



## Mémoire de Master

Présenté par :

- M<sup>elle</sup> SOUALMI Hanna
- M<sup>elle</sup> RACHEK Dallel

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

*Spécialité : Chimie analytique*

**Thème :**

### Détection des ions nitrates par des couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$

Soutenu le : 08/072023

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme AMRA Siham	Chimie	Président
Mr MOULAI Fatsah	Chimie	Examineur
Mme IMLOUL Tayakout	Chimie	Encadrant
Mme MAKHLOUFI Houa	Génie des Procédés	Co-encadrant

2022-2023

# **Remerciements**

*Nous souhaitons manifester nos sincères remerciements à :*

*Allah le tout puissant, qui nous a guidés pour accomplir ce travail.*

*Nos vifs remerciements accompagnés de toute notre gratitude vont notamment à nos promotrices Mme Tayakout Imloul, et Mme Houa Mekhloufi, de nous avoir proposées ce sujet et de nous avoir offert l'opportunité de toucher à ce domaine d'actualité et de nous avoir encadrées, nous le reconnaissons pour la confiance qu'elles nous ont accordées pour réaliser ce travail.*

*Nous remercions toute l'équipe de laboratoire d'Electrochimie et corrosion à la Faculté de la technologie, Université A. Mira de Bejaia. Nous exprimons notre profond respect et nos sincères remerciements à Monsieur Moulai Fatsah et à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Nous remercions également Monsieur Djermoune Athmane et à toute l'équipe de CRAPC.*

*Nous tenons à remercier chacun des membres de jury pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et d'évaluer notre travail.*

*Nous tenons aussi à remercier les techniciens et les techniciennes du laboratoire de chimie. Leurs gentillesse, leurs disponibilités et leurs bonnes humeurs ont été des facteurs qui ont largement contribué à l'élaboration de ce mémoire.*

*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.*

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma chère binôme : Dallel*

*A ceux qui m'ont beaucoup soutenu, mes très chers  
parents, mon symbole d'amour et de confiance.*

*A mes chères frères : Nahid et Mina*

*A ma grande famille*

*A toutes mes amies*

*A toute ma promotion*

*A celles et ceux qui m'estiment et me souhaitent la  
réussite.*

*Hanna*

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma chère binôme : Hanna*

*A ceux qui m'ont beaucoup soutenu, mes très chers  
parents, mon symbole d'amour et de confiance.*

*A mes chères frères : Hayet, Ratiba, Nadjim,  
Yasmina, Nassima, Kenza, Faize, Aymen et Sana.*

*A ma grande famille*

*A toutes mes amies*

*A toute ma promotion*

*A celles et ceux qui m'estiment et me souhaitent la  
réussite.*

*Dallel*

## *Sommaire*

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

### *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

I.1.Aspects théoriques sur l'électrochimie .....	3
I.1.1.Définition de l'électrochimie .....	3
I.1.2.Réactions électrochimiques.....	3
I.1.3.Cinétique électrochimique.....	3
I.2. Généralités sur les semi-conducteurs.....	5
I.2.1. Définition d'un semi conducteur.....	5
I.2.2. La conductivité électrique d'un semi-conducteur.....	5
I.2.3. L'électrochimie de semi-conducteur.....	6
I.3. Généralités sur l'oxyde de cuivre.....	6
I.3.1. propriétés des oxydes de cuivre.....	6
I.3.1.1. Propriétés d'oxyde cuivreux (Cu <sub>2</sub> O) .....	8
I.3.1.2. Propriétés d'oxyde cuivrique CuO .....	10
I.4. Propriétés des couches minces.....	12
I.4.1. Définition d'une couche mince.....	12
I.4.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince.....	13
I.5. Techniques de dépôts des couches minces.....	14
I.6. L'électrodéposition.....	15
I.6.1. Définition.....	15
I.6.2. Méthodes de dépôt électrochimique.....	16
I.6.3. L'électrodéposition des oxydes.....	16
I.6.4. Paramètres influençant le processus d'électrodéposition.....	17
I.7. Généralités et étude bibliographique sur les nitrates.....	19
I.7.1. définition des ions nitrates.....	19
I.7.2. Composition et formule chimique.....	20
I.7.3. Cycle d'azote.....	21
I.7.4. Détection électrochimique des nitrates.....	22
I.7.5. Mécanisme de la réduction des ions nitrate.....	22
I.7.6. Paramètres influençant la réduction des nitrates et nitrites.....	23
I.7.7. Effets connus sur la santé humaine.....	24

---

*Chapitre II : Conditions et Méthodes Expérimentale*

II.1. Conditions expérimentales.....	25
II .1.1. Cellule électrochimique.....	25
II.1.2. Les électrodes.....	26
II.1.2.1. Electrode de travail.....	26
II.1.2.2. Electrode de référence .....	26
II.1.2.3. Electrode auxiliaire ou contre électrode.....	27
II.2. Milieu électrolytique.....	27
II.2.1. Réactifs utilisées.....	27
II.2.1.1. Milieu de synthèse.....	27
II.2.1.2. Milieu de détection des ions nitrates.....	28
II.2.2. Préparation des solutions .....	29
II.2.2.1. Solution de base.....	29
II.2.2.2.1. Solution de chlorure de potassium KCl.....	29
II.2.2.2.2. Solution nitrates.....	29
II.2.3. Préparation des électrodes.....	30
II.2.3.1. Préparation de l'électrode de travail (le substrat) .....	30
II.2.3.2. Préparation de l'électrode de référence.....	30
II.2.3.3. Préparation de l'électrode auxiliaire.....	30
II.2.4. Paramètres influençant sur la qualité de dépôt.....	30
II.3. Montage expérimental.....	31
II.3.1. POTENSIOST/GALVANOSTAT.....	31
II.3.2. Techniques d'analyses expérimentales utilisées.....	32
II .3.2.1. Chronoampérométrie.....	32
II.3.2 .2. Voltamétrie cyclique (VC) .....	33
II.4. Méthodes de caractérisation des couches minces de l'oxyde de cuivre .....	34
II.4.1. Diffraction des rayons X.....	34

*Chapitre III : Résultats et discussions*

III.1. Elaboration et caractérisation des couches d'oxyde cuivreux sur un substrat en cuivre (Cu<sub>2</sub>O/ Cu) .....38

    III.1.1. Détermination du potentiel du dépôt par voltampérométrie.....38

    III.1.2. Elaboration des couches d'oxyde cuivreux sur un substrat en cuivre (Cu<sub>2</sub>O/ Cu).....39

    III.1.3. Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre obtenues sur le cuivre par la diffraction des rayons X (DRX).....40

III.2. Comportement de l'électrode Cu modifiée par un film Cu<sub>2</sub>O et non modifié vis-à-vis de la réduction des ions nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).....41

III.3. Influence du temps de dépôt.....42

III.4. Etude cinétique de l'activité électrocatalytique des couches Cu<sub>2</sub>O/ Cu vis-à-vis de la réduction des ions nitrates.....44

    III.4.1. Effets de la variation de la concentration des ions nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup> .....44

    III.4.2. Effet de la variation de la vitesse de balayage en potentiel sur la réduction des nitrates.....45

    III.4.3. Etude par chronoampérométrie des ions nitrates.....48

III.5. Stabilité à long terme de Cu<sub>2</sub>O/Cu vis-à-vis de la réduction des ions nitrates.....50

**Conclusion générale.....51**

**Références bibliographique**

**Résumé**

## *Notations et abréviations*

nm	Nanomètre
Cu <sub>2</sub> O	L'oxyde cuivreux
CuO	L'oxyde cuivrique
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
(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu	Acétate de cuivre
CH <sub>3</sub> COONa	Acétate de sodium
KCl	Chlorure de potassium
I.E	Courant. Potentiel
ET	Electrode de travail



## Notations et abréviations

---

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
CA	Chronoampérométrie
VC	Voltamétrie cyclique
ipa, ipc	Courant de pic anodique et cathodique
S	Surfaces
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Acétate de cuivre
$\text{CH}_3\text{COONa}$	Acétate de sodium
Epa, Epc	Potentiels de pic anodique et cathodique
hkl	Indices de miller
$v_b$	La vitesse de balayage

## *Liste des figures*

### *Chapitre I : synthèse bibliographique*

<b>Figure I.1</b> : Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux .....	5
<b>Figure I.2</b> : Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre.....	7
<b>Figure I.3</b> : Structure cristalline de Cu <sub>2</sub> O.....	8
<b>Figure I.4</b> : Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO.....	10
<b>Figure I.5</b> : Etapes mises en jeu lors de formation d'un dépôt électrochimique d'une couche mince.....	13
<b>Figure I.6</b> : Représentation schématique du mode de croissance d'une couche mince.....	14
<b>Figure I.7</b> : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.....	15
<b>Figure I.8</b> : Formule chimique de nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ).....	20
<b>Figure I.9</b> : Cycle de l'azote.....	21
<b>Figure I.10</b> : Facteurs qui influent la réaction électrochimique.....	23

### *Chapitre II : techniques et conditions expérimentales*

<b>Figure II.1</b> : Cellule électrochimique.....	25
<b>Figure II.2</b> : Electrode de travail .....	26
<b>Figure II.3</b> : Electrolyte de dépôt de Cu <sub>2</sub> O.....	29
<b>Figure II.4</b> : Montage global de l'installation.....	32
<b>Figure II.5</b> : Courbe courant-temps de la formation de germes tridimensionnels.....	33
<b>Figure II.6</b> : Voltampérogramme cyclique d'un couple Redox.....	34
<b>Figure II.7</b> : Schéma du principe de la diffraction des rayons X.....	36

### *Chapitre III : Représentation et discussions des résultats*

<b>Figure III.1</b> : Voltammogramme relative à l'électrodéposition des oxydes de cuivre en milieu CH <sub>3</sub> COONa = 0,2M et (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu = 0,01M sur le cuivre, pH = 6, T = 55°C, V <sub>b</sub> = 8 mV/s.....	39
<b>Figure III.2</b> : Chronoampérogramme d'un dépôt de Cu <sub>2</sub> O/Cu déposé en milieu acétate, pH = 6, t <sub>dépôt</sub> = 5min, T = 55°C, E <sub>d</sub> = -100 mV/ECS.....	40

**Figure III.3 :** Diffractogrammes des rayons X des dépôts d'oxyde de cuivre/cuivre élaborés en milieu acétate à  $E = -0.1V/ECS$ ,  $T = 55^{\circ}C$ , et à différents temps d'électrodéposition.....**41**

**Figure III.4 :** Comportement voltampérométrique du Cuivre et du  $Cu_2O/Cu$  élaboré dans un milieu acétate,  $t_{dépôt} = 5min$ ,  $pH = 6$ ,  $T = 55^{\circ}C$ ,  $E_d = -100 mV/ECS$ , dans une solution de KCl à 0,1M en absence et en présence des ions nitrates à 0.6mM,  $V_b = 500 mV/min$ .....**42**

**Figure III.5 :** Voltampérogramme de la réduction des ions nitrates à 0.6 mM, sur le film de  $Cu_2O/Cu$ , élaboré en milieu acétate, à différents temps de dépôt et à  $T = 55^{\circ}C$ ,  $V_b = 500 mV/min$ .....**43**

**a :** Variation du courant du pic de réduction des ions nitrates en fonction du temps de dépôt.....**43**

**Figure III.6 :** Voltampérogrammes de la réduction des ions nitrates à différentes concentrations sur  $Cu_2O/Cu$  élaboré en milieu KCl à 0.1M,  $t_{dépôt} = 5 min$ ,  $T = 55^{\circ}C$ ,  $E_d = -100 mV/ECS$ ,  $V_b = 500 mV/min$ .....**44**

**a :** Variation du courant du pic de la réduction des ions  $NO_3^-$  en fonction sa concentration...**45**

**Figure III.7.a :** Voltampérogrammes de réduction des nitrates ( $[KNO_3] = 0,6mM$ ) sur le film  $Cu_2O/Cu$  déposé à ( $E = -100 mV$ ,  $t = 5min$ ), à différentes vitesses de balayage.....**46**

**b :** Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de réduction des nitrates sur le film  $Cu_2O / Cu$ .....**46**

**c :** Variation du courant des pics en fonction de la racine carré de la vitesse de réduction des nitrates sur une électrode de cuivre modifié par un film de  $Cu_2O$ .....**46**

**Figure III.8. a :** Chronoampérogramme de réduction des nitrates à une concentration de 0.6 mM en ions sur le film  $Cu_2O/ Cu$  à un potentiel imposé de  $-100mV/ECS$ .....**49**

**b :** Courbe de Cottrell, pour une concentration de 0,6 mM en nitrate .....**49**

**Figure III.9 :** Voltampérogrammes cycliques continus de la réduction des ions nitrates ( $NO_3^-$ ) à 0.6 mM sur le film  $Cu_2O/Cu$ , pendant 200 cycles  $V_b = 500 mV/min$ .....**50**

## *Liste des tableaux*

### *Chapitre I : Synthèse Bibliographique*

**Tableau I.1** : Propriétés structurales de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .....9

**Tableau I.2** : Propriétés structurales de  $\text{CuO}$ .....11

### *Chapitre II : Techniques et Conditions Expérimentales*

**Tableau II.1** : Propriétés de l'acétate de cuivre.....27

**Tableau II.2** : Propriétés de l'acétate de sodium.....27

**Tableau II.3** : Les propriétés de nitrate de potassium.....28

**Tableau II.4** : Les propriétés de chlorure de potassium.....28

## INTRODUCTION

Les nitrates figurent parmi les nutriments nuisibles pour l'environnement lorsque leur teneur devient trop importante. Après les phosphates, ils sont considérés comme étant la deuxième cause de pollution des lacs et des cours d'eau. La pollution est un phénomène qui dégrade surtout les milieux aquatiques par des surplus en éléments nutritifs, comme la matière organique, l'azote et le phosphore. Les nitrates peuvent également avoir un impact direct sur la santé humaine [1].

Ainsi, il est nécessaire de mettre en œuvre de nouvelles méthodes ou techniques pour éliminer ces polluants d'où la priorité pour de nombreuses recherches. L'une des voies de traitement prometteuse et qui pourrait conduire à des solutions intéressantes, est celle de l'électrochimie. La réduction des nitrates par électrochimie, une technique relativement récente, présente des avantages écologiques, technologiques et possiblement économiques. Les installations sont relativement faciles à mettre en œuvre et elles seraient également moins coûteuses. Plusieurs travaux de recherches ont d'ailleurs portés sur l'amélioration des rendements de la réaction d'électroréduction [2].

L'objectif principal de la présente étude réside d'une part, à l'élaboration de couches minces d'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur une électrode en cuivre, par voie électrochimique. D'autre part, de les utiliser capteurs chimiques pour la réduction des ions nitrates.

Le cuivre a été retenu pour ses propriétés catalytiques vis-à-vis de la réduction des nitrates mais également pour les avantages qu'il pourrait offrir dans le cadre d'une éventuelle application industrielle, parmi ces avantages :

- Le cuivre et ses dérivés est un antibactérien naturel qui empêche la prolifération des bactéries
- Le cuivre et ses alliages possèdent une bonne résistance à la corrosion. On estime qu'environ 80% du cuivre que l'humanité a produit est encore en usage. Il continuera à être sans cesse recyclé sans perdre aucune de ses propriétés initiales [3].
- Malgré une considérable hausse des cours du cuivre lors des deux dernières années, le prix de ce dernier reste attractif comparé au platine ou encore au palladium.

Le travail présenté dans ce mémoire est structuré de trois chapitres :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les oxydes de cuivre (propriétés physiques, propriétés électriques, structure cristallographique...).

- Le deuxième chapitre est consacré à la description des moyens expérimentaux utilisés pour la préparation des électrodes de travail ainsi que pour la détection des nitrates. On y décrit les principales méthodes électrochimiques utilisées pour l'élaboration de l'oxyde cuivreux (voltampérométrie, chronoampérométrie ...) ainsi que les méthodes d'analyses telle que la diffraction par les rayons X (DRX).
- Le dernier chapitre discute les principaux résultats obtenus sur l'électrodéposition de film d'oxyde cuivreux sur le cuivre et de son comportement électrocatalytique vis-à-vis de la réduction des ions nitrates.

Enfin, Le mémoire se termine par une conclusion générale qui résume les différents résultats auxquels nous avons abouti et une présentation de quelques perspectives sera finalement proposée.

Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur l'électrochimie, puis nous décrivons les semi-conducteurs et leurs propriétés. Ensuite, nous présentons des généralités sur les oxydes de cuivre, nous donnerons également quelques notions sur les techniques d'élaboration des couches minces, et nous terminons par quelques caractéristiques des nitrates.

## **I.1. Aspect théorique sur l'électrochimie**

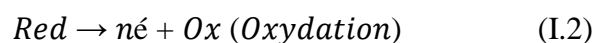
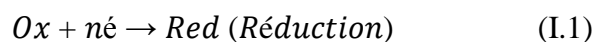
### **I.1.1. Définition de l'électrochimie**

L'électrochimie est une science et technique des transferts réciproques de l'énergie chimique et l'énergie électrique, qui analyse et décrit les transformations de la matière à l'échelle atomique par déplacement de charges électronique contrôlable à l'aide de dispositifs électriques. Ces transformations sont appelées réactions d'oxydo-réduction par un courant électrique [04].

### **I.1.2. Réactions électrochimiques**

On appelle réaction électrochimique tout processus électrochimique, impliquant un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes et d'un électrolyte. Selon le type de polarisation, lors de transfert de charges, deux réactions peuvent avoir lieu :

Des réactions d'oxydation et de réduction suivent le schéma ci- dessous :



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

### **I.1.3. Cinétique électrochimique**

Les processus électrochimiques comportent les étapes suivantes :

#### **a. Transfert de matière**

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique. Ce transport de matière s'effectue par migration, convection et diffusion [05].

- **La migration** : C'est le déplacement des espèces sous l'effet du champ électrique. Au sein de la solution électrolytique, la migration assure le passage du courant électrique pendant l'électrolyse c'est pour cela qu'il est important d'avoir en solution des espèces de grande conductibilité électrique si on veut augmenter ce courant [06].
- **La diffusion** : Les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électro-active à la cathode [07].
- **La convection** : Elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique.... [08].

### b. Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. Le transfert de charge dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique se produit de la manière suivante : Le métal se dépose sur la cathode [08].

### c. L'électrocristallisation

Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations, ....) [05].

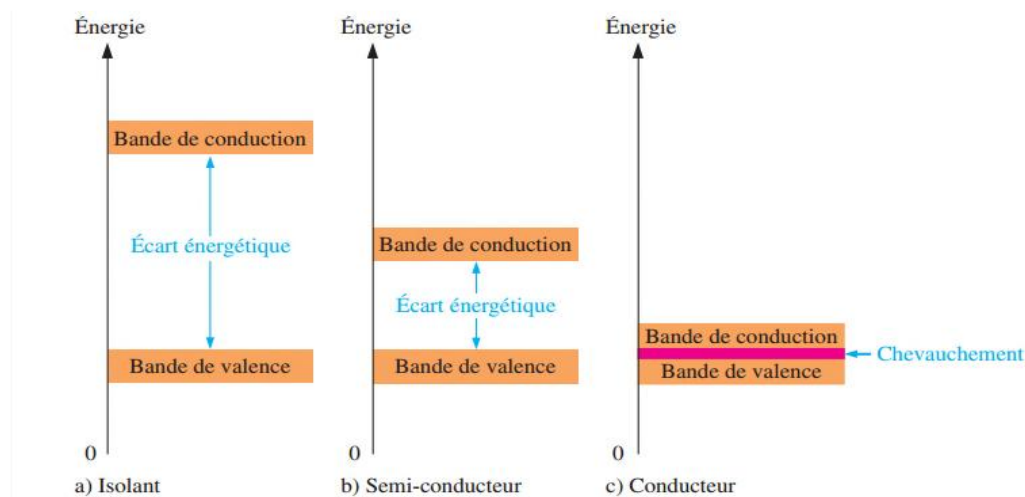


## I.2. Généralités sur les semi-conducteurs

### I.1.2. Définition d'un semi-conducteur

Les matériaux semi-conducteurs sont considérés comme des isolants au zéro absolu qui conduisent l'électricité de façon limitée à température ambiante. Ils peuvent être dopés grâce à des impuretés pour améliorer leurs propriétés électriques [09,10].

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui ont des propriétés intermédiaires entre celle des conducteurs et celles des isolants. 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. (**La figure I.1**) représente les Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux (isolant, semi-conducteur, métal).



**Figure I.1** : Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux

### I.2.2. La conductivité électrique d'un semi-conducteur

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

lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs avec la température ou sous la lumière [11].

### **I.2.3. L'électrochimie de semi-conducteur**

La naissance de l'électrochimie des semi-conducteurs en tant que nouvelle branche de l'électrochimie est due à deux principaux facteurs : premièrement, le nombre de réactions électrochimiques intervenant à la surface de contact électrolyte-électrode s'effectuent, de fait, sur une surface présentant des propriétés semi-conductrices avec toutes les particularités inhérentes aux matériaux de ces genres. La mise en évidence du mécanisme de ces réactions et la conduite de ces processus ne deviennent possible qu'à condition d'une étude électrochimique des semi-conducteurs. Deuxièmement, dans la technique même de fabrication de matériaux semi-conducteurs utilisés dans les appareils radiotechniques et les piles solaires...etc. Un rôle important qui revient à des phénomènes électrochimiques de par leur nature. On notera notamment l'attaque chimique et l'attaque anodique des semi-conducteurs, la déposition de minces couche de métal sur la surface des semi-conducteurs [12].

## **I.3. Généralités sur l'oxyde de cuivre**

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

Les oxydes de cuivre existent sous deux formes stables, l'oxyde de cuivre correspond à l'état d'oxydation I (cuprite  $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{O}$ ) et à l'état d'oxydation II (ténorite  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ ) de cuivre [13].

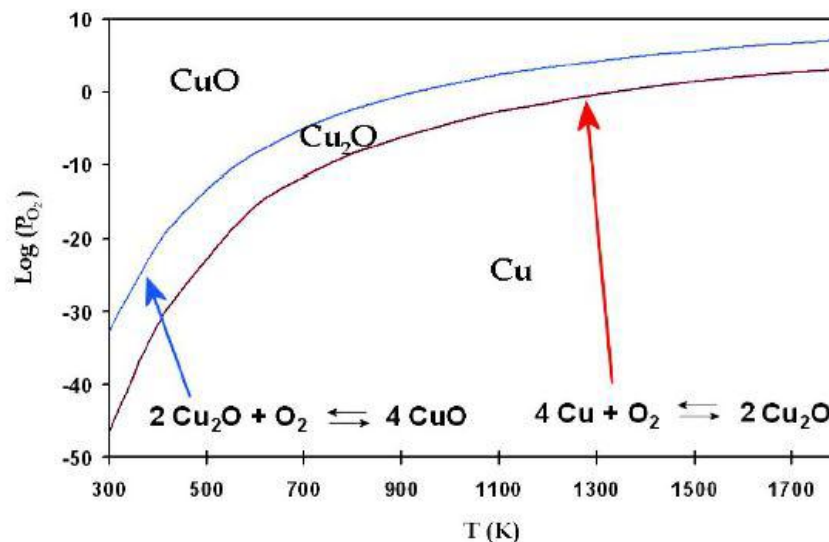
Ces deux oxydes sont de couleurs, de structures cristallines et de propriétés physiques différentes. Ce sont des matériaux semi-conducteurs peu coûteux et non toxiques. Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre qui est le paramélaconite. Cet oxyde a une valence mixte de cuivre  $\text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}}$  [14]. Il est thermodynamiquement métastable et donc très peu observé [15].

- Formation des oxydes de cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu. Il s'oxyde sous deux phases binaires stables : l'oxyde cuivreux ou la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et l'oxyde cuivrique ou la ténorite ( $\text{CuO}$ ), selon les réactions chimiques suivantes :



Le  $\text{CuO}$  se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou bien à partir de  $\text{Cu}_2\text{O}$  lors d'un changement de phase, dépendant de plusieurs paramètres tel que : la température, la pression partielle d'oxygène, la durée d'oxydation, etc.... **La figure (I.2)** représente le diagramme de stabilité de phase des oxydes de cuivre calculé par la méthode de la densité fonctionnelle d'état(DFT) à l'équilibre ainsi que le domaine de l'existence de chaque élément selon les conditions d'élaboration [16].



**Figure I.2 :** Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre

- **Oxydation de cuivre en  $\text{Cu}_2\text{O}$**

Le cuivre s'oxyde en  $\text{Cu}_2\text{O}$  sous air entre 170 et 200 °C [17,18]. La phase cuprite ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [19]. Lorsque le cuivre s'oxyde en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 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 la microstructure des matériaux.

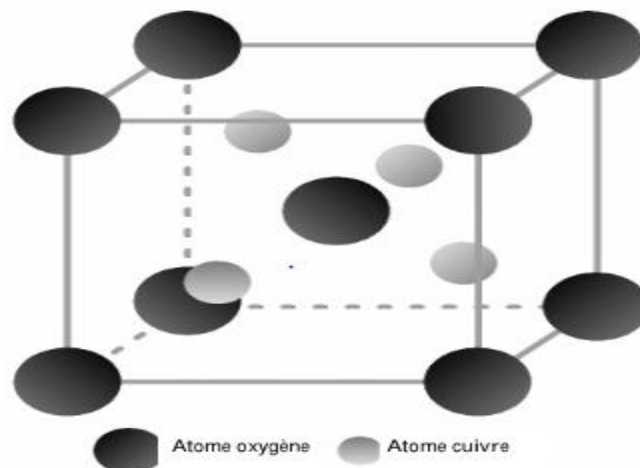
- **Oxydation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$**

Le  $\text{CuO}$  est obtenu par l'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à partir de 300°C [17, 18]. Le  $\text{CuO}$  se forme toujours par oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et jamais par oxydation directe du cuivre métallique. Il y a thermodynamiquement une impossibilité de coexistence du cuivre avec  $\text{CuO}$ , car quelle que soit la température, l'enthalpie de formation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de  $\text{CuO}$ .

### I.3.1.1. Propriétés d'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) (la cuprite)

#### a. Propriétés structurales

L'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) a une structure cubique assez simple (**figure I.3**). Il peut être décrit comme une cellule cubique avec une constante de réseau  $a = 0.427\text{nm}$ , dont les atomes d'oxygène sont aux angles. Dans le réseau, chaque atome de cuivre coordonne avec deux atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre [20].



**Figure I.3 :** Structure cristalline de  $\text{Cu}_2\text{O}$

Les caractéristiques structurales de Cu<sub>2</sub>O sont reportées dans le **tableau I-1**

**Tableau I-1** : propriétés structurales de Cu<sub>2</sub>O [21].

Groupe d'espace	Pn3m
Paramètre de maille (Å)	a = 4.27
Volume (Å <sup>3</sup> )	77.83
Volume molaire (cm <sup>3</sup> /mol)	23.44
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	6.106
Z	2

### b. Propriétés physiques

L'oxyde cuivreux est un solide rougeâtre avec une densité de 6.0g/cm<sup>3</sup>. Il a un point de fusion de 1235°C et ne se dissout pas dans l'eau [22]. Contrairement à la plupart des autres oxydes métallique, Cu<sub>2</sub>O est un semi-conducteur de type p. Il a une bande d'énergie interdite directe 1.9-2.1 eV [22], et peut être préparé par oxydation thermique [23,24], par oxydation anodique [25], dépôt par pulvérisation [26], et par déposition électrochimique [27]. Les propriétés électriques des films d'oxyde cuivreux varient considérablement avec les méthodes de préparation, qui résultent de la grande variation de la résistivité des films Cu<sub>2</sub>O [28]. En outre, Cu<sub>2</sub>O présente des propriétés intéressantes comme une riche structure excitonique, qui permet l'observation d'une série bien définie de caractérisations excitoniques dans le spectre d'absorption et de photoluminescence de Cu<sub>2</sub>O en vrac [22].

### c. Propriétés électriques

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semi-conducteur de type p [29,30] avec un band-gap  $E_g$  de l'ordre de 2 eV [29,09]. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre. Cet oxyde peut donc s'écrire Cu<sub>2-y</sub>O ou bien (Cu<sub>+2-2y</sub>Cu<sub>2+y</sub>).

### d. Propriétés optiques

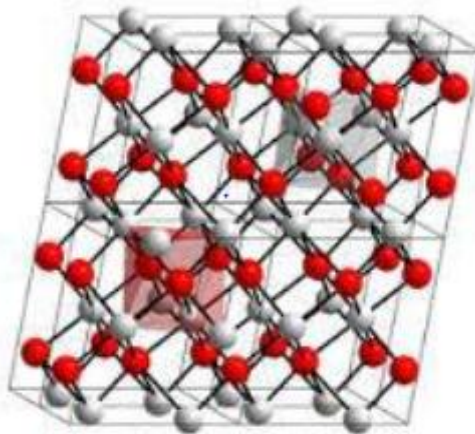
L'oxyde cuivreux a été connu et utilisé en tant que matériau semi-conducteur depuis 1917. Sa large bande interdite de 2,13 eV fait qu'en couche mince, il laisse passer la lumière de longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine du jaune). Mentionnons toutefois qu'en couches minces, la bande interdite peut varier par rapport à cette valeur qui concerne

l'oxyde massif et pur. La lumière d'une longueur d'onde inférieure à 580 nm est partiellement ou totalement absorbée, le rayonnement vert est partiellement transmis alors que le rayonnement bleu est absorbé. Il en résulte que les couches minces de Cu<sub>2</sub>O apparaissent jaune transparent à l'œil nu. Cette transparence partielle à la lumière visible avec ses propriétés semi conductrices, fait de l'oxyde cuivreux un bon candidat comme oxyde transparent conducteur de type p. En tant que tel, il fait l'objet d'une activité de recherche significative. Les applications visées sont principalement la photovoltaïque [19] et l'électronique transparente [21], avec soit le développement de transistors soit la réalisation de jonctions p-n transparentes permettant à leur tour d'obtenir des diodes transparentes.

### I.3.1.2. Propriétés d'oxyde cuivrique CuO

#### a. Propriétés structurales

L'oxyde cuivrique forme un cristal ténorite beaucoup plus compliqué avec une structure monoclinique contient quatre molécules CuO (**figure I.4**). Il s'agit d'un solide noir ionique ayant comme température de fusion et d'évaporation 1064 et 1100 °C respectivement [13]. Chaque atome a quatre voisins proches de l'autre genre. Chaque atome de Cu est lié à quatre atomes de O coplanaires au coin d'un parallélogramme presque rectangulaire. L'atome O est coordonné à quatre atomes Cu pour former un tétraèdre déformé [31].



**Figure I.4.** Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO : les Sphères grises représentent les ions Cu<sup>2+</sup> et les sphères rouges les ions O<sup>2-</sup>.

Les principales caractéristiques cristallographiques de la ténorite sont regroupées dans le **tableau I.2** suivant :

**Tableau I.2** : propriétés structurales de CuO [21].

Structure	Monoclinique
Groupe spatial	C2/c
Paramètre de maille (Å)	a = 4.69 Å b = 3.42 Å c = 5.13 Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99.57^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	81.12
Z	4

### b. Propriétés physiques

L'oxyde cuivrique (CuO) est un solide noir qu'est insoluble dans l'eau de même que l'oxyde cuivreux, avec une densité de 6.4. Il dispose également d'un point de fusion élevé (1330 °C). C'est un semi-conducteur de type p [32]. Contrairement à l'oxyde cuivreux, il dispose d'une large bande d'énergie (1.4eV à 1.9eV) [20].

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitation, pulvérisation, déposition électrochimique, évaporation thermique [32] et l'oxydation anodique [33].

### c. Propriétés électriques

Généralement, l'oxyde cuivrique CuO est un semi-conducteur de type p avec une faible conductivité est également un matériau antiferromagnétique avec un moment magnétique local de 0,60  $\mu_B$  [22]. De grandes variations dans les valeurs de résistivité ont été reportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 1.0 à 107  $\Omega.cm$  [23]. Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités, 10  $\Omega.cm$  [24] et 0.5-5  $\Omega.cm$  [25], respectivement, qui ont été attribuées soit à une non-stœchiométrie, soit à une conduction aux joints de grains. Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène.

**d. 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. Cependant, expérimentalement, la valeur exacte de la bande interdite et le caractère direct ou indirect de la transition de 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 [26-28].

**e. Propriétés optoélectroniques**

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

**I.4. Propriétés des couches minces****I.4.1. Définition d'une couche mince**

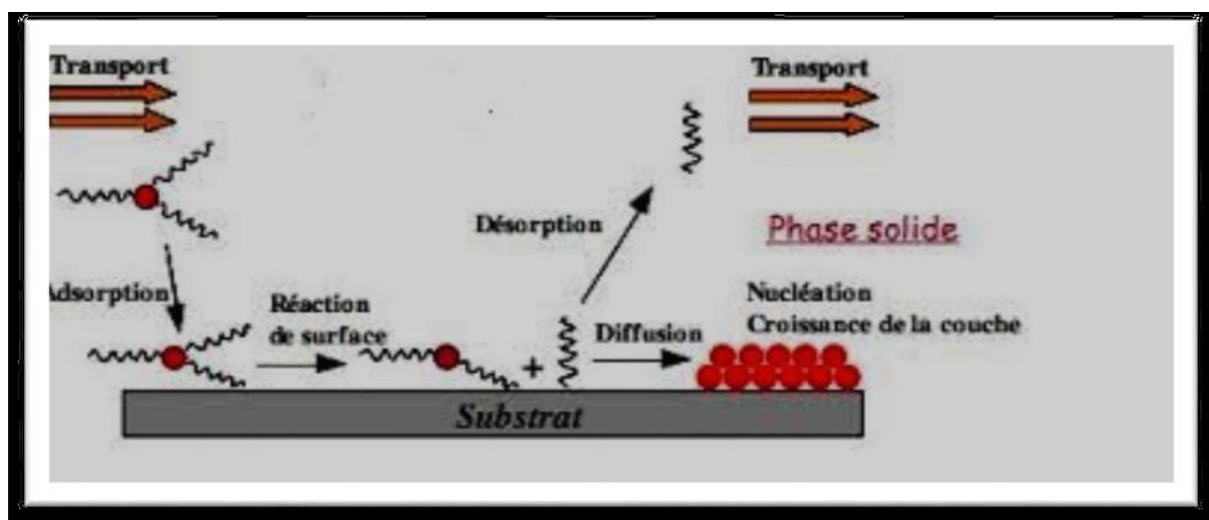
Une couche mince est une pellicule fine d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé substrat dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du micromètre ( $\mu\text{m}$ ), ce qui confère à la couche la quasi dimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [34,35]. 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

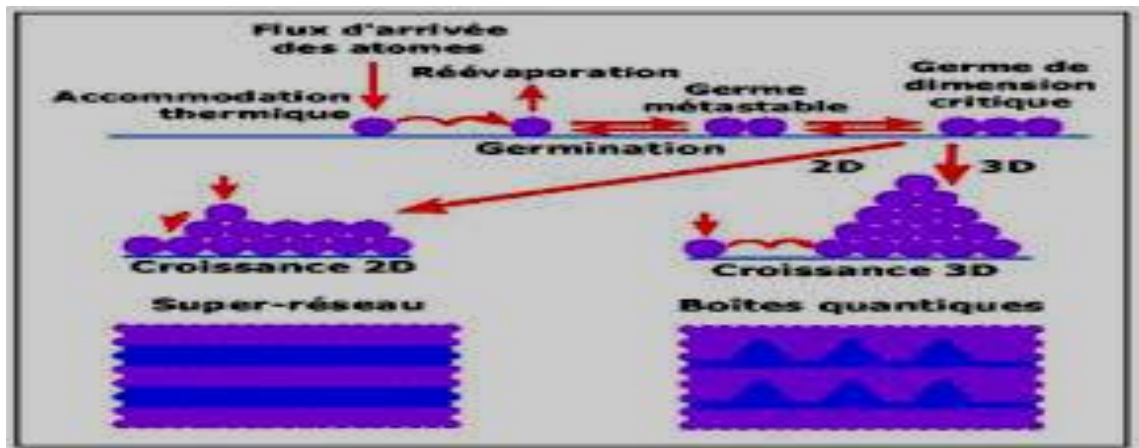
Le processus de formation d'un dépôt électrochimique d'une couche mince peut se faire par deux étapes en compétition, la nucléation (formation des premiers germes) et la croissance des germes (grossissement et recouvrement des germes).

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) [37]. (figure I.5).



**Figure I.5.** Etapes mises en jeu lors de formation d'un dépôt électrochimique d'une couche mince.

La formation des germes se fait de manière instantané ou de manière progressive. 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.6) [38].



**Figure I.6.** Représentation schématique du mode de croissance d'une couche mince.

### I.5. Techniques de dépôts des couches minces

Les couches minces d'oxydes cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  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 [39].

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 [40].

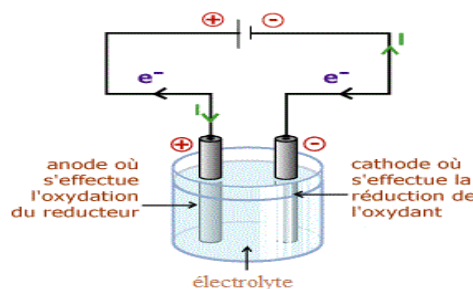
## I.6. L'électrodéposition

### I.6.1. Définition

L'électrodéposition est une technique de synthèse de films minces appartenant à la discipline de l'électrochimie. Elle permet, par l'application d'un courant électrique (utilisé comme force motrice) circulant dans un liquide conducteur (électrolyte), d'assurer une réaction chimique. Celle-ci dépend directement de la nature des sels métalliques dissous dans le bain électrolytique. Le métal à déposer est alors présent sous forme ionique et se réduit pour former un dépôt métallique solide à la cathode. Les électrons assurant la réaction de réduction proviennent de la cathode. (La figure I.7) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Au cours de la déposition, il faut veiller à ce que la source des ions métalliques à réduire soit en quantité suffisante dans l'électrolyte. Le phénomène est régi par l'équation suivante [41] :



Où M est le métal considéré



**Figure I.7 :** Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse

Le dépôt des métaux peut être effectué, soit par un potentiel imposé correspondant au pic de réduction de l'ion, soit par balayage successif. Il dépend essentiellement du matériau, de l'électrolyte et du milieu réactionnel (solvant, pH, concentration)

### I.6.2. Méthodes de dépôt électrochimiques

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

- **Principe**

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple : c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox (oxydoréduction), qui sont déclenchées par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique. L'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques  $M^{n+}$  de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. 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 **(I.6) [05]**.



### I.6.3. L'électrodéposition des oxydes

Le mécanisme de l'électrodéposition de l'oxyde 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 :



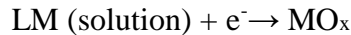
Avec P (M) : précurseur de métal et P (O) : précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution.

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

- **Dans le premier cas** : le précurseur du couple oxydoréducteur 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, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



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. Dans ce cas, on peut citer l'exemple de l'électrodéposition de l'hydroxyde de titane, en présence de NO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



Rappelons que dans notre cas, nous nous sommes toujours placés en solution saturée, ce qui nous permet de supposer que dans le volume de l'électrolyte nous pouvons minimiser la migration des espèces et que nous n'avons ni agité la solution, ni mis en mouvement les électrodes, et donc que le transfert de charge est essentiellement dû à la diffusion. Le précurseur utilisé peut être des ions nitrites, l'oxygène (O<sub>2</sub>) ou le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), acétate de sodium ou acétate de cuivre [42-43].

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

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

### a. Température

L'augmentation de la température agit en abaissant particulièrement les surtensions et en agissant directement sur la vitesse de formation des cristaux. Elle permet aussi la préparation des solutions plus concentrées en augmentant la solubilité des sels [44].

**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 [45].

**c. Tension d'électrolyse**

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 électroactive,
- Une température peu élevée,
- Une absence ou une agitation faible [46].

**d. Densité de courant**

La densité de courant  $i$  ( $mA/cm^2$ ) étant le rapport entre l'intensité de courant (A) et la surface de l'électrode immergée dans l'électrolyte en ( $cm^2$ ). Les densités de courant assez élevées favorisent des dépôts à structure fine. Cependant, à de très hautes densités, on obtient des dépôts poreux et spongieux, souvent peu adhérents à la cathode et peuvent être parfois pulvérulent [47].

**e. Agitation**

L'agitation du bain électrolytique agit comme facteur facilitant la diffusion des ions et s'oppose donc à l'épaississement de la couche de diffusion [45].

**f. Etat de surface de substrat**

Le traitement de surface à recouvrir est extrêmement important, il faut donc éviter toute interposition de substance étrangères, graisse, dépôt d'impureté, 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 [48].

**g. Temps d'électrolyse**

Le temps d'électrolyse a une relation directe avec la qualité de dépôt, selon la loi de FARADAY :

$$m_{th} = M.I.t / n .F$$

Avec :

I : intensité de courant appliquée (A)

t : temps d'électrolyse (s)

M : masse atomique du métal(g)

n : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday=96500 C

$m_{th}$  : masse théorique de dépôt (g)

Le temps d'électrolyse influe aussi sur le rendement cathodique dans l'électrodéposition des métaux [48].

**I.7. Généralités et étude bibliographique sur les nitrates****I.7.1. Définition des ions nitrates**

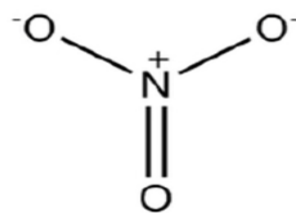
Les nitrates sont des substances chimiques naturelles qui entrent dans le cycle de l'azote. Les nitrates sont beaucoup utilisés dans les engrais inorganiques et les explosifs, comme agent de conservation des aliments et comme substance chimique brute dans divers procédés industriels. Les nitrates représentent la plus stable des deux formes de l'azote, mais sous l'action microbienne, ils peuvent être réduits en nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ), qui est la forme la plus toxique.

Les nitrates étant des sels très solubles dans l'eau, l'ion est très mobile dans les sols et pénètre dans la nappe phréatique par conséquent il contamine les eaux souterraine [49]. Les nitrates et les phosphates en excès dans l'eau sont une des causes, de l'eutrophisation des milieux aquatiques (développement d'algues dans les rivières, les lacs et en zone littorale...) et en perturbent leur utilisation. Les rejets ammoniacaux en s'oxydant en nitrates contribuent à faire baisser la teneur en oxygène. Le couple nitrate perturbe l'équilibre acido-basique favorisant une espèce par rapport à une autre [50].

L'ingestion d'une forte teneur de nitrate peut entraîner des maladies graves et parfois mortelles, notamment chez les jeunes enfants. Certains composés N-nitrosés ou nitrosamines ont un pouvoir cancérogène chez les animaux et pourraient causer le cancer chez l'humain [49].

### I.7.2. Composition et formule chimique

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est  $\text{NO}_3^-$  (**Figure I.8**). Sa masse moléculaire est de  $62 \text{ g.mol}^{-1}$ . L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté  $\text{N-NO}_3^-$ . Ainsi un gramme d'ion  $\text{NO}_3^-$  correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique. Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les micro-organismes. Pour cette raison, les sels de nitrate comme par exemple le nitrate de potassium (encore appelé salpêtre, de formule  $\text{KNO}_3$ ), le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ), le nitrate de calcium ( $\text{Ca(NO}_3)_2$ ) ou le nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés. Le nitrate est également utilisé pour la composition d'explosifs ou de ciments spéciaux, comme additif et colorant alimentaire, pour la coagulation de latex, dans l'industrie nucléaire et pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques.



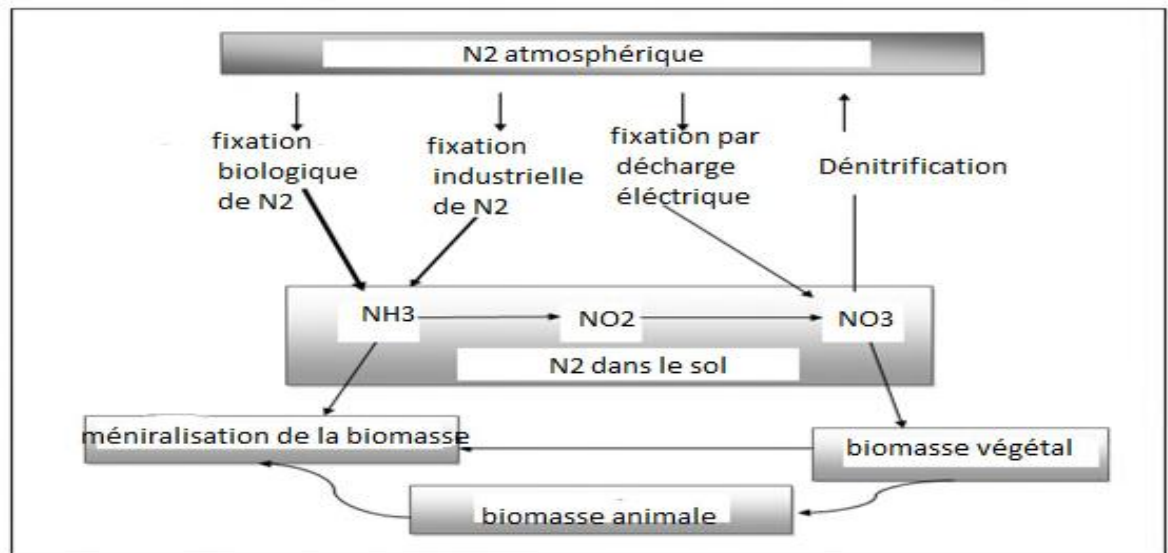
**Figure I.8** : Formule chimique de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ )



## I.7.3. Cycle d'azote

L'azote total est réparti en trois formes essentielles (**figure I.9**)

- L'azote atmosphérique
- L'azote dans le sol et l'eau
- L'azote dans la biomasse



**Figure I.9 :** Cycle de l'azote [51]

Les échanges complexes entre ces trois formes sont connus sous le nom de cycle de l'azote [47]. L'azote du sol pénètre dans la biomasse en grande partie sous forme de nitrates qui seront absorbés par les plantes et les microorganismes. L'azote nitrique est converti en azote organique sous forme d'acides aminés et sous forme d'autres composants azotés qui constituent les protéines et d'autres macromolécules.

L'azote passe chez l'animal par les plantes, puis retourne au sol sous forme de déchets ou de matière organique décomposée. Au cours de sa décomposition, l'azote organique subit une ammonification, soit une transformation en ammoniac par une série de microorganismes. Une partie de l'ammoniac se volatilise dans l'atmosphère, mais la majorité est recyclée en nitrates par des bactéries de sol. Au début, l'ammoniac est oxydé en nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) par des bactéries du genre (*Nitrosomonas* et *Nitrococcus*), et ensuite le nitrite est oxydé en nitrate par d'autres bactéries du genre *Nitrobacter* [51].

#### I.7.4. Détection électrochimique des nitrates

La réduction électrocatalytique des ions nitrate et nitrite a été largement étudiée au cours de ces dernières années. L'objectif principal est de développer un outil pour la maîtrise de la teneur en nitrate des eaux naturelles, tant du point de vue des rejets dans l'écosystème, que de celui de la qualité de l'eau potable. La voie électrochimique peut également être considérée comme moyen de production de composés azotés utiles, tels que l'hydroxylamine, l'oxyde de diazote ou encore l'ammoniaque. Dans ce chapitre, nous allons brièvement décrire les résultats significatifs obtenus sur la réduction des ions nitrate et nitrite sur divers matériaux. La réduction catalytique nécessite l'apport d'un agent réducteur. Les métaux les plus souvent utilisés sont le palladium, le platine, le ruthénium, le rhodium et l'iridium [52].

Les travaux réalisés ont aussi montré que la réduction de  $\text{NO}_3^-$  ne pouvait se faire de manière efficace que sur des catalyseurs bimétalliques combinant un métal noble appelé métal parent (platine, palladium, iridium, ruthénium) et un métal facilement oxydable (l'indium, le cuivre ou l'étain) [06]. Le cuivre a été choisi comme promoteur puisqu'il permet d'obtenir la meilleure activité et la plus faible sélectivité vis-à-vis de la production de l'ammoniaque [05].

Depuis l'émergence de l'emploi de l'électrochimie pour la dénitrification des eaux, plusieurs travaux de recherches ont conduit au développement de nouveaux matériaux d'électrodes capables de générer une activité électrocatalytique satisfaisante et une sélectivité élevée pour la production d'azote. A l'image de la réduction catalytique, les premiers travaux ont été effectués sur des électrodes monométalliques.

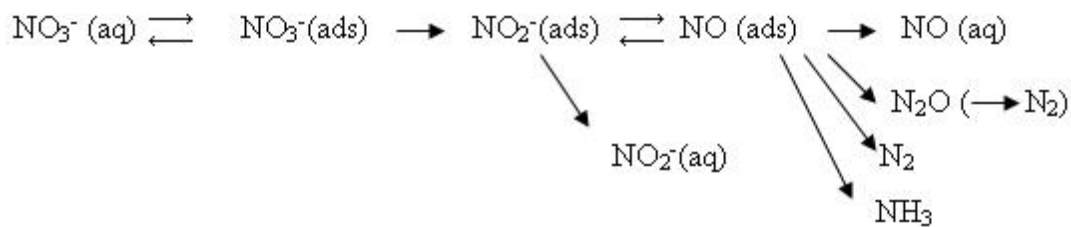
On trouve dans la littérature plusieurs études ayant pour but de comparer l'efficacité de la réduction de l'ion nitrate sur différentes électrodes solides [05] : carbone graphite [45], cuivre [05], platine (hkl) +cuivre [53], ainsi que sur d'autres électrodes flexibles (PPy/Papier) [54]. Ces recherches ont porté majoritairement sur l'influence des conditions expérimentales et sur l'identification des produits de la réduction des ions nitrates.

#### I.7.5. Mécanisme de la réduction des ions nitrates

De nombreuses études sont menées sur l'électroréduction de l'ion nitrate, qui présente les mêmes potentialités que la réduction catalytique : d'une part l'élimination de  $\text{NO}_3^-$  par sa conversion en  $\text{N}_2$  ou en produits tels que  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_2\text{OH}$ , utile pour des applications en industrie, et d'autre part la possibilité de contrôler la sélectivité de la réaction. Cependant, la réduction électrochimique de  $\text{NO}_3^-$  s'avère complexe à étudier du fait du nombre important

d'intermédiaires stables et de produits susceptible d'être formés. Ces produits dépendant non seulement de la nature de l'électrode, mais également des paramètres expérimentaux comme le pH du milieu ou le potentiel de l'électrode.

Divers métaux ont été utilisés comme matériau d'électrode pour la réduction du nitrate. Le groupe de koper [55] a étudié et comparé l'activité électrocatalytique de plusieurs métaux de transition. L'activité des différentes électrodes décroît selon la séquence suivante : Rh > Ru > Ir > Pd≈Pt et Cu > Ag > Au. Un mécanisme général de réaction est proposé, pour des faibles concentrations en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en milieu acide [36].



### I.7.6. Paramètres influençant la réduction des nitrates et nitrites

Une réaction électrochimique peut être influencée par plusieurs facteurs (figure I.6) liés à l'électrode, la composition de la solution, des conditions externes et les variables électriques telles que le potentiel et la quantité du courant. Dans les recherches réalisées à ce jour, une grande variété de matériaux, purs ou en alliage, ont été utilisés comme électrodes dans l'électroréduction des nitrates et nitrites dans des milieux acides ou basiques [02].

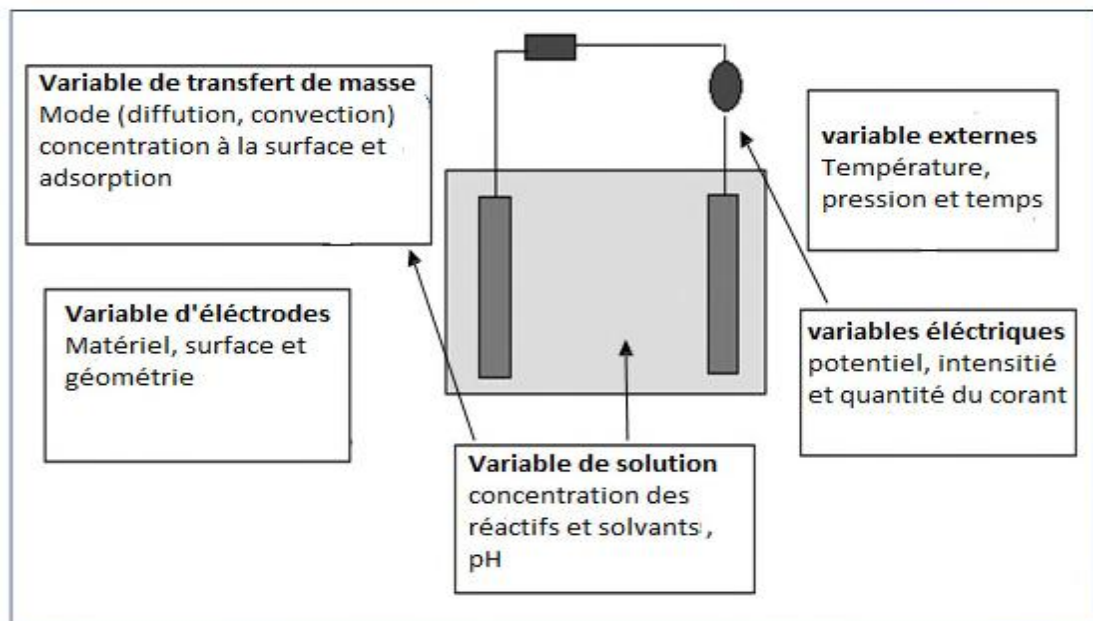


Figure I.10 : Facteurs qui influent la réaction électrochimique [32].

### I.7.7. Effets connus sur la santé humaine

La toxicité des nitrates résulte de leur réduction en nitrites et de la formation de la méthémoglobine, spécialement chez les femmes enceintes et les nourrissons. Celle-ci survient surtout chez les enfants de moins de trois mois exposés à des concentrations de nitrates dépassant les 20 mg-N/L dans l'eau utilisée pour la préparation des biberons.

La méthémoglobinémie résulte de la réduction des nitrates en nitrites par les microorganismes du système digestif, suivie de l'oxydation par les nitrites de fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) de l'hémoglobine en fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Contrairement à l'hémoglobine, la méthémoglobine est une protéine incapable de fixer l'oxygène, ce qui contribue à réduire le transport de l'oxygène des poumons vers les tissus.

D'autres études épidémiologiques (National toxicology program, 2001) ont commencé à corréler les teneurs importantes en nitrites aux problèmes de cancer dans l'estomac (formation de produit N. nitrosés). D'autres études ont permis de constater une faiblesse de la reproduction et du développement chez les animaux à la suite d'une exposition à de très fortes doses de nitrites [56].



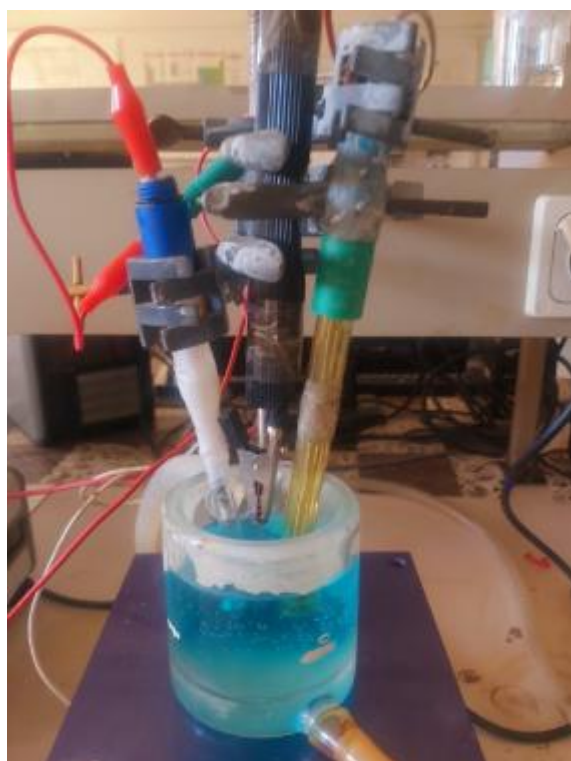
Ce deuxième chapitre a pour but de décrire les matériaux, les dispositifs et les différentes techniques utilisées dans la formation des couches minces d'oxydes de cuivre sur un substrat en cuivre. On donnera ensuite un aperçu sur les différentes techniques de caractérisation de nos échantillons à savoir : la diffraction des rayons X (DRX) qui permet de donner des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

## II.1. Conditions expérimentales

### II.1.1. Cellule électrochimique

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

La cellule contient trois électrodes : l'électrode de travail qui est le substrat, l'électrode de référence au calomel saturé et l'électrode auxiliaire ou la contre électrode en or et un électrolyte (**Figure II.1**).



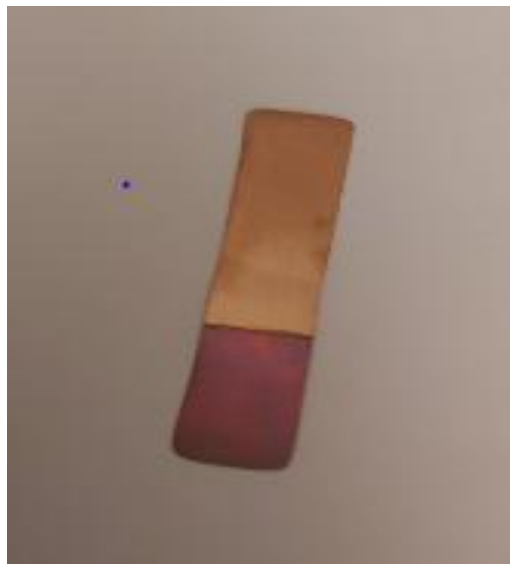
**Figure II.1** : Cellule électrochimique.

### II.1.2. Les électrodes

#### II.1.2.1. Electrode de travail

L'électrode de travail ou l'électrode redox sert pour la réaction de transfert d'électrons et aussi un support de dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Lors de notre travail, on a utilisé une plaque en cuivre, sa surface est de  $2 \text{ cm}^2$  (**Figure II.2**).

L'électrode de travail subit un traitement avant chaque utilisation, elle est polie mécaniquement avec de papiers abrasifs de référence P400, P1000 et P1200 afin d'éliminer la nature mat de la surface, rincée à l'eau distillée puis essuyée avec du papier absorbant.



*Figure II.2 : Electrode de travail.*

#### II.1.2.2. Electrode de référence

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) en chlorure de potassium (KCl) constitue par le système calomel :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$  son potentiel par rapport à l'électrode normal à l'hydrogène est égale à  $+ 0.224\text{V}$  à  $25^\circ \text{C}$ .

L'électrode de référence est placée très proche de l'électrode de travail afin de minimiser les erreurs de mesure dues aux chutes ohmiques.

### II.1.2.3. Electrode auxiliaire ou contre électrode

L'électrode auxiliaire ou contre électrode permet le passage du courant dans le montage à trois électrodes. Pour assurer un dépôt sur l'électrode de travail, nous avons utilisé une contre électrode à tige en or . Cette dernière est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.

## II.2. Milieu électrolytique

### II.2.1. Réactifs utilisés

Durant notre travail, on a utilisé des produits chimiques purs et toutes les solutions sont préparées dans une eau distillée à pH=6,5.

#### II.2.1.1. Milieu de synthèse

Les deux produits essentiels utilisés pour préparer l'électrolyte de dépôt des couches minces d'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) sont l'acétate de cuivre  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  et l'acétate de sodium  $(\text{CH}_3\text{COONa}, 3\text{H}_2\text{O})$  , leurs propriétés chimiques sont rassemblées dans les **tableaux II.1 et II.2 [11]**.

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

Produit	Formule	Masse molaire	Masse volumique	Degré de pureté	Utilisation	Apparence
Acétate de cuivre	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$	199.65 g/mol	1.88 g/cm <sup>3</sup>	99%	Fournisseur d'ion de $\text{Cu}^{2+}$	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	$\text{CH}_3\text{COONa}, 3\text{H}_2\text{O}$	136.08 g/mol	1.53 g/cm <sup>3</sup>	99%	Electrolyte support	Poudre cristalline blanche



**II.2.1.2. Milieu de détection des ions nitrates**

Les tests de réduction des ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) sont réalisés dans une solution de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) à différentes concentrations. Ces dernières sont préparées dans une solution de base de KCl à 0.1M. Leurs propriétés chimiques sont indiquées dans les **tableaux II.3 et II.4** ci-dessous :

**Tableau II.3 : Les propriétés de nitrate de potassium**

Produit	Formule	Masse molaire	Masse volumique	Degré de pureté	Utilisation	Apparence
Nitrate de Potassium	$\text{KNO}_3$	101.10 g/mol	2.11 g/cm <sup>3</sup>	99.5%	Réduction des ions $\text{NO}_3^-$	Poudre fine cristalline blanche

**Tableau II.4 : Les 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 <sup>3</sup>	99%	Solution de base pour la détection des ions $\text{NO}_3^-$	Poudre fine cristalline blanche

**II.2.2. Préparation des solutions**

Pour nos expériences, les différentes solutions utilisées sont :

**II.2.2.1. Solution de base**

L'électrodéposition des couches minces d'oxyde de cuivre sur le substrat en cuivre est réalisée dans une solution aqueuse contenant 0.2M d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ ) et 0.01M d'acétate de cuivre ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ ), l'électrolyte est ajusté à un  $\text{pH} = 6$  en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  (**figure II.3**).



*Figure II.3 : Electrolyte de dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .*

L'acétate de cuivre est utilisé en tant que producteur des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le milieu électrolytique, tandis que l'acétate de sodium est utilisé comme un catalyseur qui permet une croissance uniforme des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en libérant des ions lentement dans le milieu permettant la formation de complexe de cuivre.

**II.2.2.2. Solution de chlorure de potassium KCl**

La solution de  $\text{KCl}$  représente l'électrolyte de base pour la préparation des ions nitrates à différentes concentrations.

**II.2.2.3. Solution nitrates**

Les tests de réduction des ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), sont effectués dans une solution de chlorure de potassium ( $\text{KCl}$ ) à 0.1M.

### 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 préparée à base d'une solution des différentes couches dont l'empilement ne dépasse pas quelques micromètres d'épaisseur. Il doit répondre à différents critères chimiques et mécaniques, tels que la nature et la qualité de substrat influent 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'impuretés, 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.

Avant chaque essai, l'électrode en cuivre est bien polie mécaniquement avec du papier abrasif de 400 à 1200, ensuite elle est nettoyée avec une eau distillée. La surface d'étude est limitée à  $3\text{cm}^2$  sur l'électrode en cuivre.

#### 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 et séchée avec du papier absorbant.

#### II.2.3.3. Préparation de l'électrode auxiliaire

Lors de nos expériences, avant chaque utilisation, l'électrode auxiliaire est nettoyée avec HCl diluée puis rincée à l'eau distillée.

### 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  $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $55^\circ\text{C}$  [14].

### II.2.4.2. pH

Le pH est l'un des paramètres qui influe sur la qualité de dépôt sur le substrat. D'après la littérature, les meilleurs films d'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) sont obtenus à des pH acides. De ce fait, on a ajusté le pH à 6 [14].

### II.2.4.3. Eau distillée

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

## II.3. Montage expérimental

### II.3.1. Potentiostat/ 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....) (**Figure.II.4**). 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.



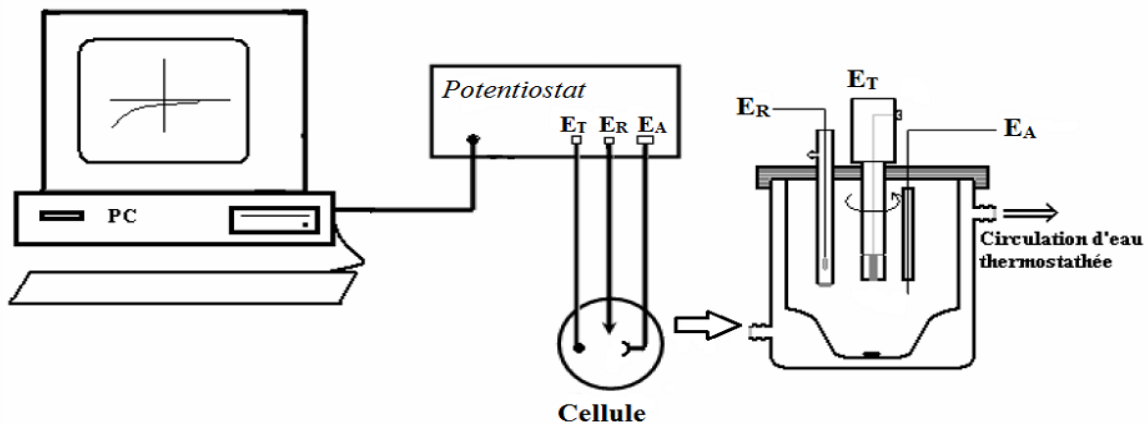


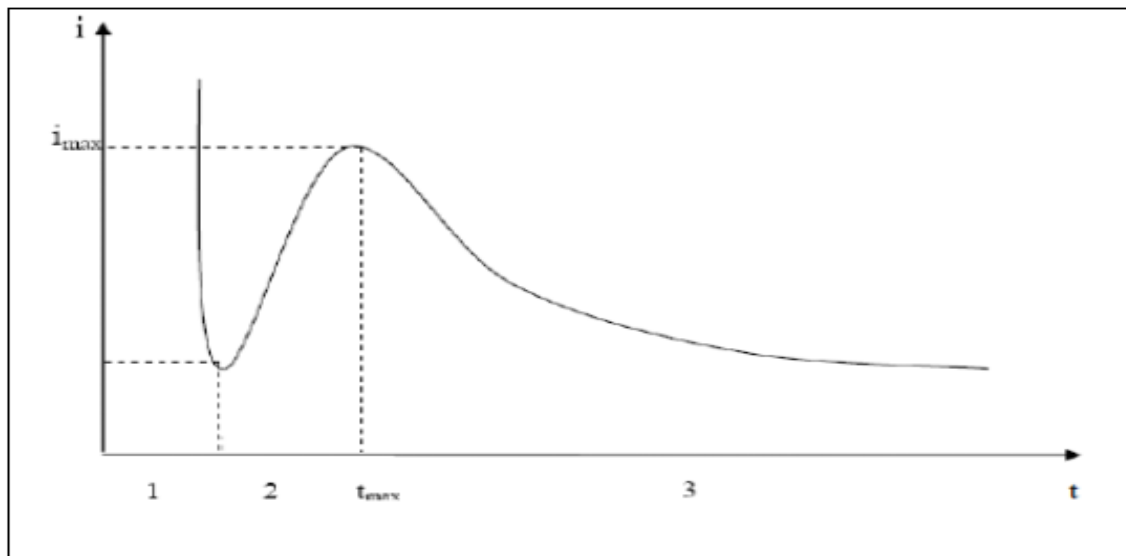
Figure II.4 : Montage global de l'installation.

### II.3.2. Techniques électrochimiques expérimentales

Les principales techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration des couches minces d'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ) et pour les tests de réduction des ions nitrates sont : la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.

#### II.3.2.1. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des méthodes théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [57].



**Figure II.5.** Courbe courant-temps correspondant à la formation de germes tridimensionnels

courant-temps présentent la forme donnée sur (**la figure II.5**), elle comprend trois zones distinctes :

Zone 1 : Correspond à la décharge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des germes.

Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3 : Etat stationnaire correspond à l'étape de diffusion des ions dans la solution devient limitante.

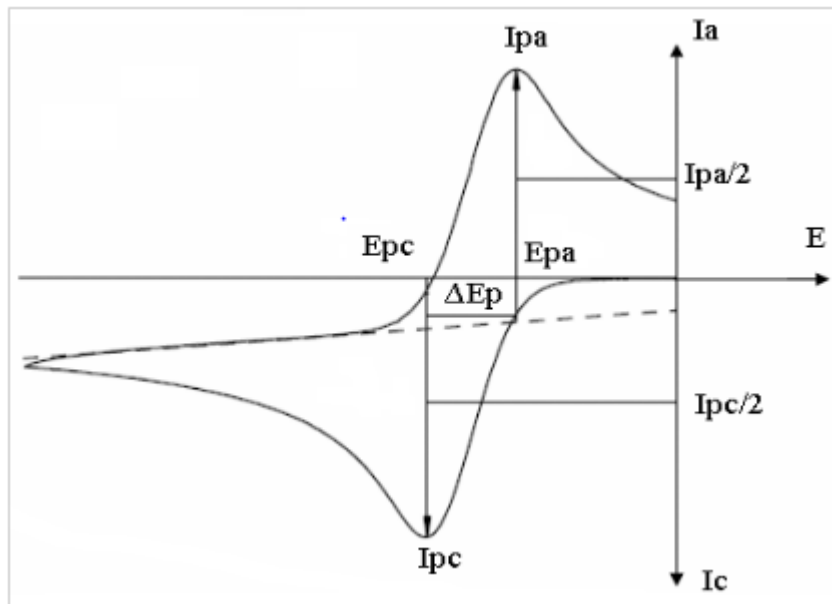
Par cette méthode, on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de  $t_{1/2}$ . Pour une nucléation progressive, le courant est fonction linéaire de  $t_{2/3}$ . La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

Afin de définir quel type de nucléation intervient dans la synthèse des dépôts de métaux nobles sur un substrat de cuivre, ces modèles ont été comparés aux courbes chronoampérométriques tracées pour différents potentiels appliqués.

### II.3.2.2. Voltamétrie cyclique (VC)

La voltamétrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de

composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogramme ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure ci-dessous (**Figure II.6**)



**Figure II.6** : Voltampérogramme cyclique d'un couple Redox [54]

Avec :

- $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : courants de pic anodique et cathodique ;
- $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiels de pic anodique et cathodique ;
- $E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$  : potentiels à mi-hauteur pics anodiques et cathodique ;
- $\Delta E_p$  : différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

### II.4. Méthodes de caractérisation des couches minces de l'oxyde de cuivre

Pour caractériser les dépôts réalisés, on a opté pour la méthode la plus disponible qu'est la diffraction par 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 ont été nommé

ainsi car leur nature est inconnu à l'époque. Contrairement aux 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 [59].

- **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  $\lambda$ , arrive sous incidence égale à l'angle de Bragg  $\theta$  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.7**).

$$2 d \sin\theta = n\lambda$$

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

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

La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon [59].



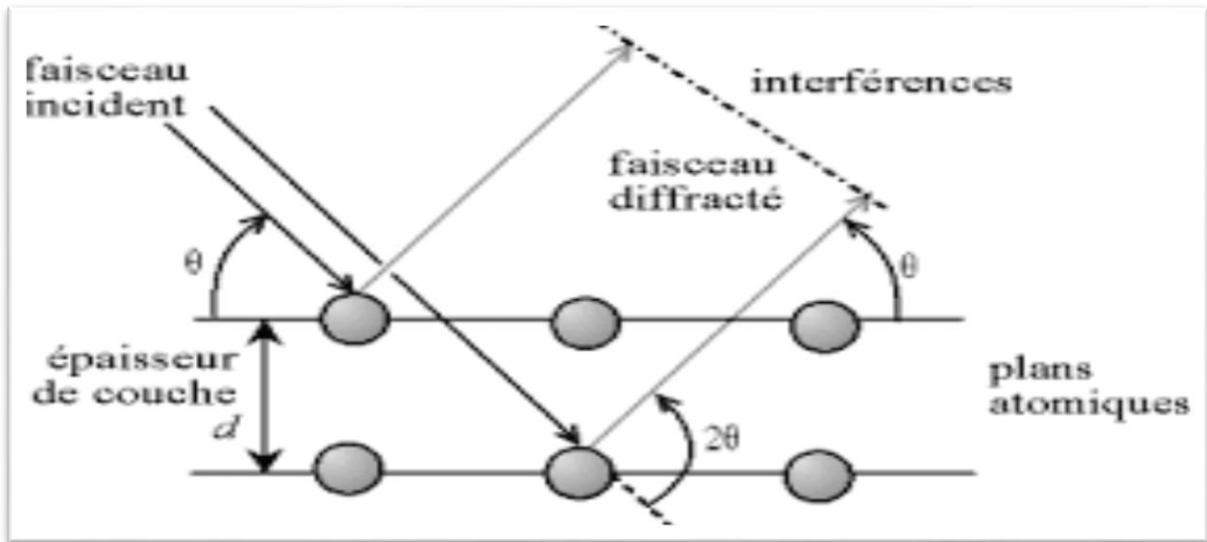


Figure II.7. Schéma du principe de la diffraction des rayons X

## II.5. Capteurs

### II.5.1. Définition

Un capteur est un dispositif électronique qui sert à transformer une grandeur physique chimique, biologique en un signal électrique exploitable [60].

### II.5.2. Qualités d'un capteur

Les qualités d'un capteur par rapport à la nature de la grandeur mesurée et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant leur résolution, leur fidélité, leur sensibilité et leur sélectivité [61] :

- **Résolution**

Plus petit incrément de la valeur mesurée qui puisse être significativement mesuré par le capteur.

- **Reproductibilité**

Ce paramètre est probablement le plus important. C'est l'aptitude d'un capteur donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.

- **Sensibilité**

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer.

- **Sélectivité**

C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu ou il est utilisé.

- **Limite de détection**

C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée.

Dans ce chapitre, nous nous sommes proposés d'étudier l'activité d'une électrode de Cu<sub>2</sub>O/Cu élaborée par électrodéposition pour la réduction électrochimique des ions nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Nous allons explorer l'influence de la concentration en ions nitrates de 0.1 à 0.6 mM, la vitesse de balayage en potentiel et la chronoampérométrie sur la réponse électrochimique due à la réduction des ions (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) sur l'électrode de Cu<sub>2</sub>O/Cu. Cette étude a notamment pour but de déterminer le nombre d'électrons échangés pour chaque étape de la réaction afin d'identifier les intermédiaires réactionnels et les produits finaux obtenus dans ce milieu.

Dans un premier temps, nous avons d'abord élaborés des couches minces d'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O sur une électrode en cuivre.

### III.1. Elaboration et caractérisation des couches d'oxyde cuivreux sur un substrat en cuivre (Cu<sub>2</sub>O/ Cu)

#### III.1.1. Détermination du potentiel du dépôt par voltampérométrie

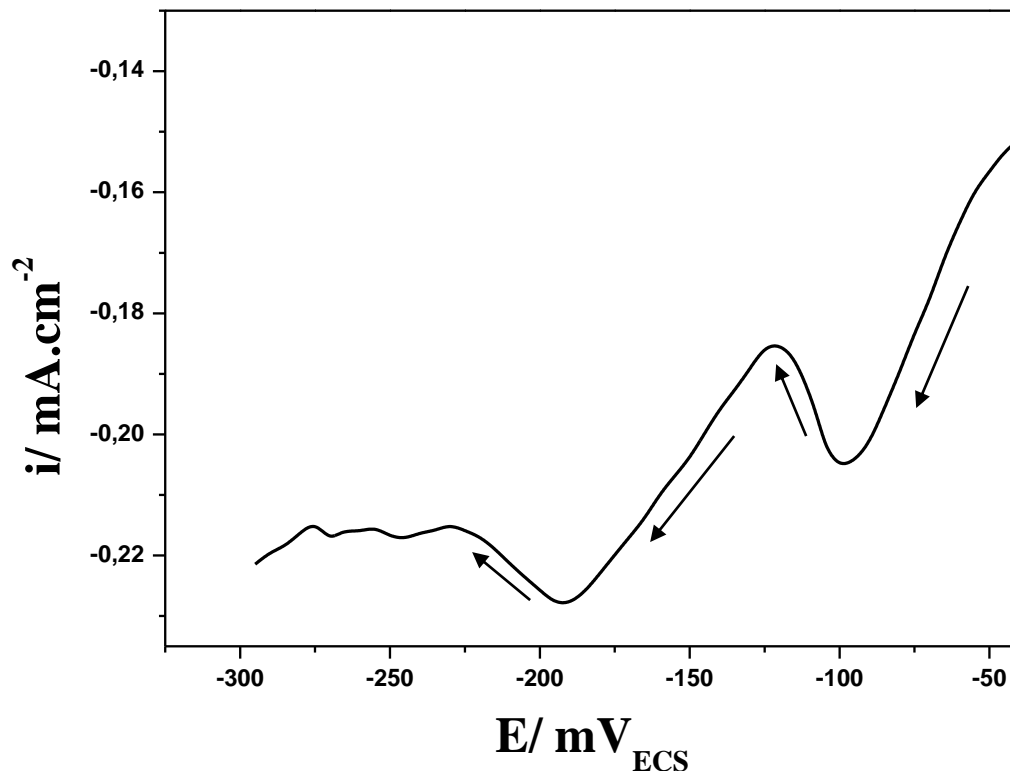
Afin d'étudier la possibilité de l'électrodéposition de cet oxyde à partir d'une solution de (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu 0,01M et CH<sub>3</sub>COONa 0,2M [14] dans un milieu aqueux, des courbes de polarisation ont été établies. Le balayage est réalisé dans une gamme de potentiel allant du potentiel d'abandon de l'électrode en cuivre vers -300 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 500 mV/min et la température de 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<sub>2</sub>O selon la réaction (**III.1**) [33].



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 (III.2) [33].





**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 le cuivre,  $\text{Ph} = 6$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$ ,  $V_b = 8 \text{ mV/s}$ .

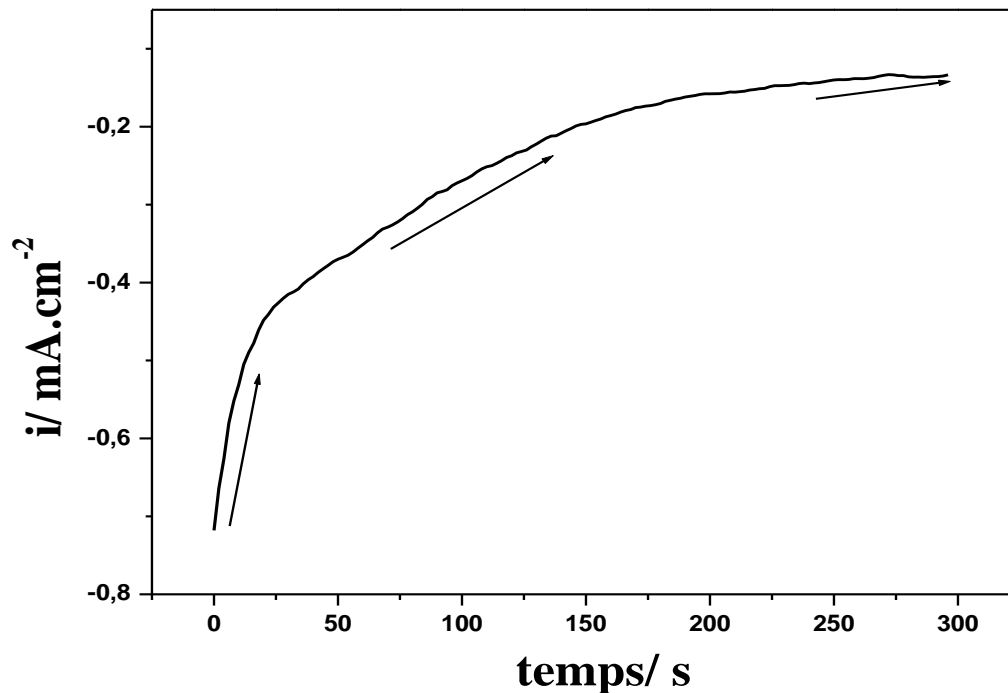
### III.1.2. Elaboration des couches d'oxyde cuivreux sur un substrat en cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ )

En exploitant les résultats de la voltampérométrie (**figure III.1**), nous avons appliqué le potentiel de  $-100 \text{ mV/ECS}$  qui correspond à la formation des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

La réponse chronoampérométrique est représentée sur la (**figure III.2**), qui correspond à l'électrodéposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en milieu  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  à  $0.01\text{M}$  et  $\text{CH}_3\text{COONa}$  à  $0.2 \text{ M}$  pendant un temps de  $5 \text{ min}$  et à la température  $55^\circ\text{C}$ .

L'allure de la courbe montre que le dépôt du film  $\text{Cu}_2\text{O}$  se fait en deux étapes :

Au début, la densité de courant diminue brutalement pour atteindre une valeur de  $-0.4 \text{ mA/cm}^2$ , qui correspond au stade de germination. Dans la seconde étape, le courant varie très peu ceci est due au recouvrement progressif du substrat en cuivre par la couche d'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Les films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenus sont uniformes, cohérents et adhérents.



**Figure III.2 :** Chronoampérométrie d'un dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  déposé en milieu acétate,  $\text{pH} = 6$ ,  $t_{\text{dépôt}} = 5\text{min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$ ,  $E_d = -100\text{ mV/ECS}$

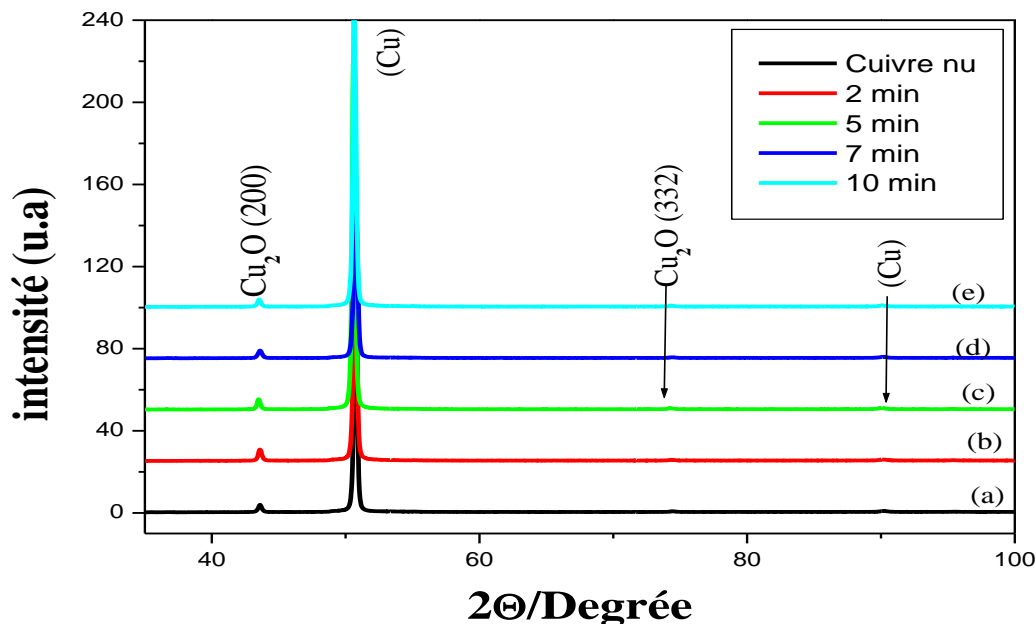
### III.1.3. Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre obtenues sur le cuivre par la diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique utilisée dans l'étude des caractéristiques des composés et leurs formes cristallisées.

La (figure III.3) illustre les résultats d'analyse par la DRX des différents films d'oxydes de cuivre obtenus en milieu  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  à 0.01M et 0.2M  $(\text{CH}_3\text{COONa})$  et à différents temps d'électrodéposition sur le substrat en cuivre. Les diffractogrammes obtenus montrent la présence des pics témoignant d'une structure cristalline.

A titre de comparaison, le spectre relatif au substrat de cuivre (en absence d'oxyde) est présenté sur la même figure (spectre (a)). Les résultats montrent la présence d'un pic pour tous les temps (2mn, 5mn, 7mn et 10mn), correspondant à l'angle de diffraction  $2\theta$  de valeurs  $42,334^\circ$  correspondant aux indices de Miller (200) caractéristique du film d'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Néanmoins, On remarque, l'apparition d'un pic supplémentaire pour le temps de 5 mn,

caractéristique de même la phase cristalline de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , observé à  $2\theta$  de valeurs  $73.597^\circ$  correspondant au plan réticulaire (332). Cependant, nous avons constaté que le dépôt obtenu pendant un temps de d'électrodéposition de 5 min est plus dense, uniforme et cohérent recouvrant la totalité de la surface du substrat.



**Figure III.3.** Diffractogrammes des rayons X des dépôts d'oxyde de cuivre/cuivre élaborés en milieu acétate à  $E = -0.1\text{V/ECS}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$ , et à différents temps d'électrodéposition.

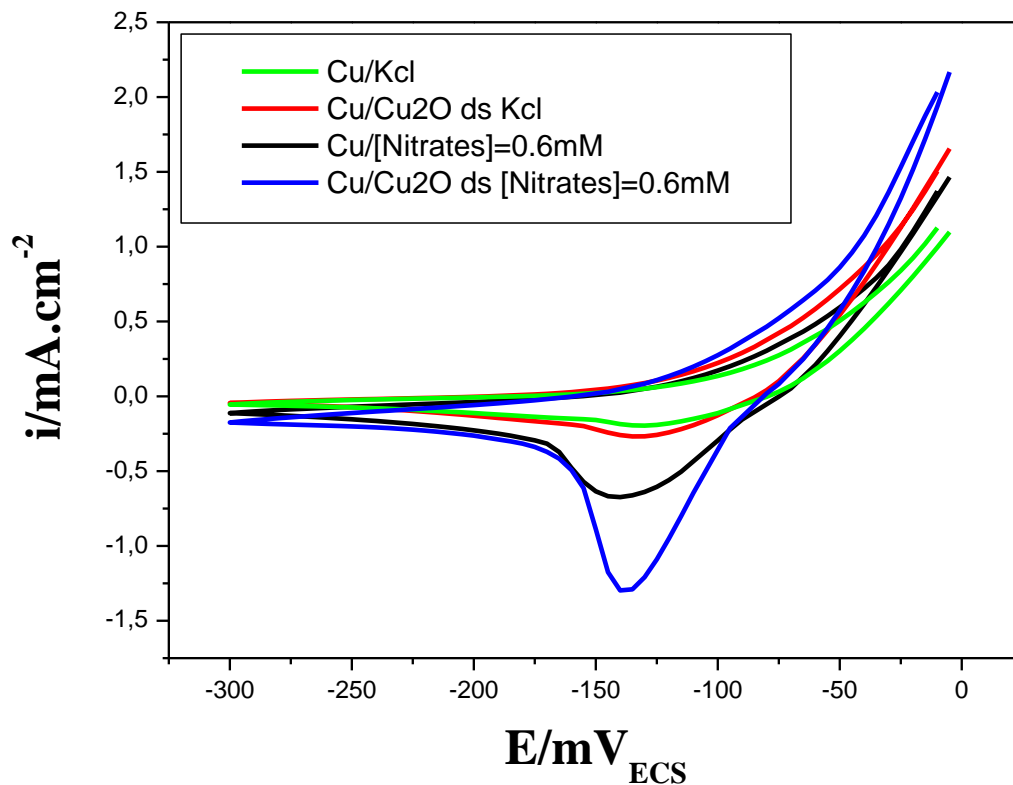
### III.2. Comportement de l'électrode Cu modifiée par un film $\text{Cu}_2\text{O}$ et non modifié vis-à-vis de la réduction des ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ )

La (figure III.4) représente les voltampérogrammes enregistrés dans les solutions de 0,1M KCl et 0.6 mM  $\text{KNO}_3$  sur une électrode de Cu seule et sur l'électrode de Cu modifiée par l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Comme le montre la **courbe (c)** de la (figure III.4), représentant l'électrode de cuivre seule en présence des ions nitrates, un pic de réduction apparaît correspondant à la réduction des nitrates.

L'électrode de cuivre recouverte par le film de  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposé par mode chronoampérométrie exhibe aussi un pic de réduction plus marquant avec une intensité du courant très importante qui correspond à la réduction des nitrates (figure III.4.d), ceci est le signe de l'augmentation de l'activité électrocatalytique par l'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O/Cu}$ ). Lors

du balayage retour, aucun pic d'oxydation n'est observé, signe que la réaction de réduction considérée est irréversible. Comparativement à l'électrode Cu nu dans la solution  $\text{KNO}_3$  qui présente un pic de réduction moins intense, on peut conclure que la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  favorise d'avantage la réduction des nitrates.



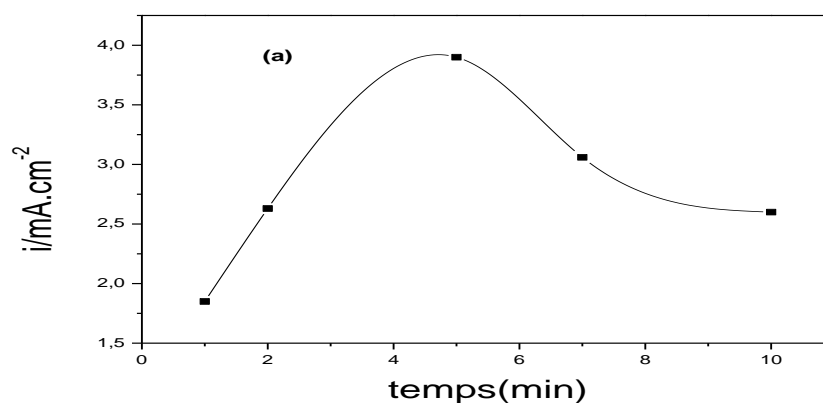
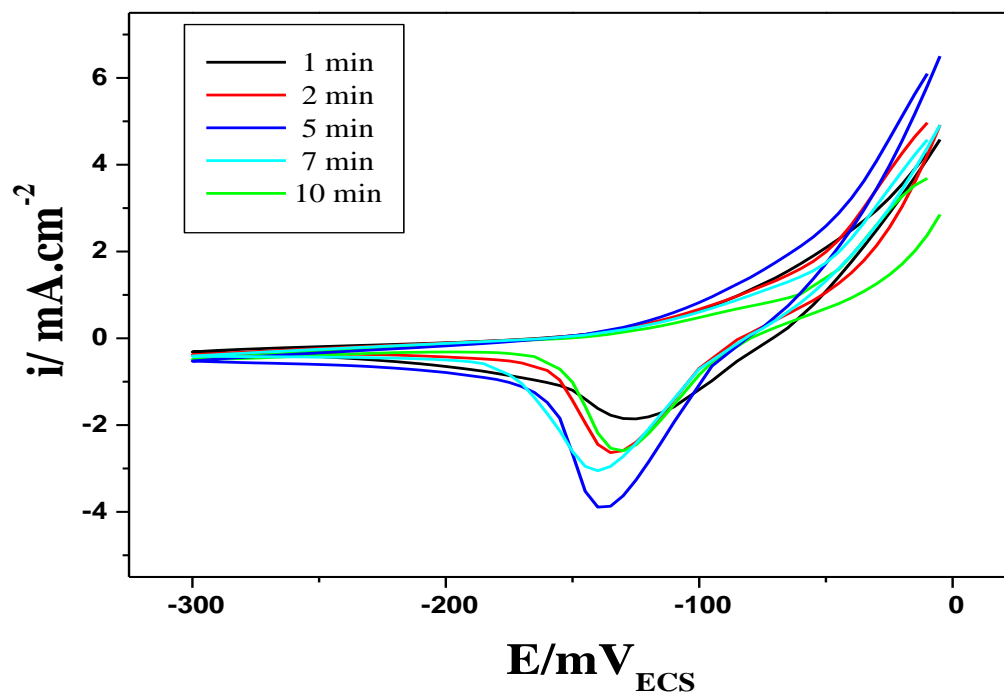
**Figure III.4 :** Comportement voltampérométriques du Cuivre et du  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  élaboré dans un milieu acétate,  $t_{\text{dépôt}} = 5\text{min}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$   $E_d = -100\text{ mV}/\text{ECS}$ , dans une solution de  $\text{KCl}$  à  $0,1\text{M}$  en absence et en présence des ions nitrates à  $0,6\text{mM}$ ,  $V_b = 500\text{ mV}/\text{min}$ .

### III.3. Influence du temps de dépôt

Il a été suggéré que le temps d'électrodéposition a une influence cruciale sur la qualité de dépôt d'oxyde cuivreux sur l'électrode en cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ) et sur son activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction des nitrates.

De ce fait, lors notre étude, nous avons suivi l'effet électrocatalytique des dépôts de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  élaborés à différents temps d'électrodéposition et à  $55^\circ\text{C}$  sur la réponse électrocatalytique de la réduction des ions nitrates (**figure III.5**). En effet, pour des temps

allant de 1min à 10 min, les courbes de réduction des nitrates illustrées sur la (figure III.5.a) montrent que la meilleure réponse électrocatalytique est obtenue pour un temps de dépôt de 5 min avec une intensité de courant plus importante. Par conséquent, le temps d'électrodéposition de 5 min est pris comme temps optimal pour la suite de notre travail.



**Figure III.5 :** Voltampérométrie de la réduction des ions nitrates à 0.6 mM, sur le film de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ , élaboré en milieu acétate, à différents temps de dépôt et à  $T = 55^\circ\text{C}$ ,  $V_b = 500 \text{ mV}/\text{min}$ .

**a :** Variation du courant du pic de réduction des ions nitrates fonction du temps de dépôt.

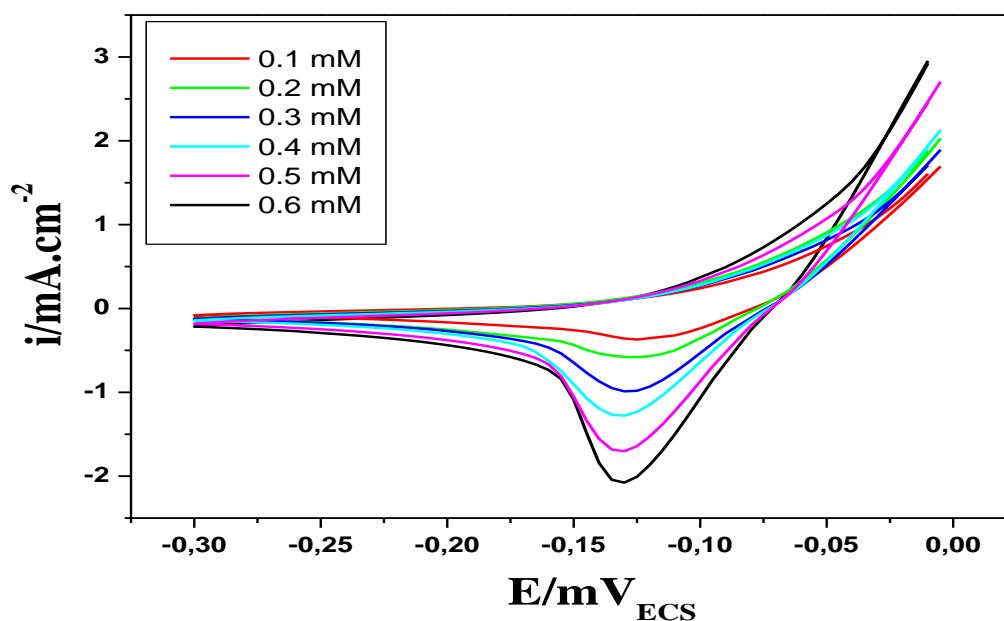


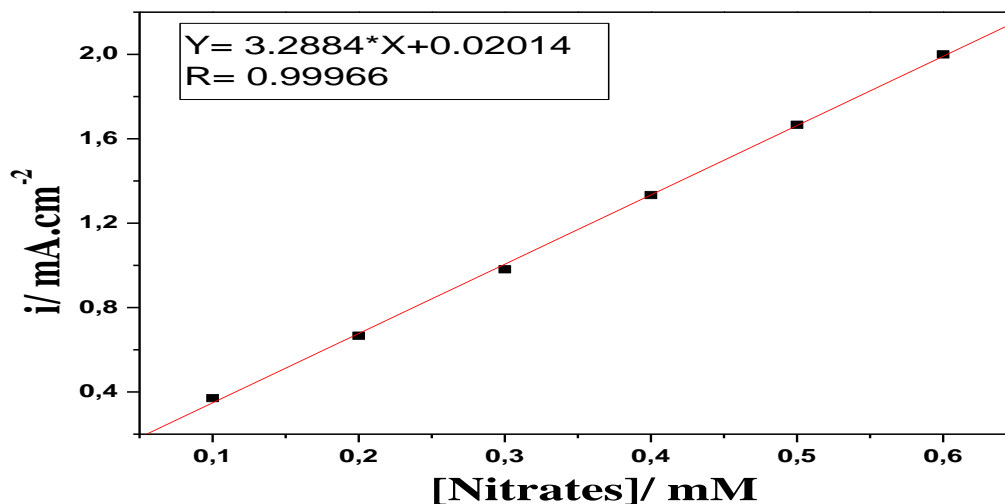
### III.4. Etude cinétique de l'activité electrocatalytique des couches Cu<sub>2</sub>O/ Cu vis-à-vis de la réduction des ions nitrates

#### III.4.1. Effets de la variation de la concentration des ions nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

L'effet de la concentration des ions nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) a été étudié, en la faisant varier progressivement de 0.1 mM à 0.6 mM, puis nous avons suivi les réponses voltampérométrique du film Cu<sub>2</sub>O/Cu et l'évolution des pics de réduction.

D'après les résultats obtenus (**figure III.6**), nous dégagons deux conséquences d'une augmentation de la concentration en ions nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) dans le milieu : d'une part, les courant des pics deviennent plus important et croient linéairement avec les teneurs en ions nitrates avec un coefficient de corrélation de 0.99966 (**figure III.6.a**), ce qui nous confirme la stabilité de notre dépôt et d'autre part les potentiels des pics se déplacent vers des potentiels plus négatifs. Cela peut se traduire par une augmentation du courant de réduction des ions nitrates sur le film mince Cu<sub>2</sub>O/Cu. Ainsi, nous pouvons conclure que l'électrode de cuivre modifié par un film d'oxyde cuivreux peut être utilisée comme capteur électrochimique pour la détection des nitrates.





**Figure III.6.** Voltampérogrammes de la réduction des ions nitrates à différentes concentrations sur  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  élaboré en milieu  $\text{KCl}$  à  $0.1\text{M}$ ,  $t_{\text{dépôt}} = 5 \text{ min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$ ,  $E_d = -100 \text{ mV/ECS}$ ,  $V_b = 500 \text{ mV/min}$ .

a : Variation du courant du pic de la réduction des ions  $\text{NO}_3^-$  en fonction sa concentration.

### III.4.2. Effet de la variation de la vitesse de balayage en potentiel sur la réduction des nitrates

Pour explorer les étapes réactionnelles associées aux pics, nous avons fait varier la vitesse de balayage en potentiel et analysé l'effet de cette variation sur le potentiel de pic ainsi que sur le courant de pic.

Comme le montre la (**figure III.7.a**), l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement des pics de réduction des nitrates vers des potentiels cathodique avec l'augmentation de l'intensité de courant de ces pics.

Ces résultats ont été déjà observés par d'autres groupes de recherche qui ont utilisé d'autres types d'électrodes modifiés. On peut citer les travaux de **T. Oznuluer et al [62]** qui ont étudié l'effet de la vitesse de balayage sur la réduction des nitrates par une électrode de cuivre modifiée avec du graphène.

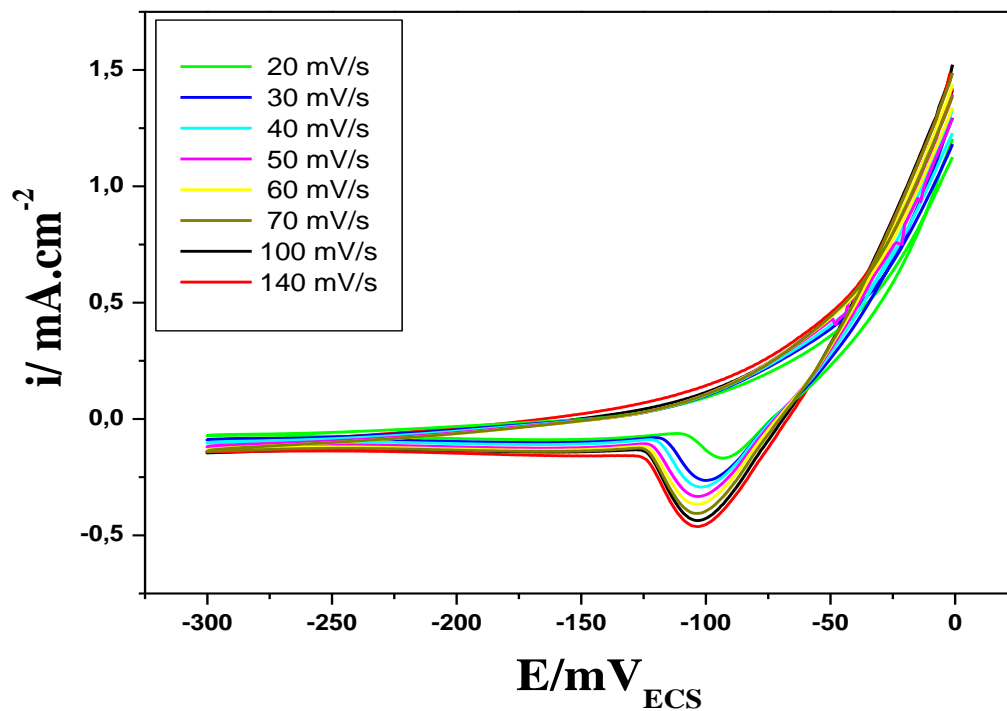
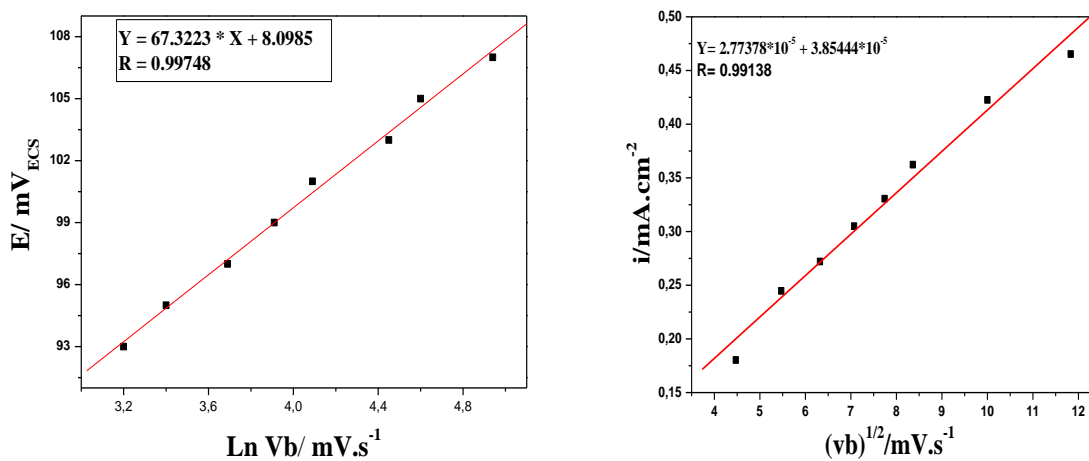


Figure III.7 : Voltampérogrammes de réduction des nitrates ( $[KNO_3]=0,6mM$ ) sur le film  $Cu_2O/Cu$  déposé à ( $E= -100$  mV,  $t = 5min$ ), à différentes vitesses de balayage.



**a** : Variation de la tension des pics en fonction du logarithme de la vitesse de réduction des nitrates sur le film  $Cu_2O / Cu$ .

**b** : Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de réduction des nitrates sur une électrode de cuivre modifié par un film de  $Cu_2O$ .

Deux relations qui lient le courant du pic à la vitesse de balayage en potentiel sont à envisager des mécanismes avec plusieurs étapes irréversibles et à plusieurs électrons si le premier transfert n'implique qu'un électron et est l'étape limitante de la réaction globale :

Pour un système irréversible, le courant correspondant à la réaction électrochimique est décrit par la loi de Cottrell [63] (Equation [III.3]) :

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{[III.3]}$$

avec  $i_p$  la densité de courant correspondant au maximum du pic (en A.  $\text{cm}^{-2}$ ),  $n$  le nombre d'électrons impliqués dans la réaction globale,  $n_a$  le nombre d'électrons mis en jeu dans l'étape cinétiquement déterminante,  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge,  $C_0$  la concentration de l'espèce redox en solution (en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce redox (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $v$  la vitesse de balayage (en  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Pour les systèmes irréversibles, le potentiel du pic  $E_p$  varie avec la vitesse du balayage en potentiel. Pour une réduction,  $E_p$  se déplace vers les potentiels cathodiques. Cette variation, donnée par l'équation [64] [III.4], permet de calculer la valeur de  $\alpha n_a$  :

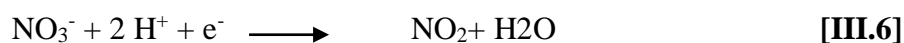
$$\frac{dE_p}{d \log v} = \frac{29.6}{\alpha \cdot n_a} \quad (\text{en mV}) \quad \text{[III.4]}$$

Le produit  $(\alpha n_a)$  peut également être déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\Delta E_p = E_p - E_{p/2} = \frac{1.857 R \cdot T}{\alpha \cdot n_a \cdot F} \quad (\text{en V}) \quad \text{[III.5]}$$

$F$  la constante de Faraday (96485 C par mole d'électrons).

Dans notre cas, le calcul mène à  $\alpha \cdot n_a \approx 0,50$ . Cette valeur, a été calculée en remplaçant  $\Delta E_p$ , extrait à partir du graphe reporté dans la **figure III.6.a** par sa valeur dans l'équation [III.5] et a été confirmée en remplaçant la pente de la relation linéaire entre  $E_p$  et  $\log v$ , extraite du graphe représenté sur la **figure III.6.b** par sa valeur dans l'équation [III.4]. Ainsi, en posant un coefficient de transfert de charge  $\alpha$  égal à 0,5, ce qui peut être contestable, nous obtenons  $n_a=1$  ce qui signifie que l'étape limitante de la réaction globale est la réduction des ions  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NO}_2$  selon la réaction suivante [III.6] :



Dans le cas de la réduction de  $\text{NO}_3^-$  à une électrode de cuivre modifiée  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ , nous obtenons une relation linéaire entre  $i_p$  et  $v^{1/2}$  (**Figure.III.6.c**). Nous en concluons que le processus est contrôlé par la diffusion des ions  $\text{NO}_3^-$  vers la surface de la cathode.

L'expression [III.3] nous permet donc de calculer le nombre d'électrons échangés ( $n$ ) : on obtient alors  $n = 7,75$  pour une valeur de  $D$  égale à  $1,21 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette vague peut donc être attribuée à la réduction des ions nitrate en ammoniacque selon la réaction [III.7] :



### III.4.3. Etude par chronoampérométrie des ions nitrites

Afin de confirmer davantage les informations sur le processus électrocatalytique, la méthode chronoampérométrique est aussi employée. Le chronoampérogramme de réduction des nitrates à une concentration de 0.6 mM, sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  à un potentiel imposé de -100 mV/ECS est illustré sur la (**figure III.8.a**).

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 nitrates à l'interface, puis on enregistre des paliers correspondants à la réduction de l'espèce à la surface de l'électrode.

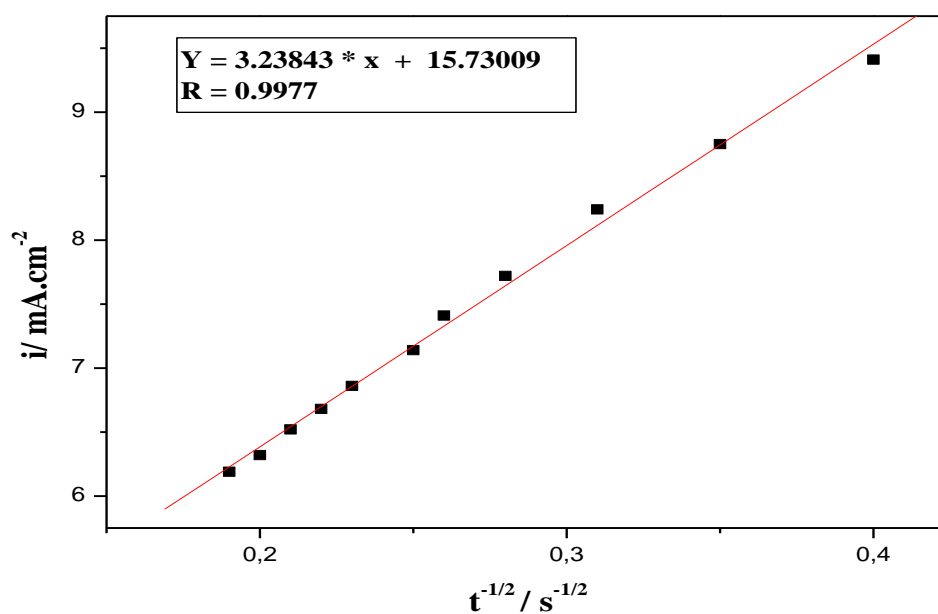
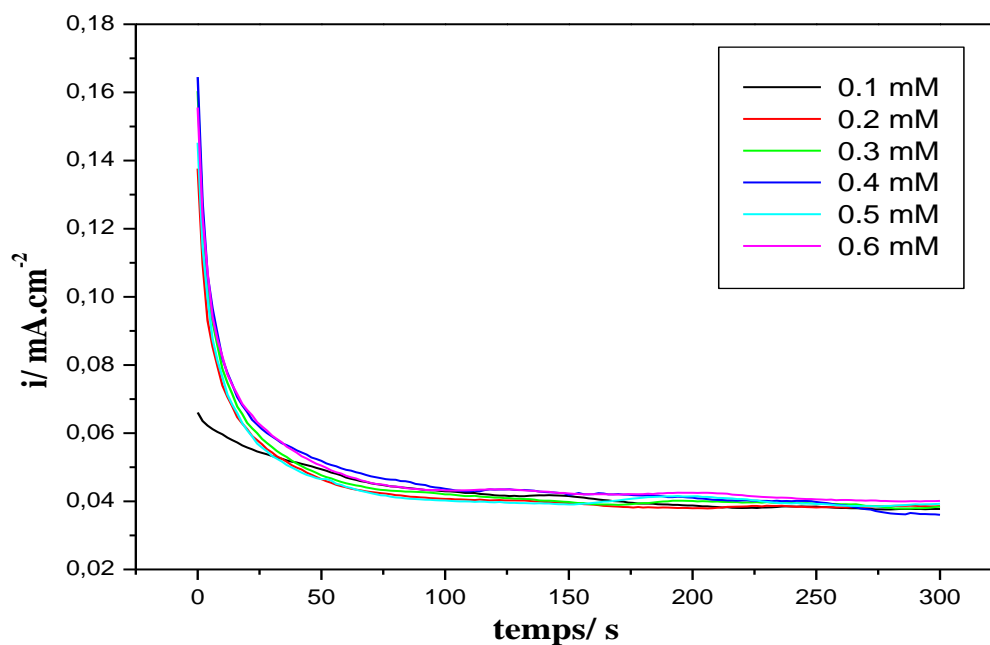
Nous remarquons, que la densité du courant enregistrée augmente avec l'augmentation de la concentration en ions nitrates.

On vérifie que pour une concentration de 0.6 mM des nitrates, la variation du courant  $i = f(t^{-1/2})$  est linéaire, avec un coefficient de corrélation de 0,9977 (**figure III.8.b**).

L'information sur le produit de réaction formé au cours de l'électro-réduction des nitrates à un potentiel cathodique donné est fourni par la détermination du nombre d'électrons consommés par la réduction de l'ion nitrate.

A partir de la pente de la droite  $i=f(t^{-1/2})$  (**figure III.8.b**) nous pouvons estimer le nombre total d'électrons transférés durant la réaction de réduction des nitrates en utilisant l'équation de Cottrell [III.3].

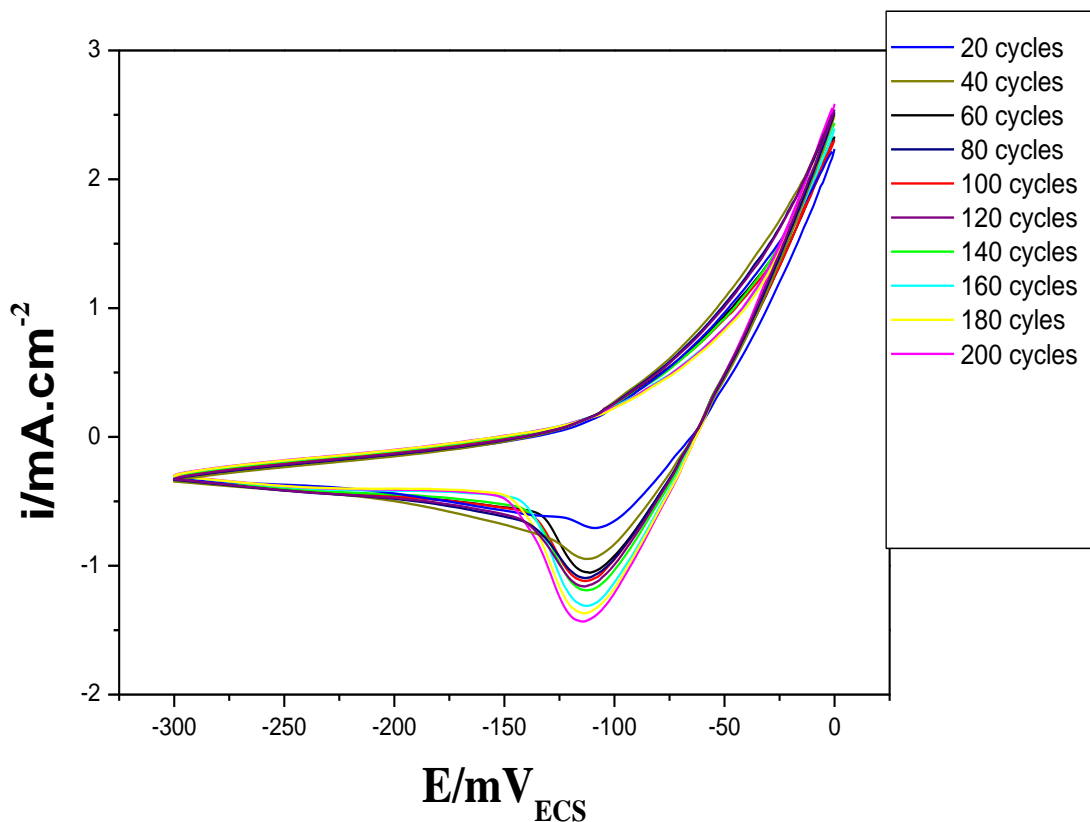
Pour une concentration de 0,6 mM en ions nitrate,  $D=1,02 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  le nombre d'électron transféré ( $n$ ) égale à 7,901 ( $n=8\text{é}$ ) qui correspond au nombre d'électron échangé lors de la réaction de réduction de nitrates en ammoniac [III.8].



**Figure III.8 :** Chronoampérogramme de réduction des nitrates à une concentration de 0.6 mM en ions, sur le film Cu<sub>2</sub>O/ Cu à un potentiel imposé de -100mV/ECS.  
(b) : Courbe de Cottrell, pour une concentration de 0,6 mM en nitrate.

### III.5. Stabilité à long terme de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ vis-à-vis de la réduction des ions nitrates

La stabilité du film de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ , élaboré dans les conditions citées ci-dessus vis-à-vis de la réduction des ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), a été déterminée en mesurant le courant de réponse durant 200 cycles, dans une solution à 0.1M de KCl contenant 0.6 mM en ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), avec une vitesse de balayage de 50 mV/s (**Figure III.9**). Les résultats obtenus montrent une légère diminution de la densité de courant avec l'augmentation du nombre de cycles. Ainsi, on enregistre une diminution de 10 % après 100 cycles et de 20% après 200 cycles. Cela démontre la stabilité et la durabilité élevée de la couche mince de  $\text{Cu}_2\text{O}$  vis-à-vis de la réduction des ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ). Cela est probablement dû aux bonnes propriétés morphologiques du film  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur la surface de l'électrode en cuivre.



**Figure.III.9 :** Voltampérogrammes cycliques continus de la réduction des ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) à 0.6 mM sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ , pendant 200 cycles.  $V_b = 500$  mV/min

# Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était de mettre au œuvre un nouveau matériau d'électrode, sélectif, stable dans le temps et suffisamment sensible pour détecter les nitrates dans les milieux naturels.

Le cuivre a été choisi en tant que matériau d'électrode en raison de ses propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction des nitrates. Cependant, sous forme massif, il n'est pas assez sensible pour une analyse directe en raison d'une surface active trop faible. La stratégie mise en place a donc consisté à élaborer des électrodes à base de cuivre présentant une surface active plus importante. Pour cela, plusieurs méthodes électrochimiques, basées sur l'oxydation ou bien la réduction sur des électrodes modifiées ont été développées.

Notre travail consiste :

- Dans un premier temps, à l'étude de l'électrodéposition des couches minces d'oxyde de cuivreux par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie sur un substrat en cuivre. L'influence de certains paramètres a été étudiée dans le but d'améliorer la qualité du dépôt.
- Dans un second temps, les performances électrocatalytiques de ces films  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  vis-à-vis de la réduction des nitrates ont été réalisées.

Les résultats obtenus ont montré que sur l'électrode de cuivre, un meilleur dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été obtenu à un potentiel de  $-100 \text{ mV/ECS}$ , à une durée de temps de 5 min et à une température de  $55^\circ\text{C}$ . Avec ces conditions opératoires optimisées, les tests électrocatalytiques sur la réduction des ions nitrates ont été effectués sur les électrodes ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ).

Les résultats de cette étude ont montré que, l'électrode de cuivre modifiée par un film de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , présente une excellente activité électrocatalytique.

- Les résultats sont reproductibles sur un intervalle de concentration de  $0,1 \text{ mM}$  à  $0,6 \text{ mM}$  en ions nitrates.
- L'effet de la vitesse de balayage en potentiel de l'électrode cuivre modifiée  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ , nous a permis de déterminer le nombre d'électrons consommés par la réduction de



l'ion nitrate, qui est égale à 8 et qui correspond au nombre d'électron échangé lors de la réaction de réduction de nitrates en ammoniac.

- L'étude par chronoampérométrie nous a permis de déterminer le coefficient de diffusion pour la réduction des ions nitrates dans le milieu considéré.

En conclusion, l'électrode  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  semble mieux adaptée comme capteur chimique pour la détection des nitrates en raison de sa plus grande sensibilité, une stabilité avec une durée d'utilisation durable par rapport à l'électrode en cuivre non modifiée.

Bien que les électrodes développées aient montré des propriétés intéressantes, des perspectives sont encore envisageables. Il serait intéressant de compléter l'étude par des méthodes analytiques afin d'approfondir l'étude du mécanisme de réduction des ions nitrates.

### Références bibliographiques

- [01]. A.Hmadi, A.Tahaoui, Assessment of the physicochemical water quality of the Moulouya river, *Environmental monitoring and assessment*, 194(2022), 1-17.
- [02]. B.Talhi, Thèse de doctorat, université de Québec, Canada, (2010).
- [03]. European copperinstitute <http://www.eurocopper.org/>. (2009).
- [04]. H.H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, ppur presses polytechniques, (2007).
- [05]. B. Bouzidi, Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas, Sétif, (2018)
- [06]. S. Amirat, Thèse de doctorat. Département de Chimie, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2012).
- [07]. V. Heresanu, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble 1, (2004).
- [08]. J.Mallet, Thèse de doctorat, Université de Reims Champ AGNEARDENNE, (2004).
- [09]. X. Fang, L. Wu and L. Hu, *Advanced Materials*, 23 (2011), 585–598.
- [10]. K.S.A. Butcher et T .L. Tansley, *Superlattices and Microstructures*, 38 (2005), 1-37.
- [12]. A. Cheurfa, F. Bellahcène, Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2016)
- [13]. O. Benhamouche, T. Djermoun, Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2015).
- [14]. T. Imloul, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, (2017).
- [15]. A.Thabor, J.F.Pverson, *Mater, Lett* 57 22-23 (2003) 3676-3680.
- [16]. P. Douzou, J.M. Thuillier, Sur les caractères de semi-conductivité de la sérumalbumine, *journal de chimie physique*, 57,96-100.
- [17]. J. Li, J.W. Mayer. *J. Appl. Phys.* 705 (1991) 2820-2827
- [18]. Y. S. Gong, C. Lee, C.K. Yang. *J. Appl. Phys.* 7710 (1995) 5422-5425.
- [19]. K. Hauffe, *ezWerkst. Korros.* 169 (1965) 791-798.
- [20]. A. Kerdous, A. Bouchekhchoukh, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, (2012).
- [21]. A. A. Ogwa, E.Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossau, F.Placido, 53 (2005) 5151-5159.
- [22]. D. D Arhir, Thèse de Doctorat, Université de Trento, Italie, (2006).
- [23]. V. Figueiredoa, E. Elangovana and All, *Applied Surface Science* 254 (2008) 3949-3954.
- [24]. M. Kaur, K. P. Muthe, and All, *Journal of Crystal Growth*, 289 (2006), 970-675.
- [25]. L. Zhang, J. Li, Z. Chen, Y. Tamg, Y.Yu, *Applied Catalysis A* 299 (2006), 292-297.
- [26]. S. Ghosk, D. K. Avathi and All, *Vacuum*, 57, Issue 4 (2000), 377-385.
- [27]. X. M. Liu and Y. C. Zhou, *Applied Physics, A: Materials*, 81, 4 (2005), 685-689.
- [28]. M.F. Al. Kuhaili, *Vacuum*, 82, Issue 6 (2008) 623-629.
- [29]. K.S.A. Butcher et T .L. Tansley, *Superlattices and Microstructures* 38 (2005), 1-37.

## Références bibliographiques

---

- [30]. A. Mosbah, Thèse de Doctorat, Constantine, (2009).
- [31]. R. P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, *Thin solid films*. 500 (2006), 241-246
- [32]. T. Oznuluer, B. Ozdurak, H. Ozturk, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 699 (2013)1.
- [33]. G. T. Tunnel, E. Posnjak, C. J. Ksanda, *Crystal structure of ténorite*. J. Washington, Acad. Sci. 23 (1933) 195-198.
- [34]. L. S. Huang, S. G. Yang, T. Li, B. X. Cu, Y. W. Da, Y. N. Lu, S. Z. Shi, Preparation of large cupric oxide nanowires by thermal evaporation method. *J. Cryst. Growth*. 260 (2004) 130-135.
- [35]. A. Mosbah, Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri. Constantine, (2009).
- [36]. T. Ait Ahcen, Thèse de Magister, Université de Constantine, (1992).
- [37]. J.R. Tarento, G. Blaise, Etude par analyse en profondeur de l'interdiffusion en couche minces du couple Al, Cu : Cinétique de croissance des phases entre 200 et 300, *Acta metallurgie*, 36(4), 1035-1041.
- [38]. G.E. Dima, A.C.A de Vooy, M.T.M. Koper, *J. Electroanal. chem.*, (2003)554.
- [39]. S. Boudinar, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou, (2015).
- [40]. A. Khan, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2006).
- [41]. K. Seshan, Livre, « Handbook of Thin Film Deposition: Processes and Technologie », Wiliamandrew Publishing/ Noyes, New York, (2002).
- [42]. W. Dahili et S. Semai, Mémoire de Master, Université Mohamed el bachire librahimi-bordj Bou Arreridj, (2020).
- [43]. S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, *Vacuum*, 81 (2007) 708.
- [44]. C. Badre, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie curie, (2007).
- [45]. L. Lacourcelle, « introduction, revêtement métallique par voie électrolytique, technique de l'ingénieur ». Du nord (1979).
- [46]. A. Cheurfa, F. Bellahcène, Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2016).
- [47]. D. Hammiche, A/K. Sayad, Mémoire de fin de cycle, Université de Bejaia, (2000).
- [48]. R. dunod, *Electrochimie, applications industrielle*, Tome 2, Paris, France (1979).
- [49]. L. Mattarozzi, S. Cattarin, N. Comisso, P. Guerriero, M. Musiani, L. V-Gomez, E. Verlato: *Electrochim. Acta*, 89 (2013) 488.
- [50]. C. Oukaci, F. Belhadj, Mémoire de Master, Université de Bejaia (2014).
- [51]. J. Capblancq et H. Decamps, *Natures Sciences Sociétés*, N°2.10 (2002) 6-17.

## Références bibliographiques

---

- [52]. W. G. Hopkins, *Physiologie végétale*, 1er éd. Bruxelles : De Boek, XVII (2003) 514.
- [53]. N. Ikhlef, S. Messrouf, *Mémoire de Master*, université de Bejaia, (2009).
- [54]. N. Aouina, *Thèse de doctorat*, Université de Pierre et Marie CURIE de Paris 6,(2009).
- [55]. A. V. Rudnev, E. B. Molodkina, M. R. Ehrenburg, R. G. Fedorov, A. I. Danilov, Yu. M. Polukarov, and J.M. Feliu, *Russian Journal of Electrochemistry*, 45 (2009) 1052.
- [56]. S.Boukerche, W.Aouacheri, S.Saka, *Les effets toxiques des nitrates : Etude biologique chez l'homme et chez l'animal*. In *Annales de biologie chimique*, 65,4 (2007) 385-31.
- [57]. D. Oukil, *Mémoire de Magistère*, Université de Bejaia (2002).
- [58]. L. M. Abrates, J.P. Correia, *Electrochim. Acta*, 45 (25-26) (2000) 4179.
- [59]. D. Taupin, *Théorie dynamique de la diffraction des rayons X par les cristaux déformés*, 87,4 (1964) 469-511.
- [60]. D. Oukil, *Thèse de Doctorat*, Université de Bejaia, (2007).
- [61]. P. Fabry, J. Foullet, *Lavoisier*, (2003).
- [62]. L. Kamel, B. Akil, *Mémoire de Master*. Université de Bejaia (2010).
- [63]. L. Kavan, J. Koryta, J. Dvorák, « *principles of electrochemistry* », 2ème édition, John Wiley and Sons, New York, (1993).
- [64]. A. J. Bard, L.R. Faulkner, « *Electrochemical Methods* ». Wiley, New York. (2001).





---

## Résumé

L'objectif de notre étude est l'élaboration des couches minces d'oxyde cuivreux par électrodéposition électrochimique sur un substrat en cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ), dans un milieu acétate, à une température de  $55^\circ\text{C}$  et à un pH de 6. Les films de ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ) obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), puis ont été testés vis-à-vis de la réduction des ions nitrates en utilisant la voltampérométrie cyclique (CV) et la chronoampérométrie.

Les résultats ont montré que le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  réalisé à un temps d'électrodéposition de 5 min présente une excellente activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction des ions nitrates.

L'étude cinétique a révélé que la réaction de réduction des ions nitrates est régie par un processus diffusionnel irréversible avec un coefficient de diffusion de  $1,02 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les films de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  ont présentent une grande stabilité et sensibilité avec une durée d'utilisation durable, ainsi ils peuvent être utilisés comme capteurs des ions nitrates.

**Mots clés :**  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Couches minces, Electrodeposition, Réduction électrocatalytique, Nitrates.

---

## Abstract

The aim of this study was to develop copper oxide thin films electrochemical electrodeposition on a copper substrate in an acetate medium, at a temperature of  $55^\circ\text{C}$  and a pH of 6. The electrodeposition parameters such as potential, pH, temperature and deposition time have an influence on the structure and composition of the deposit, which was characterised by X-ray diffraction (DRX) and influence on the detection nitrates.

The  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  thin films obtained by chronoamperometry for electrocatalytic application were tested for nitrate ion reduction using cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry.

The results showed that the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  film obtained at an electrodeposition time of 5 min exhibited excellent electrocatalytic activity towards the reduction of nitrate ion at a reduction potential around  $-135 \text{ mV}/\text{ECS}$ . The kinetic study showed that the nitrate ion reduction reaction is governed by an irreversible diffusional process with a coefficient of  $1.02 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

The  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  thin films show great stability and sensivity with a long service life with respect to the reduction of nitrates ions.

**Key words :**  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Thin films, Electrodeposition, Electrocaatalytic reduction, Nitrates.