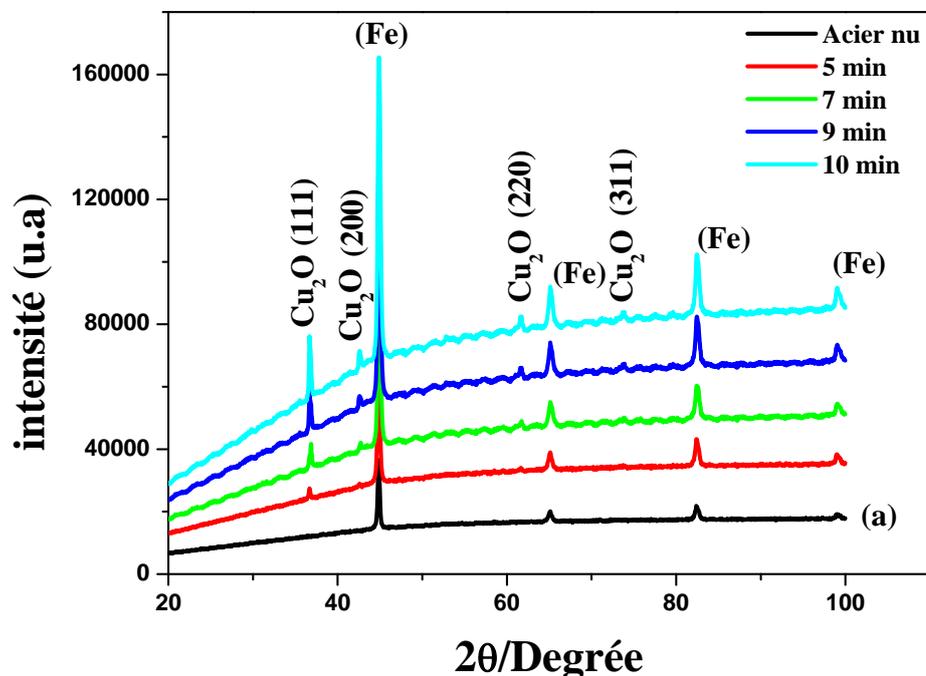


Figure III.3. Diffractogrammes des rayons X des dépôts $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Acier}$ élaborés en milieu Acétate à $E_d = -100 \text{ mV/ECS}$, $T = 55^\circ\text{C}$, à différents temps d'électrodéposition.

III.3. Comportement électrocatalytique de l'oxyde cuivreux Cu₂O/Acier vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites (NO₂⁻)**III.3.1. Généralité sur l'électrocatalyse**

L'électrocatalyse est caractérisée par l'abaissement de l'énergie d'activation des réactions électrochimiques par les propriétés du matériau d'électrode ou de sa surface. On attend donc d'un électrocatalyseur une augmentation de la densité de courant pour une surtension donnée et une sélectivité pour la réaction considérée. Les métaux et en particulier les métaux nobles (mais aussi d'autres métaux comme les métaux de transition) sont depuis longtemps connus pour leurs propriétés électrocatalytiques. Il est apparu qu'une partie des propriétés prêtées aux métaux était en réalité due à la couche d'oxyde qui le couvre. Ceci a donné un grand essor aux recherches sur l'électrocatalyse sur les oxydes métalliques [64]. En changeant la composition, on peut faire varier les propriétés comme la conductivité, la surface spécifique ce qui engendre des effets sur l'activité catalytique.

III.3.2. Etude bibliographique sur l'activité électrocatalytique des ions nitrites

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 spectrophotométrie [65, 66], la chromatographie [67] et les méthodes électrochimiques [68, 69].

Des électrodes de platine modifiées avec une membrane en acétate de cellulose ou avec un film de poly(1,8-diaminonaphtalène) ont été assemblées et utilisées pour la détection ampérométrique rapide des nitrites et des nitrates dans l'eau. Contrairement à la méthode colorimétrique standard, qui est basée sur des réactifs cancérigènes, la détection ampérométrique des nitrites et des nitrates est très simple et rapide et ne nécessite aucun réactif pour les détectés.

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés au comportement électrocatalytique de l'oxyde cuivreux (Cu₂O), élaborés lors de notre étude dans un milieu acétate, sur un support en acier, vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites NO₂⁻.

III.4. Comportement électrocatalytique de l'électrode en acier recouverte de Cu₂O vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites

Les films de Cu₂O élaborés sur l'acier dans un milieu de CH₃COONa à 0,2M et (CH₃COO)₂Cu à 0,01M par mode chronoampérométrie pour un potentiel de dépôt de -100 mV/ECS et à 55°C pendant 9 min ont été testés vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites pour évaluer leur activité électrocatalytique.

La **figure III.4 (courbes a et d)** présente les courbes de voltampérométrie cycliques enregistrées sur l'électrode de Cu₂O/Acier dans le milieu tampon respectivement en absence et en présence des ions nitrites.

Les résultats obtenus en présence des nitrites montrent que l'électrode Cu₂O/Acier présente un large pic d'oxydation à un potentiel aux environs de 400 mV/ECS (**figure III.3.d**) qui correspond à l'oxydation irréversible des nitrites. En effet, le courant d'oxydation commence à augmenter rapidement à un potentiel de 300 mV/ECS et atteint son maximum au potentiel de 400 mV/ECS.

En absence des nitrites (**figure III.4.a**), aucun courant d'oxydation n'est observé, ce qui confirme que le courant observé sur la (**figure III.4.d**) est dû exclusivement à l'oxydation des nitrites.

Pour déterminer le rôle du substrat dans l'oxydation des ions nitrites, **la figure III.4 (courbes b et c)** présente l'électrode de l'acier seul, respectivement en absence et en présence des ions nitrites. Les résultats obtenus montrent qu'aucun pic n'est observé dans la gamme de potentiels considérée, signe que l'acier seul ne présente aucune activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation des nitrites.

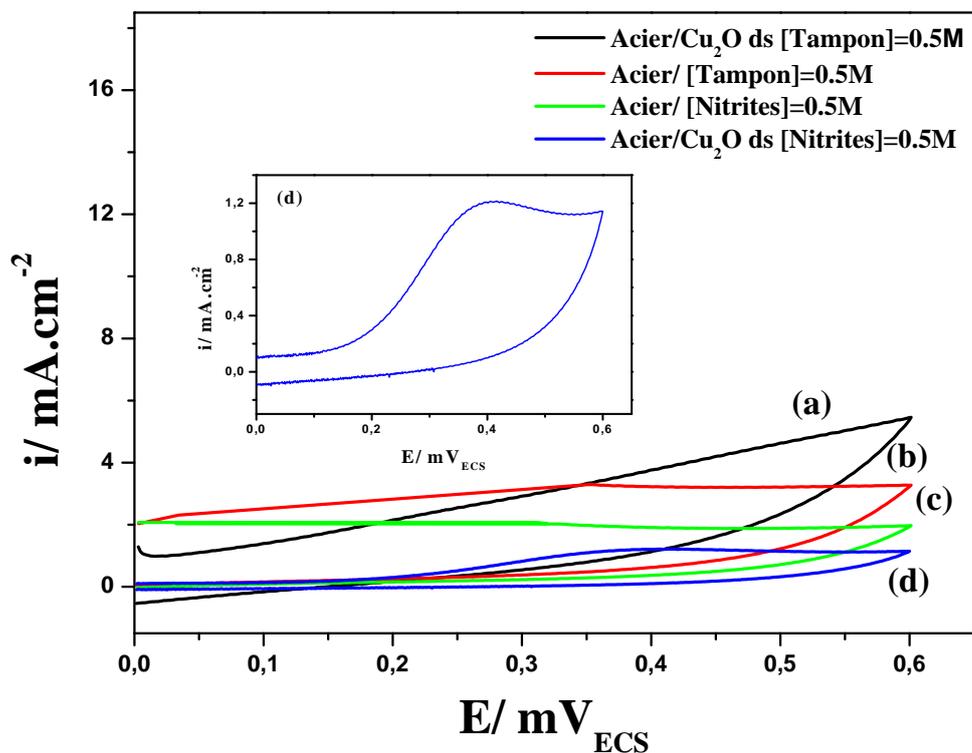


Figure III.4. Comportement électrocatalytique de l'acier seul et de l'acier/Cu₂O élaboré dans un milieu acétate, dans une solution tampon 0,5M : en absence et en présence des ions nitrites à 0,5M, $V_b = 500$ mV/min.

III.5. Influence du temps de dépôt

Lors de l'élaboration d'oxyde cuivreux (Cu₂O), les résultats ont montré que le temps d'électrodéposition a un rôle important dans la morphologie des films Cu₂O obtenus.

De ce fait, nous avons suivi l'effet électrocatalytique des dépôts de Cu₂O élaborés à différents temps d'électrodéposition et à 55°C sur la réponse électrocatalytique de l'oxydation des ions nitrites.

La **figure III.5** présente les voltampérométries obtenus de l'oxydation des ions nitrites à 0,5M, sur le film de Cu₂O/Acier obtenu à différents temps de dépôt et à 55°C.

Les résultats montrent que le courant d'oxydation augmente remarquablement lorsque le temps de dépôt s'étend de 3 minutes à 9 minutes. Cependant, pour des temps plus longs d'électrodéposition 10 min, le courant de pic d'oxydation des ions nitrites diminue (**figure III.5.a**). Cela est due au fait qu'à ce temps-là, les cristaux du film d'oxydes de cuivre déposé sur l'électrode en acier sont plus petits ce qui engendre l'augmentation de la surface de réaction. Avec l'augmentation du temps de dépôt, la taille des particules et la structure des dépôts des oxydes de cuivre change. Par conséquent, le temps d'électrodéposition de 9 min est pris comme temps optimal pour la suite de notre travail.

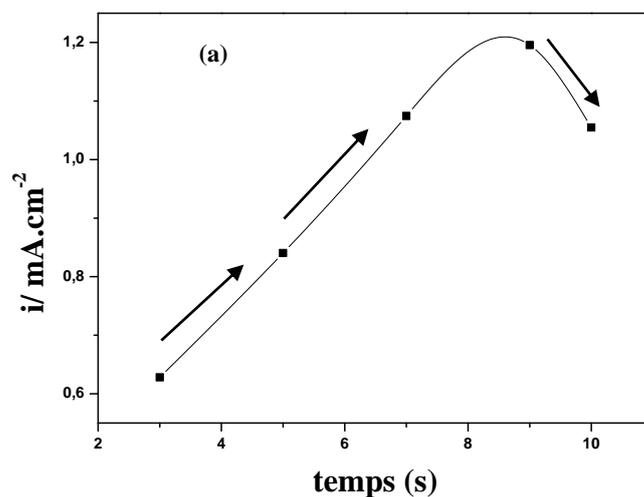
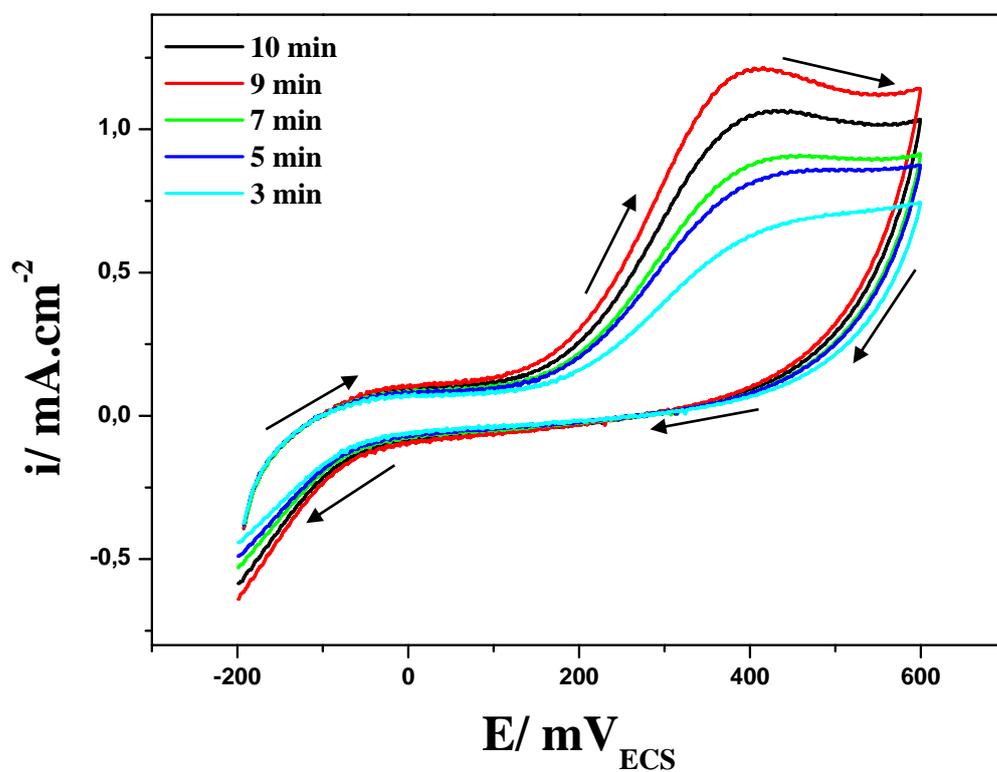


Figure II.5. Voltampérogrammes de l'oxydation des ions nitrites à 0,5M, sur le film de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Acier}$, élaboré en milieu acétate, à différents temps de dépôts et à 55°C , $V_b = 500 \text{ mV/min}$.

(a). Variation du courant du pic d'oxydation des ions nitrites en fonction du temps de dépôt.

III.6. Etude cinétique de l'activité électrocatalytique des couches Cu₂O/Acier vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites**III.6.1. 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 acier dans un milieu acétate pendant 9 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.6**).

Les résultats montrent que les courants d'oxydation anodiques croît dans les sens de l'augmentation de la concentration en nitrites dans l'intervalle 0,1M 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/Acier (**figure III.6.a**). Le tracé des courants des pics d'oxydation en fonction de la concentration est représenté sur la (**figure III.6.a**). Nous observons que le courant catalytique varié linéairement avec les concentrations en ions nitrites avec un coefficient de corrélation de 0,99986.

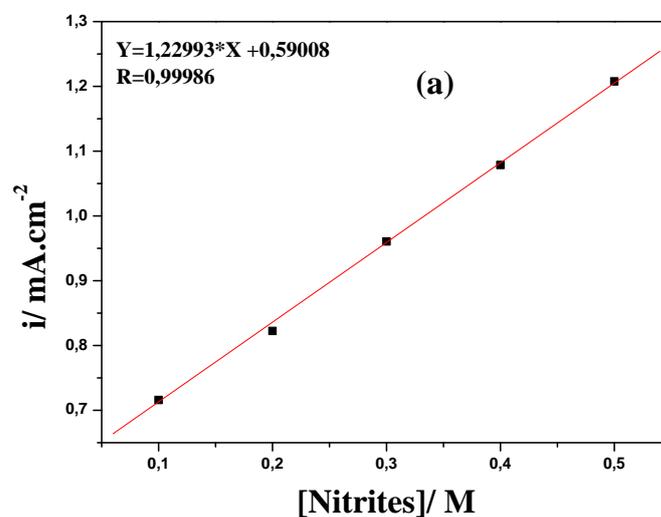
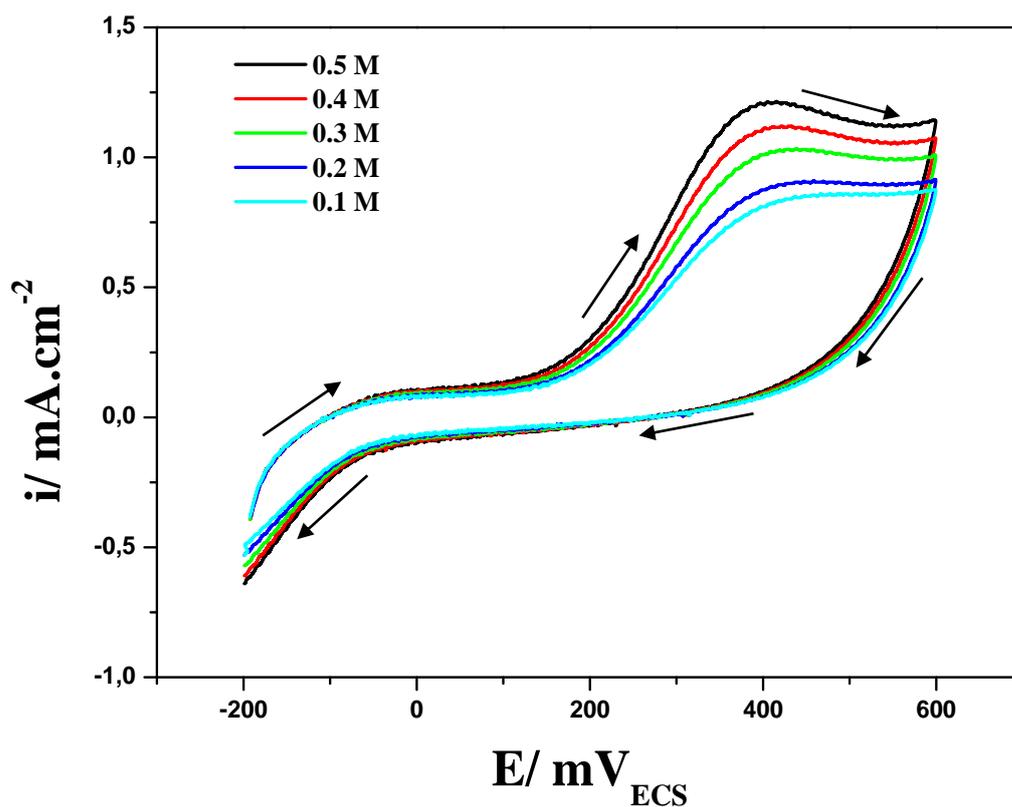


Figure II.6. Voltampérométrie de l'oxydation des ions nitrites à différentes concentrations sur Cu_2O /Acier élaboré en milieu acétate, $t_{\text{dépôt}} = 9 \text{ min}$, $T = 55^\circ\text{C}$, $E_d = -100 \text{ mV/ECS}$, $V_b = 500 \text{ mV/min}$.

a. Variation du courant du pic d'oxydation des ions nitrites en fonction de ses concentrations.

III.6.2. Etude par chronampérométrie des ions nitrites

Afin d'obtenir plus d'informations sur le processus électrocatalytique, la méthode chronoampérométrique est employée. Les chronampérogrammes obtenus sont illustrés sur la (**figures III.7**). Elle représente l'évolution du courant en fonction du temps, à une tension imposée de 400 mV/ECS correspondante au potentiel moyen optimal d'oxydation des ions nitrites sur l'électrode en acier modifiée et à différentes concentrations en ces ions. L'allure des courbes est caractérisée par une chute de courant pour des temps courts, due à la charge de la double couche qui peut être accompagnée par l'adsorption des ions nitrites à l'interface, puis on enregistre des paliers correspondants à l'oxydation de l'espèce à la surface de l'électrode.

Nous remarquons, que la densité du courant enregistrée augmente avec l'augmentation de la concentration en ions nitrites. 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 Cottrel [70] (**équation III.1**). Le tracé $i = f(t^{-1/2})$ (**figure III.7.a**) pour la partie décroissante de la courbe $i = f(t)$ à différentes concentrations en ions nitrites donne des droites linéaires.

$$i(t) = n F C D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad (\text{III.3})$$

$i(t)$: densité de courant (A/cm^2)

n : Nombre d'électrons d'échange.

D : Constante de diffusion (cm^2/s)

C : Concentration (mol/cm^3)

F : Constante de Faraday (C)

t : temps (s)

A partir de cette équation, une concentration de 0,5M en ion nitrites et à partir de la pente de la droite, la valeur du coefficient de diffusion D est estimé de l'ordre de $D = 4,31 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les résultats trouvés suggèrent que l'oxydation des ions nitrites est contrôlée par le processus de diffusion.

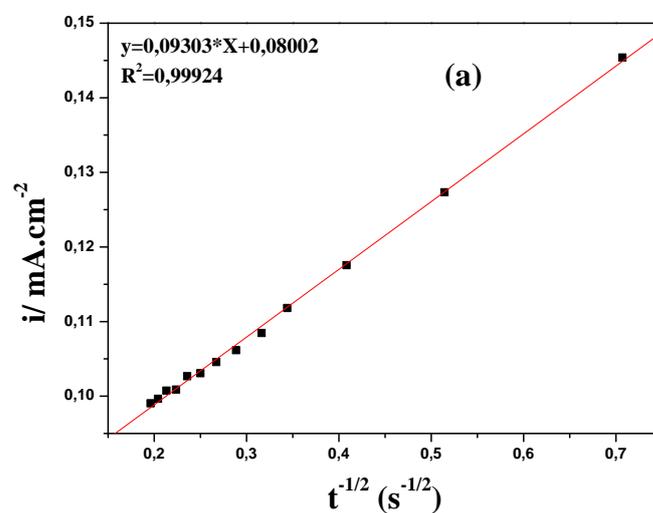
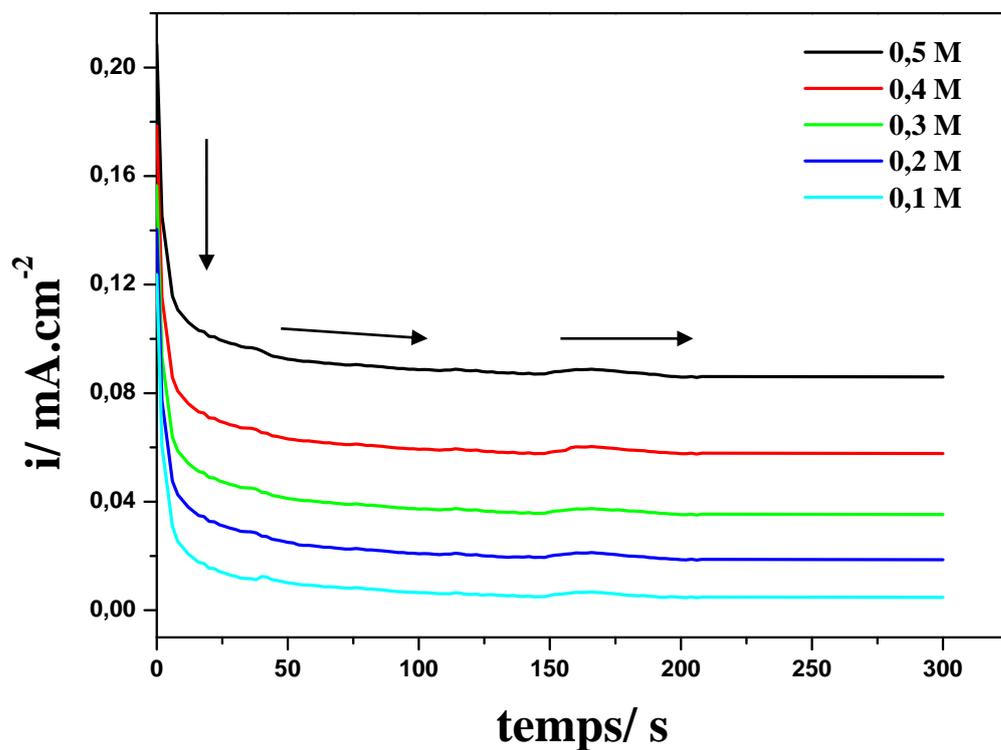


Figure II.7. Chronampérommes de l'oxydation des ions nitrites à différentes concentrations sur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Acier}$ élaboré en milieu acétate, $t_{\text{dépôt}} = 9 \text{ min}$, $T = 55^\circ\text{C}$.

a. Courbe de Cottrell tracée à partir de chronampéromme de l'oxydation des ions nitrites à 0,5M.

III.6.3. Effet de la vitesse de balayage sur l'oxydation des ions nitrites

L'influence de la vitesse de balayage en potentiels sur l'intensité d'oxydation apporte des informations sur les phénomènes, impliqués, lors de la réaction à l'électrode. La (**figure III.8**) montre les voltampérogrammes cycliques obtenus avec l'électrode modifiée Cu₂O/Acier

Dans une solution de tampon phosphate 0,5M de pH = 7 contenant des ions nitrites à 0,5M pour des vitesses de balayage des potentiels comprises entre 20 et 200 mV.s⁻¹.

Comme le montre la (**figure III.8.a**), l'augmentation de la vitesse de balayage provoque une augmentation du courant anodique et un déplacement positif du potentiel d'oxydation des ions électrochimiques irréversibles, contrôlées par la diffusion [71].

Ce résultat nous amène à déterminer l'étape limitante de la cinétique de la réaction entre les sites redox Cu₂O/Acier et les ions nitrites

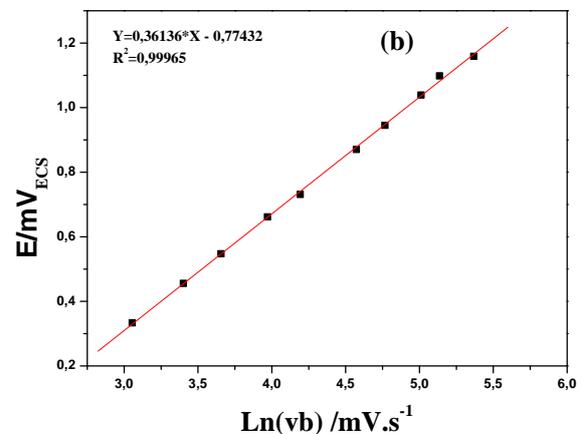
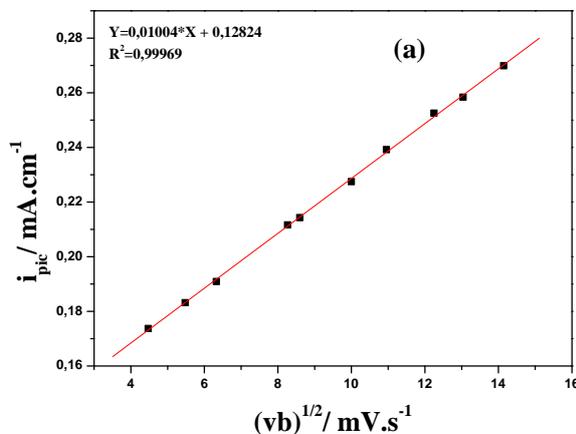
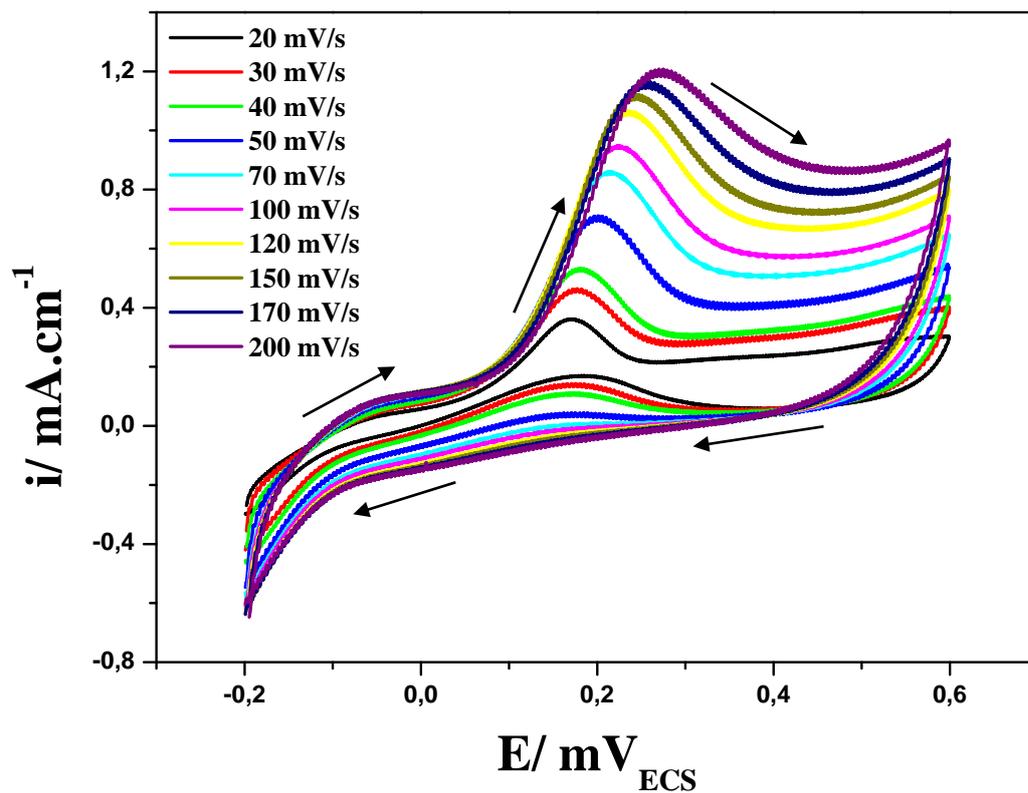


Figure III.8. Voltampérommes de l'oxydation des ions nitrites à 0,5M, sur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Acier}$ élaboré en milieu acétate, $t_{\text{dépôt}} = 9 \text{ min}$, $T = 55^\circ\text{C}$, $E_d = -100 \text{ mV/ECS}$ à différentes vitesses de balayage.

a. Variation du courant du pic d'oxydation des ions nitrites en fonctions de la racine carrée de la vitesse de balayage.

b. Variation du potentiel du pic d'oxydation des ions nitrites en fonction du Logarithme de la vitesse de balayage.

En effet le tracé du courant des nitrites en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (**figure III.8**) exhibe une droite linéaire ce qui suggère que la cinétique du processus est contrôlée par la diffusion [71].

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel «b» est évalué en utilisant l'équation **III.4** valable pour des processus contrôlés par la diffusion.

$$E_p = b/2 \ln V_b + \text{constante} \quad \text{(III.4)}$$

Où b : pente Tafel avec $b = 2,303RT/\alpha.n.F$

V : vitesse de balayage (mV/s).

Le tracé $E_p = f(\ln V)$ (**figure III.8.b**) est une droite de la forme $Y = 0,36136.X - 0,77432$,

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

D'après l'équation (III.4) :

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'électrode α est compris entre 0,25 et 0,75 [71].

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre, des couches minces d'oxyde cuivreux (Cu_2O) ont été synthétisées électrochimiquement par la méthode d'électrodéposition sur un substrat en acier. L'étude expérimental et la caractérisation chimique de ces couches de Cu_2O a fait appel à l'application dans un premier lieu, de deux techniques de bases en électrochimie, consiste en méthodes stationnaires telles que (la voltamétrie cyclique et la chronampérométrie). Dans un deuxième lieu, la caractérisation de ces dernières par la diffraction des rayons X (DRX).

L'influence de certains paramètres et certaines conditions opératoires sur la nature des dépôts de Cu_2O a été largement étudiée et développée dans le but d'améliorer la qualité du dépôt d'oxyde cuivreux obtenu.

L'ensemble des résultats obtenus constitue une contribution intéressante à l'optimisation des nanostructures de Cu_2O , et pouvant constituer une ligne de référence pour l'étude électrocatalytique de cet oxyde vis-à-vis l'oxydation des ions nitrites, tel que :

- L'exploitation des résultats de la voltampérométrie et la chronampérométrie montre que :
 - Au cours d'un balayage cathodique réalisé dans une gamme de potentiel allant du potentiel d'abandon de l'électrode en acier vers -300 mV/ECS, l'électrodéposition de Cu_2O se fait à un potentiel de -100 mV/ECS.
 - La réponse chronampérométrique optimale correspond à l'électrodéposition de Cu_2O en milieu acétate d'un pH = 6, se fait pendant un temps de 9 min et à une température de 55°C .
 - La caractérisation des dépôts d'oxyde cuivreux Cu_2O par la diffraction des rayons X (DRX) révèle que :
 - Les films de Cu_2O sont polycristallins.
 - Le dépôt obtenu pendant un temps d'électrodéposition de 9 min est plus dense, uniforme et homogène recouvrant la totalité de la surface du substrat.
 - L'étude des propriétés électrocatalytiques des dépôts d'oxyde cuivreux (Cu_2O) et la discussion des résultats obtenus sur le comportement de l'électrode en acier recouverte de Cu_2O vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites montre que :
 - Le Cu_2O présente un large pic d'oxydation à un potentiel aux environs de 400 mV/ECS correspond à l'oxydation des nitrites, ce qui implique que les nanostructures d'oxyde cuivreux présentes une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation des nitrites.
 - Le temps d'électrodéposition a un rôle important dans la morphologie des films de Cu_2O .

Finalement, une étude par chronampérométrie des ions nitrites et l'influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation des ions nitrites est effectuées dans le but d'obtenir plus d'information sur le processus électrocatalytique et sur la méthode d'électrodéposition cathodique des nanostructures d'oxyde cuivreux, ainsi pour apporter des informations sur les

phénomènes impliquées lors de la réaction chimique d'oxydation produisant à l'électrode Cu₂O/Acier.

Ces résultats démontrent l'intérêt et les performances de ces électrodes de couches minces d'oxyde cuivreux (Cu₂O)/Acier obtenus par électrodéposition électrochimique vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites (NO₂⁻). Ces résultats peuvent être considérés comme un nouveau départ pour approfondir l'étude et la recherche sur le comportement et les propriétés électrolytiques de l'électrode Cu₂O/Acier dans un milieu qui contient d'ions nitrites.

Conclusion générale

Conclusion générale

Aujourd'hui, l'électrochimie des nanosciences représente un axe de recherche en plein essor, tel que, l'édification de toute cette discipline, c'est son originalité qui est un acte fondamental simple.

Le challenge actuel auquel s'intéressent divers communautés scientifiques, tant sur le plan théorique qu'expérimental est de montrer que l'électrochimie à travers de ces différentes facettes est un outil majeur dans les nanosciences. Elle intervient à plusieurs niveaux, pour modifier, façonner, caractériser et étudier des nanostructures et nano-objets. En retour, les nanosciences se caractérisent par un ordre de grandeur spatiale et par l'existence de propriétés originales de la matière à cette échelle telle que leur intérêt réside évidemment dans la faible taille des nanoparticules de quelque nanomètre où les recherches dans ce domaine forcent leurs objets vers cette taille.

Les nanomatériaux, ils peuvent ainsi sous certaines conditions développer une importante surface de contact avec l'électrolyte, tel que du fait de cette surface importante, les nanomatériaux sont très prometteurs dans le domaine de la catalyse. La quête de nouvelles propriétés ne s'arrête pas aux nanoparticules, mais nous allons aujourd'hui vers l'émergence d'une grande variété de ces nanostructures avec des données de haute qualité comme les nanostructures de semi-conducteur d'oxydes métalliques dont les propriétés des constituants peuvent être habilement mêlées.

Les semi-conducteurs d'oxydes métalliques connaissent un intérêt grandissant dans vaste domaines technologiques, particulièrement celui des nanotechnologies, ils reçoivent beaucoup d'attention du fait de leurs applications diverses grâce à l'existence de leur double propriétés, conductivité électrique et transparence dans le visible.

Après ce tour d'horizon des caractéristiques générales et principales de l'électrochimie des nanosciences et pour enfoncer le clou, il nous suffirait de rappeler que les objectifs principales de ce travail étaient :

- D'abord, la préparation des couches minces d'oxyde cuivreux Cu_2O par l'électrodéposition électrochimique dans des conditions optimales sur un substrat en acier. Ensuite, l'étude des propriétés et des performances électro-catalytiques de ces nanomatériaux vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites (NO_2^-) tel que :

La réalisation de ce travail expérimental a fait appel à deux méthodes électrochimiques stationnaires (voltamétrie cyclique, chronampérométrie) et cela dans le but de suivre le processus d'électrodéposition et la cinétique de la réaction déroulante à la surface de l'électrode Cu₂O/Acier dans un premier temps, la caractérisation de l'interface électrode/solution dans un deuxième temps.

Les résultats obtenus ont montré que :

- Le dépôt des couches minces de Cu₂O/Acier s'effectue à un potentiel de -100 mV/ECS.
- Le temps optimal de dépôt des couches minces de Cu₂O/Acier est de 9 min.
- La structure des couches minces de Cu₂O/Acier caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) est polycristalline.
- Le dépôt des couches minces de Cu₂O/Acier est adhérent, plus dense et uniforme à température = 55°C et à un pH = 6.

Les résultats expérimentaux ont même montré que l'électrode Cu₂O/Acier présente une très bonne activité electrocatalytique sur l'oxydation des ions nitrites (NO₂⁻), tel que le pic d'oxydation des ion nitrites sur le film Cu₂O/Acier est situé aux environs de 400 mV/ECS.

L'étude de la cinétique d'oxydation des nitrites sur l'électrode Cu₂O/Acier a montré que les pics d'oxydation des nitrites se déplacent vers des potentiels plus positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Les résultats ont montré que la réaction d'oxydation est régie par un transport de matière sous contrôles diffusionnel avec un coefficient de diffusion égale à $4,31 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et un coefficient de transfert de charge (α) égale à 0,42.

Le courant des pics d'oxydation des nitrites varie linéairement avec la concentration de ces dernières avec un bon coefficient de corrélation.

Le courant des pics d'oxydation des ions nitrites augmente remarquablement lorsque le temps de dépôt s'étend de 3 à 9 min. Par contre, il diminue pour des temps plus long 10 min.

Donc d'après ces résultats, on constate que l'électrode Cu₂O/Acier semble être un très bon catalyseur dans la réaction d'oxydation des nitrites (NO₂⁻).

- Ensuite, compléter les études et les recherches préliminaires vis-à-vis l'élaboration des nanostructures d'oxydes métalliques qui sont développés de manière

impressionnante ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celle des matériaux massifs.

- Finalement, contribuer, même avec une petite partie à vous montrer à quel point l'électrochimie est un outil majeur dans les nanosciences.

Bien d'autres applications, tant des nanosciences à l'électrochimie que de l'électrochimie aux nanosciences, sont explorées aujourd'hui aussi bien pour élaborer de nouveaux matériaux que pour tenter de percer les secrets dynamiques du vivant ou le trafic de petites molécules en milieu confiné. Plusieurs études et résultats ont été débattus dans divers recherches sur les propriétés électrocatalytiques d'oxyde cuivreux (Cu_2O), mais n'ont pas pu trouver de place dans ce modeste travail. Néanmoins, nous espérons que les résultats réunis ici contribueront et donneront au lecteur une vision optimiste de ce qui est en train d'être élaboré aujourd'hui dans le monde d'électrochimie en général et Celui des nanosciences plus particulièrement [1].

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. C. Amatore, Article, «L'électrochimie et les Nanosciences». Actualité Chimique – Février-Mars N° 327-326, (2009).
2. S. Laidoudi, Thèse de Doctorat, «Elaboration Electrochimique de Nanostructures d'Oxyde de Cuivre (Cu₂O)». Université Ferhat Abbas. Sétif-1, (2016).
3. O. Benhamouche et T. Djermoun, Mémoire de Master, «Oxydation Electrochimique de glucose et de L'acide Ascorbique sur des Couches Minces D'oxyde Cuivreux (Cu₂O)». Université Abderrahmane Mira. Bejaia, (2015).
4. T. Bezghiche-Imloul, H. Hammache-Makhloufi, N. Ait Ahmed, Article, «Electrocatalytic Oxidation of Alcools on Cu₂O/Cu Thin Film Electrodeposited on Titanium Substrate Surface» Vol. 23, N° 05, 1650041, (2016).
5. A. Mahjoub et S. Belmouhoub, Mémoire de Master, «Elaboration des Couches D'oxyde de Cuivre pour une Application dans un Capteur Electrochimique». Université Mohamed El Bachir Elibrahimi. Bordj Bou Arreridj, (2018).
6. S. Boudinar, Thèse de Doctorat, «Electrodéposition du Système Manganèse- Bismuth : Cinétique de Dépôt». Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou, (2015).
7. R. C. T. Tamgoua, Thèse de Doctorat, «Simulation des Dégradations Environnementales de Quelques Pesticides Electro-actifs par Couplage Electrochimie – Spectrométrie de Masse Haute Résolution – Calculs Théoriques DFT». Université de Nantes, (2020).
8. W. Lorenz, Z. Naturforsch, Article, «Kinetics of the Deposition and Dessolution of silver». 9A, 716, (1954).
9. J. Bockris, B. E. Conway, Article, «On the calculation of potential energy profile diagrams for processsin the electrolytic metal deposition». N° 340-366, (1961).
10. J. Bouckris, G. A. Razumney, Article, «Fundamental aspects of Electrocrystallization». Plenum Press, New-York, N° 27, (1967).
11. B. Benfedda, Thèse de Doctorat, «Préparation de Films Poreux D'aluminium Anodisé et Elaboration de Nanofils de Bi et de Mn-Bi par Voie Electrochimique». Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou, (2011).
12. F. Yakoubi et S. Talbi, Mémoire de Master, «Electrodéposition D'oxyde de Cuivre : Application à L'oxydation du Méthanol, de L'éthanol et L'éthylène Glycol». Université Abderrahmane Mira. Bejaia, (2013).
13. A. Kerour, Thèse de Doctorat, «Synthèse Ecologique des Nanoparticules des Oxydes de Cuivre et Application Photo-Catalytique». Université des Frères Mentouri. Constantine-1, (2018).
14. L. Anthony, Thèse de Doctorat, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces Nanocomposites Cuivre/Carbone : Application à la Dégradation de Colorant en Solution Aqueuse». Université de Picardie Jule Verne. France, (2018).

15. H.E. Swanson, E. Tatge, Livre, «Standart x-ray Diffraction Powder Patterns». The Nat. Bur. Stand (US), Vol. 1, N° 539, (1953).
16. T Imloul, Thèse de Doctorat, Université Abderrahmane Mira. Bejaia, (2017).
17. L. O. GrondAhl, Article, «Theories of a New Solid Junction Rectifier». Science, N° 306-308, (1926).
18. Francesco Biccari, Thèse de Doctorat, Université de Rome. Italie, (2010).
19. B. Laurent, Thèse de Doctorat, «Etude de L'élaboration D'oxyde Transparent Conducteur de Type-p en Couches Minces pour des Applications à L'électronique Transparente ou au Photovoltaïque». Université de Grenoble. France, (2015).
20. K. Borgohain, N. Murase, S. Mahamuni, Article, «Synthesis and properties of Cu₂O Quantum Particles». Journal of Applied Physics, N° 1292-1297, (2002).
21. A.S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. nMorfa, A. P O'Mullaned, K. Kalantar-zadeh, J. Mater. Article, «Nanostructured Copper Oxide Semiconductors : a Perspective on Materials, Synthesis Methods and Applications». N° 5247, (2014).
22. S. Koussi Daoud, Thèse de Doctorat, « Préparation Electrochimique et Caractérisation de Couches Nanostructurées de Semi-Conducteurs de Type P pour Cellules Photovoltaïques Hybrides». Université de Pierre et Marie Curie. Paris Cantre, (2016).
23. A. Boughelout, Thèse de Doctorat, «Elaboration et Caractérisation de Couches Minces D'oxyde de Zinc Dopées aux Métaux pour des Applications Photovoltaïques et en Détection de Gaz. Université de Mohamed Boudiaf. Oran, (2019).
24. W. M. Sear, E.J. Fortin, Article, «Copper(I) Oxide(Cu₂) Based Solar Cells». Energy Mater. N° 10 (1984).
25. D. Dodoo-Arhin, Thèse de Doctorat, «Nanostructured Copper Oxides : Production and Applications». University of Trento. Italy, (2010).
26. L. Wang, Thèse de Doctorat, «Préparation et Caractérisation des Propriétés des Films D'oxyde de Cuivre Electro-Déposé». Université de Texas. Arlington, (2006).
27. A. Ghosh, D. Chakravorty, Article, «Ac Conduction in Semiconducting CuO-Bi₂O₃-P₂O₅ Glasses», N° 931, (1990).
28. A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Adermosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, Article, «An investigation of the Surface Energy and Optical Transmittance of Copper Oxide Thin Film Prepared by Reactive Magnetron Sputtering». N° 5151 (2005).
29. Dangxin Wu and Qiming Zhang, Article, «Study of Cupric Oxide: Electronic Structure and Native point defects». N° 235206, (2006).

- 30.** H. Ben Yessaad et N. Sehili, Mémoire de Master, «Electrodéposition et Caractérisation des Couches Minces D'oxyde Cuivrique (CuO)». Université de Mohamed El Bachir Elibrahimi. Bordj Bou Arreridj, **(2017)**.
- 31.** A. Ghosh, D. Chakravorty, J. Phys. Condens. Matter, 24 (1990) 931.
- 32.** M. O'keeffe, F. S. Stone, Article, «The Magnetochemistry and Stoichiometry of Copper Oxygen System». N° 501-517, **(1962)**.
- 33.** J. Li, J.W. Mayer. J. Appl. Article, «Real-time Plasmon Spectroscopy Study of the Solid-State Oxidation and Kirkendall Void Formation in Copper Nanoparticles».N° 2820-2827, **(1991)**.
- 34.** Y. S. Gong, C. Lee, C.K. Yang. J. Appl, Article, «Atomic Force Microscopy and Raman Spectroscopy Studies on The Oxidation of Cu Thin Films». N° 5422-5425, **(1995)**.
- 35.** A. Mosbah, Thèse de Doctorat, «Elaboration et Caractérisation de Couches Minces D'oxyde de Zinc». Université des Frères Mentouri. Constantine, **(2009)**.
- 36.** T. Ait Ahcen, Thèse de Magister, «Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Diffusion de L'argent et de Manganèse». Université de Constantine, **(1992)**.
- 37.** A. Khan, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, **(2006)**.
- 38.** K. Seshan, Livre, « Handbook of Thin Film Deposition : Processessand Technologie», Wiliamandrew Publishing/ Noyes, New York, **(2002)**.
- 39.** K. Abdoune et S. Abdoune, Mémoire de Master, «Etude de la Réaction D'oxydation du Phénol sur L'acier et le Cuivre Modifiés et non Modifiés». Université Abderrahmane Mira. Bejaia, **(2018)**.
- 40.** S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, Article, «Physico-Chemical, Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films». N° 708, **(2007)**.
- 41.** L. Lacourcelle, «Introduction, Revêtement Métallique par Voie Electrolytique». Technique de L'ingéniere du Nord, **(1979)**.
- 42.** A. Cheurfa et F. Bellahcène, Mémoire de Master, «Electrodéposition des Couches Minces de ZnO : Application en Réduction de L'eau Oxygénée et de L'oxydation de L'acide Urique». Université Abderrahmane Mira. Bejaia, **(2016)**.
- 43.** N. Ikhlef et S. Messrour, Mémoire de Master, «Détection Electrochimique des Ions Nitrates par une Electrode de Carbone Graphite Modifie par des Particules de Cuivre et de Poly Pyrrole». Université Abderrahmane Mira. Bejaia, **(2009)**.
- 44.** D. Hammiche, A/K. Sayad. Mémoire de Master. Université Abderrahmane Mira. Bejaia, **(2009)**.

45. B. Rai, Article, «Cu₂O Solar Cells : A Review». N° 265-272, (1988).
46. U. Presse, K. D. Vorlop, J. Mol. Article «Supported Bimetallic Palladium Catalysts for Water-Phase Nitrate Reduction». N° 313, (2001).
47. M. A. Samrakandi, Thèse de Doctorat, «Rôle des Nitrites dans L'oxydation des Polyphénols et La formation de Polycondensats de Type Humique». Université de Lorraine. France, (2018).
48. Broitman, S. A., Velez, H et Vitale, J. J. Article, «A Possible Role of Iron Deficiency in Gastric Cancer in Colombia». N° 135, 155-181, (1981).
49. P. A. Taylor, D. E. Kurath, and R. Guenther. Article, «
50. J. D. Genders, D. Hartsough et D. T. Hobbs, Article «Electrochemical Reduction of Nitrates and Nitrites in Alkaline Nuclear Waste Solutions», N° 1-9, (1996).
51. J. O. Bockris et J. Kim, Article, «Electrochemical Treatment of Low-Level nuclear Wastes». N° 623-634, (1997).
52. N. Aouina , Thèse de Doctorat, «Réduction Electrochimique des Ions Nitrate et Nitrite sur Electrode de Cuivre, en Milieu Neutre : Apport à la Compréhension du Mécanisme Réactionnel». Université Pierre et Marie Curie. Paris, France, (2009).
53. European Copper Institute <http://www.eurocopper.org/>. (2009).
54. D. Devilliers et E. Mahé, Article, «Cellules Electrochimiques : Aspects Thermodynamiques et Cinétiques». N° 31-40, (2003).
55. S. Derbal, Thèse de Doctorat, «Synthèse par Voie Electrochimique et Caractérisation de Couches Minces Photoactives d'oxyde de cuivre (Cu₂O)». Université Ferhat Abbas. Sétif-1, (2021).
56. M. Bernard et F. Busnot, Livre, «Usuel de Chimie Général et Minéral». Dunod, (1978).
57. X. Anpeng, Thèse de Doctorat, «Voie Innovante par la Nano micro Texturation de Surfaces Métalliques à Base D'assemblage de Nanoparticules d'Au : Application Superhydrophobe ». Université Pierre et Marie Curie. Paris, France, (2014).
58. A. J. Bard, L. R. Faulkner, Article, «Electrochimie, Principes, Méthodes et Application». Ed Masson, Paris, (1983).
59. Y. Messaoudi, Thèse de Doctorat, «Effet des Additifs Organiques sur Les propriétés de Nanostructures de Co-Mo Obtenues par Déposition Electrochimique». Université Ferhat Abbas. Sétif, (2014).
60. K. L. Foo, U. Hashim, K. Muhammad, and C. H. Voon, Nanoscale Res. Lett, 9(1) (2014) 429-439.

- 61.** R. P. Wijesundera, M. Hidaka. K, Koga. M. Sakai, W. Siripala. Article, «Growth and Characterisation of Potentiostatically Electrodeposited Cu₂O and Cu Thin Films», Thin Solid Films. N° 500: 241-246, (**2006**).
- 62.** Y. Tang, Z. Chen, Z. Jia, L. Zhang, J. Li, Article, «Electrodeposition and Characterisation of Nanocrystalline Cuprous Oxide Thin Films on TiO₂ Films», Mater. N° 59: 434-438, (**2005**).
- 63.** Powder Diffraction Files of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Card. International Center for Diffraction Data. N° 05-0667, (**2001**).
- 64.** G. Poillerat, Article, «Electrocatalyse sur Oxydes Métalliques». Journal de Physique IV, Colloque C1, Supplément au Journal de Physique III, N° 107-115, (**1994**).
- 65.** R. Burakham, M. Oshima, K. Grudpan, S. Motomizu, Article, «Simple flow-Injection System for Simultaneous Determination of Nitrite and Nitrate in Water Samples». Talanta, N°1259, (**2004**).
- 66.** R. Iyenger, D.J. Stuehr, M.A. Marletta, Article,«Macrophage synthesis of Nitrite, Nitrate, and N-nitrosamines: precursors and role of the respiratory burst. U.S.A, N°6369, (**1987**).
- 67.** Z.H. Wen. T.F. Kang, Article, «Determination of Nitrite Using Sensors Based on Nickel Phthalocyanine Polymer Modified Electrodes». Talanta, N° 351 (**2004**).
- 68.** H. Winnishofer, S.S. Lima, K. Araki, H.E. Toma, Article, «Analytical Chemistry» Acta, N° 480 (**2003**).
- 69.** L. Jiang, R. Wang, X. Li, L. Jiang, G. Lu, Article, «Electrochemistry Communications». N°597, (**2005**).
- 70.** A. J. Bard, L. R. Faulkner, «Electrochemical Methods». Wiley, New York. (**2001**).
- 71.** A. J. Bard, L. R. Faulkner, Article, «Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications». Wiley, New York. N° 91-92, (**1980**).

Résumé

L'objectif de ce présent travail, est l'élaboration de couches minces de Cu_2O par voie électrochimique sur un substrat en acier dans un milieu acétate, à une température de 55°C et un pH de 6. Les couches minces de Cu_2O ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). Il a été constaté que le temps d'électrodéposition influe considérablement sur la structure et la composition du dépôt. Les films minces Cu_2O /acier obtenus ont été testés vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites en milieu tampon en utilisant la voltampérométrie cyclique (CV). Les résultats ont montré que le film Cu_2O / acier obtenu à un temps d'électrodéposition de 9 minutes exhibe une excellente activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites à un potentiel d'environ de 400 mV/ECS. L'étude cinétique a montré que la réaction d'oxydation des ions nitrites est régie par un processus diffusif irréversible. Cette étude nous a permis d'élaborer des couches minces de Cu_2O /acier, les moins onéreuses, qui présentent des propriétés intéressantes pour des applications électrocatalytiques vis-à-vis des ions nitrites.

Mots clés: Cu_2O , Couches minces, Electrodeposition, Nanostructures, Oxydation Electrochimique, Nitrites.

Abstract

The objective of this present work is the development of thin films of Cu_2O electrochemically on a steel substrate in an acetate medium, at a temperature of 55°C and a pH of 6. The thin films of Cu_2O were characterized by X-ray diffraction (DRX). It has been found that the electrodeposition time significantly influences the structure and composition of the deposit. The Cu_2O /Steel thin films obtained were tested against the oxidation of nitrite ions in buffer medium using cyclic voltammetry (CV). The results showed that Cu_2O /Steel film obtained at an electroplating time of 9 minutes exhibits excellent electrocatalytic activity against the oxidation of nitrite ions at a potential of about 400 mV/ECS. The kinetic study showed that the oxidation reaction of nitrite ions is governed by an irreversible diffusional process. This study allowed us to develop thin films of Cu_2O /Steel, the least expensive, which have interesting properties of electrocatalytic applications against nitrite ions.

Keywords: Cu_2O , Thin films, Electroplating, Nanostructures, Electrocatalytic oxidation, Nitrites.