

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Abderrahmane Mira Bejaia**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



## *Mémoire de fin d'études*

**En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés**

**Option : Génie Chimique**

Présenté par

**ABDOUNE Kahina & ABDOUNE Siham**

### *Thème*

---

**Etude de la réaction d'oxydation du phénol sur l'acier et le cuivre  
modifiés et non modifiés**

---

Soutenu le 27/06/2018

**Devant le jury composé de :**

M <sup>me</sup> N.ALIOUANE	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Présidente
M <sup>me</sup> N. AIT AHMED	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Examinatrice
M <sup>me</sup> H.MAKHLOUFI	Professeur à l'Université de Bejaia	Encadreur
M <sup>me</sup> S.BOUFELGHA	Doctorante à l'Université de Bejaia	Co-Encadreur

**Promotion 2017/2018**

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie et corrosion à la faculté de la technologie, université A. Mira de Bejaia sous la direction de M<sup>me</sup> MAKHLOUFI Houa et M<sup>me</sup> BOUFELGHA Saliha, auxquelles nous exprimons notre profond respect et nos sincères remerciements pour leurs aides précieux et leurs disponibilités durant toute la période d'élaboration de ce travail.*

*Nous remercions aussi chaleureusement toute l'équipe de laboratoire et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Que le président de jury et les membres du jury trouvent ici nos remerciements les plus respectueux pour l'honneur qu'ils nous font, en acceptant d'examiner et de juger notre travail.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.*

*« Merci »*

## *Dédicaces*

*« Louange à ALLAH, le seul et unique »*

*Je dédie ce modeste travail à:*

*A toute ma famille et particulièrement mes chers parents qui m'ont toujours encouragé et soutenue durant les 18 années de mes études et leurs sacrifices pour m'offrir un climat de travail agréable.*

*A mon fiancé Mounir qui m'a apporté son soutien, son encouragement et son amour et à toute sa famille*

*A mes frères : Kiki, Salim, Raho*

*A mes sœurs : Melaz, Wassila, Khamssa et son mari Karim et leurs fils Chihab Eddine et Saif Eddine, Zoubida et son mari Marzouk et leur fils Jihad*

*A toutes mes ami(e)s*

*A Toute l'équipe du laboratoire d'électrochimie et corrosion  
Sans oublier ma binôme: Siham et sa famille.*

*Kahina*

## *Dédicaces*

*« Louange à ALLAH, le seul et unique »*

*Je tiens à dédier ce modeste Travail à :*

*A Mes très chers parents pour leurs soutient, leurs aide, leurs patience et leurs amour, que dieu leur offre une langue vie.*

*A ma grande mère « nana ».*

*A mes chers frères : Mheni, Nassim, Djalal et Ahmed Khalil.*

*A Toutes mes ami(e)s Kahina, Zohra, Njima, Farida, Siham, Chafou, Lamia, Roza, Sara, Lynda, Farid, Abd alali.*

*A toutes la famille ABDOUNE*

*A toute la promotion de master II génie chimique.*

*Sans oublier ma cousine et ma binôme : Kahina et sa famille.*

*Siham*

# Liste des figures

## Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Figure I.1.</b> Structure cristalline de Cu <sub>2</sub> O.....	7
<b>Figure I.2.</b> 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> .....	8
<b>Figure I.3.</b> Différentes étapes mise en jeu lors de formation d'un dépôt électrochimique.....	10
<b>Figure I.4.</b> Représentation schématique de l'état de surface au cours de la formation des premiers germes (a) nucléation instantané, (b) nucléation progressive.....	11
<b>Figure I.5.</b> Représentation schématique du mode de croissance.....	11
<b>Figure I.6.</b> Classification des procédés de dépôt des couches minces.....	12
<b>Figure I.7.</b> Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.....	13

## Chapitre II : conditions et méthodes expérimentales

<b>Figure II.1.</b> Schéma de l'électrodéposition.....	20
<b>Figure II.2.</b> Montage de la Cellule électrochimique.....	21
<b>Figure II.3.</b> Électrode de référence.....	21
<b>Figure II.4.</b> Électrode en acier.....	22
<b>Figure II.5.</b> Electrode auxiliaire.....	22
<b>Figure II.6.</b> Electrolyte.....	24
<b>Figure II.7.</b> plaque de cuivre immergé dans 0.5M NaOH.....	25
<b>Figure II.8.</b> Montage globale de l'installation.....	26
<b>Figure II.9.</b> Voltampérogramme cyclique d'un couple redox.....	27

<b>Figure II.10.</b> Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination Tridimensionnelle.....	28
<b>Figure II.11.</b> Diffractomètre des rayons X.....	29
<b>Figure II.12.</b> Schéma de diffraction de Bragg.....	30
<b>Figure II.13.</b> Principe de la loi d'absorptiomètre.....	32

### Chapitre III: Présentation et discussion des résultats

<b>Figure III.1.</b> Courbe voltampérométrique relative à l'électrodéposition des oxydes de cuivre dans $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,2\text{M}$ , $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0,01\text{M}$ , $\text{pH} = 6$ , $T = 55^\circ\text{C}$ et $E = -1 \text{ V/ECS}$ sur une électrode en acier .....	34.
<b>Figure III.2.</b> Courbes chronoampérométrie obtenues, dans la solution d'électrodéposition $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ à $0.01\text{M}$ et $(\text{CH}_3\text{COONa})$ à $0.2 \text{ M}$ , $t_d = 7 \text{ min}$ , $T = 55^\circ\text{C}$ à différents potentiels imposés.....	35
<b>Figure III.3.</b> Photo du dépôt de l'oxyde de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}$ dans $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.2\text{M}$ , $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0.01\text{M}$ à $t_{\text{depot}} = 7\text{min}$ , $\text{pH} = 6$ , $T = 55^\circ\text{C}$ et $E = -0.1\text{V/ECS}$ sur une électrode en acier.....	36
<b>Figure III.4.</b> Diffractogrammes des rayons X des dépôts d'oxyde de cuivre/acier élaborés en milieu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} = 0.01\text{M}$ et $\text{CH}_3\text{COONa} = 0.2\text{M}$ à $E = -0.1\text{V/ECS}$ , $T = 55^\circ\text{C}$ , et à différents temps d'électrodeposition.....	37
<b>Figure III.5.</b> Voltampérogrammes cycliques obtenus sur différents substrats: acier modifié par $\text{Cu}_2\text{O}$ (a), platine (b), cuivre (c), cuivre modifié par $\text{CuO}$ (d) et acier nu (e) dans $[\text{phé}] = 0.1\text{M}$ , acier modifié par $\text{Cu}_2\text{O}$ dans $[\text{NaOH}] = 0.1\text{M}$ et $[\text{phé}] = 0 \text{ M}$ (f).....	38
<b>Figure III.6.</b> Voltampérogramme de l'oxydation de phénol à $0.1\text{M}$ , sur le film de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{acier}$ , élaboré en milieu acétate, à différents temps de dépôt et à $T = 55^\circ\text{C}$ , $V_b = 500\text{mV/min}$ , $E_d = -0.1\text{V/ECS}$ .....	40
<b>Figure III.7.</b> voltampérogramme d'oxydation de phénol à différents potentiels sur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{acier}$ élaboré en milieu acétate, $t_{\text{dépot}} = 7 \text{ min}$ , $T = 55^\circ\text{C}$ , $V_b = 500\text{mV/min}$ .....	41

<b>Figure III.8.</b> Voltampérogramme d'oxydation du phénol à différentes concentrations sur Cu <sub>2</sub> O/acier élaboré en milieu acétate, $t_{\text{depot}} = 7$ min, $T = 55^{\circ}\text{C}$ , $E_d = -0.1\text{V/ECS}$ , $V_b = 500\text{mV/min}$ .....	42
<b>Figure III.9.</b> Variation de courant de pic d'oxydation de phénol en fonction de sa concentration.....	42
<b>Figure III.10.</b> Voltampérogrammes de l'oxydation de phénol, sur le film de Cu <sub>2</sub> O/acier élaboré en milieu acétate, $t_{\text{depot}} = 7$ min, $T = 55^{\circ}\text{C}$ , $E_d = -0.1\text{ V/ECS}$ à différentes vitesses de balayage.....	44
<b>(a)</b> Variation du courant du pic d'oxydation de phénol en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	44
<b>(b)</b> Variation du potentiel du pic d'oxydation de phénol en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.....	44
<b>Figure III.11.</b> Voltampérogramme de l'oxydation de phénol à 0.1M sur acier/Cu <sub>2</sub> O à différentes températures $t_{\text{depot}} = 7$ min, $E_d = -0.1\text{V/ECS}$ , $V_b = 500\text{ mV/min}$ .....	46
<b>Figure III.12.</b> Courbe d'Arrhenius tracée à partir de voltampérogrammes d'oxydation de phénol.....	46
<b>Figure III.13.</b> Chronoampérogramme de l'oxydation de phénol sur acier/Cu <sub>2</sub> O élaboré en milieu acétate, $t_d = 7$ min, $T = 55^{\circ}\text{C}$ et $E_d = -0.1\text{V/ECS}$ .....	48
<b>Figure III.14.</b> Courbe de Cottrell tracée à partir de chronoampérogramme de l'oxydation de phénol 0.1M.....	48
<b>Figure III.15.</b> Spectres d'absorption UV-Visible de la dégradation de phénol après dilution dans la gamme 200-800 nm, après électrolyse sur une électrode acier/Cu <sub>2</sub> O.....	49
<b>Figure III.16.</b> Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de phénol 0.1M sur le film Cu <sub>2</sub> O/acier élaboré à $t_{\text{depot}} = 7$ min, $E_d = -0.1\text{V/ECS}$ , $V_b = 500\text{ mV/min}$ et $T = 55^{\circ}\text{C}$ Pendant 10 cycles.....	50

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Donnés cristallographiques de $\text{Cu}_2\text{O}$ à température ambiante.....	7
<b>Tableau I.2.</b> Les principales caractéristiques cristallographiques de $\text{CuO}$ .....	9
<b>Tableau I.3.</b> Structure chimique de phénol.....	18
<b>Tableau I.4.</b> Les constantes physiques du phénol.....	19
<b>Tableau II.1.</b> Les compositions de l'acier.....	23

# Sommaire

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

## Chapitre I

### Etude bibliographique

I.1.Aspect théorique sur l'électrochimie.....	3
I.1.1.Systeme électrochimique.....	3
I.1.2. Réactions électrochimiques.....	3
I.1.3.Cémitique électrochimique.....	4
I.2.Généralité sur le semi-conducteur.....	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 les oxydes 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) (la cuprite).....	7
I.3.1.1.1. Propriétés structurales.....	7
I.3.1.1.2 Propriétés physique.....	7
I.3.1.2. Propriétés d'oxyde cuivrique CuO (Ténorite).....	8
I.3.1.2.1. Propriétés structurale.....	8
I.3.1.2.2. Propriétés physiques.....	9
I.4.Propriétés des couches minces.....	9
I.4.1.Définition d'une couche mince.....	9

I.4.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince.....	10
I.5. Technique de dépôt.....	11
I.6. L'électrodéposition.....	13
I.6.1. Définition de l'électrodéposition.....	13
I.6.2. La méthode de déposition électrochimique.....	13
I.6.3. L'électrodéposition des oxydes.....	15
- Paramètres influençant le processus d'électrodéposition.....	16
I.7. Les avantages et les inconvénients d'électrodéposition.....	17
I.8. Applications de l'oxyde cuivreux $Cu_2O$ .....	17
I.9. Généralité sur l'élément à analyser (phénol).....	18
I.9.1. Aperçu sur le phénol.....	18
I.9.2. Propriétés de phénol.....	19

## **Chapitre II**

### **Condition expérimentales et méthodes d'études**

II.1. Conditions expérimentales.....	20
II.1.1. Cellules électrochimiques.....	20
II.1.2. électrodes.....	21
• Electrode de référence.....	21
• Electrode de travail.....	21
• Électrode auxiliaire (contre électrode).....	22
II.1.3. Le substrat.....	23
II.1.3.1. Définition de l'acier.....	23
II.1.4. Réactifs et électrolytes.....	23

II.1.4.1.réactifs utilisés.....	23
II.1.4.2.Préparation des solutions.....	23
II.1.4.2.1.Solutions électrolytiques.....	24
II.1.4.2.2.Solution des tests d'oxydation de phénol.....	25
II.2.Appareillage et montage électrochimique.....	25
II.3.Méthodes électrochimique utilisées.....	26
II.3.1.Voltampérométrie cyclique.....	26
II.3.2.Chronoampérométrie (CA).....	28
II.4.Méthodes de caractérisation.....	29
II.4.1. Diffraction des rayons X.....	29
II.4.2.Spectroscopie UV-Visible.....	31
II.5. Conclusion.....	32

## **Chapitre III**

### **Présentation et discussions des résultats**

III.1.Caractéristique par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition des oxydes de cuivre sur un substrat d'acier.....	33
III.2. Elaboration du dépôt d'oxyde cuivreux Cu <sub>2</sub> O sur l'électrode de l'acier par la méthode chronoampérométrie.....	34
III.2.1. Effet de potentiel imposé.....	34
III.3. Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre obtenues sur l'acier par la diffraction des rayons X (DRX).....	36
III.4.Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique de la réaction d'oxydation du phénol.....	37
III.4.1 Influence de la nature de l'électrode.....	37

III.4.2 .Influence des différents paramètres opératoires sur le comportement électrocatalytique de l'électrode d'acier modifiée par l'oxyde cuivreux Cu <sub>2</sub> O vis-à-vis de l'oxydation du phénol.....	39
III. 4.2 1. Effet du temps de dépôt.....	39
III.4.2.2. Effet du potentiel.....	40
III.5. Etude cinétique de l'activité électrocatalytique des couches Cu <sub>2</sub> O /acier vis-à-vis de l'oxydation du phénol.....	41
III.5.1. Effet de la concentration de phénol.....	41
III.5.2. Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation du phénol.....	43
III.5.3. Effet de la température.....	45
III.6. Dégradation du phénol à tension constante (électrolyse).....	46
III.7. Reproductibilité et stabilité de la réponse électrocatalytique du phénol sur l'oxyde cuivreux acier/Cu <sub>2</sub> O.....	50
Conclusion générale.....	51
Références bibliographiques	

---

# **Introduction générale**

---

Les déchets industriels, suivant le type d'activité qui les produit, contiennent une très grande variété de polluants en concentrations suffisamment élevées pour constituer une source importante de pollution. Parmi les polluants les plus importants, on trouve les composés phénoliques, substances très toxiques et difficilement biodégradables qui se retrouvent fréquemment dans les eaux usées. Ces composés se trouvent dans les effluents de nombreuses industries, telles que les industries chimiques et pétrochimique, celles de résines et des cokeries, des pesticides, du textile, du papier, de l'industrie pharmaceutique et beaucoup d'autre [1,2].

Cet état de fait a conduit à l'avènement de méthodes de plus en plus sophistiquées pour la détection et l'élimination de ces polluants afin de minimiser leur impact sur l'environnement. La recherche de méthodes et l'élaboration de matériaux susceptibles de dégrader ces composés récalcitrants constituent de nos jours un enjeu important. Parmi ces méthodes, l'oxydation par voie électrochimique a été rapportée sur plusieurs substrats. Ce procédé électrochimique est une méthode alternative simple et moins onéreuse à mettre en œuvre, c'est de plus une technique couramment employée dans l'industrie [3]. La plupart des électrodes testées présentent un problème majeur qu'est le coût élevé, ce qui limite grandement leurs applications.

Pour résoudre ces problèmes, beaucoup d'efforts ont été faits pour réaliser des électrodes stables, facile à utiliser et à bas prix.

Le nanomonde, c'est-à-dire le monde des nanosciences et des nanotechnologies, vise à élaborer de nouveaux matériaux nanostructurés et des composants toujours plus petits. Il peut être défini comme étant l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm) [4].

Le développement, l'élaboration et les applications de ces nouveaux matériaux nanostructurés ont fait l'objet d'une intense activité de recherche au cours de ces dernières années [5].

Parmi ces électrodes, les nanostructures de semi-conducteur d'oxydes métalliques qui sont développés de manière impressionnante ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs.

En particulier, les oxydes de cuivre peuvent être considérés comme des candidats potentiels pour les capteurs électrochimiques avec d'extraordinaires propriétés (non toxicité, importante activité électrochimique, large surface de réaction etc...).

Les méthodes d'élaboration des couches minces sont très variées. On peut distinguer les méthodes physiques (telles que l'évaporation ou la pulvérisation), des méthodes chimiques, en phase vapeur ou liquide. Les méthodes physiques nécessitent un équipement très lourd et des conditions de travail très particulières (le vide, la température de substrat, la vitesse de dépôt ...). Contrairement aux autres techniques d'élaboration, la voie électrochimique est facile à mettre en œuvre, avec un équipement moins coûteux et des résultats similaires à ceux élaborés par d'autres techniques. Par conséquent nous avons choisi d'élaborer notre dépôt par voie électrochimique.

L'objectif de ce présent travail est, dans un premier temps, sur l'étude de la réaction d'oxydation du phénol sur différentes électrodes.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la préparation et la caractérisation des films d'oxydes métalliques de type  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur un substrat en acier par la méthode d'électrodéposition. Le comportement de l'oxyde cuivreux élaboré vis-à-vis de l'oxydation du phénol a également été étudié.

Pour cela, nous avons structuré ce mémoire de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur l'électrochimie, les oxydes de cuivres, leurs propriétés et donné un aperçu général sur les techniques d'élaboration des couches minces. Enfin des propriétés de phénol sont également présentées dans ce premier chapitre.

Le second chapitre est consacré à la présentation des conditions et méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail, on y définit les milieux d'étude et on y décrit les diverses techniques utilisées.

Le dernier chapitre discute les principaux résultats obtenus sur l'électrodéposition de film d'oxyde cuivreux sur l'acier et de son comportement électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du phénol.

Nous terminerons notre étude par une conclusion générale.

---

# **Etude bibliographique**

---

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu l'aspect théorique et définition de base sur l'électrochimie, puis des généralités sur l'oxyde de cuivre, suivi de quelques définitions. Nous décrivons également quelques notions sur les techniques d'élaboration des couches minces.

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

### **I.1.1. Système électrochimique**

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

La caractérisation des systèmes électrochimiques utilise principalement les deux grandeurs déjà citées : le courant et le potentiel fournissant ainsi des informations précieuses et diverses sur le système étudié. Par convention, le courant négatif est souvent associé à la réaction de réduction qui se localise à la cathode, par contre le courant positif est attribué à la réaction d'oxydation qui a lieu à l'anode.

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

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

On appelle réaction électrochimique tout processus électrochimique, impliquant un transfert de charge électrique aux interfaces formés par la mise en contact d'électrodes et d'un électrolyte. Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction.

Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



Ox/Red désigne le couple oxydant/réducteur ou le couple d'oxydoréduction dit : espèces électroactives [6].

### I.1.3. Cinétique électrochimique

Les processus électrochimiques comportent les étapes suivantes :

#### a) Transfert de matière

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

- **La diffusion** : résulte d'un déséquilibre (différence) local de concentration, créé essentiellement par un gradient de concentration établi au sein de l'interface électrochimique et le sein de l'électrolyte. Ce gradient est le résultat de consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode. Le flux ainsi engendré s'écrit :

$$\Phi_{\text{diff}} = -D \text{ grad}C \quad \text{Eq I.3}$$

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

$$\Phi_{\text{conv}} = vC \quad \text{Eq I.4}$$

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

$$\Phi_{\text{mig}} = \pm \mu C \text{ grad}V \quad \text{Eq I.5}$$

Avec :

$D$  : coefficient de diffusion de l'espèce concernée.

$C$  : la concentration de l'espèce considérée.

$v$  : la vitesse relative de déplacement des espèces électroactives.

$\mu$  : la mobilité des ions.

V : le potentiel électrique [6].

### **b) Transfert de charge**

Le transfert de charge est un processus qui se produit à l'interface électrode/ solution dans une zone très proche de l'électrode appelée double couche électrochimique, il est considéré comme étant un phénomène assez difficile, ou les ions subissent une succession de plusieurs étapes avant qu'ils se déchargent sur la surface de l'électrode.

Dans ce contexte plusieurs théories ont été mises en œuvre pour d'écrire un tel processus.

Selon la théorie de Lorenz [7], les ions présents dans la double couche électrochimique se déplacent directement vers la surface de l'électrode ou ils se désolvent, s'adsorbent puis se déchargent pour former des atomes sur la surface de l'électrode. La théorie la plus répandue est développée depuis les années 1960 par Bockris [8.9], dans ce cas, le modèle suppose que l'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface de l'électrode et diffuse superficiellement sous forme d'adion (ion solvaté et adsorbé) vers un site d'incorporation où il se neutralise pour former un atome.

## **I.2. Généralité sur le semi-conducteur**

### **I.2.1. Définition d'un semi-conducteur**

Le semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide qui conduit l'électricité à température ambiante mais moins aisément qu'un métal conducteur. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants, à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux [10].

### **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 électrons de valence ne sont pas libres pour transporter le courant électrique. Pour produire des électrons de conduction on expose les électrons périphériques à la température ou à la lumière afin de rompre les liaisons covalentes, les électrons sont alors mobiles. Les défauts ainsi créés appelés "trous" ou "lacunes"

participent au flux électrique. On dit que ces trous sont des porteurs d'électricité positive. Ces lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs avec la température ou sous la lumière [5].

### **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 [11].

## **I.3. Généralités sur les oxydes 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 [12].

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  $\text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}}$  [13]. Il est thermodynamiquement métastable et donc très peu observé [14].

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

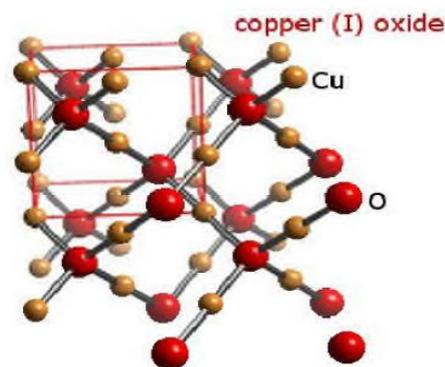
Le cuivre s'oxyde en  $\text{Cu}_2\text{O}$  sous air entre 170 et 200 °C [15,16]. La phase cuprite ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [17]. Lorsque le cuivre s'oxyde en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , il y a modification de la structure, l'insertion d'oxygène 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.

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

#### I.3.1.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) a une structure cubique assez simple (**figure I.1**). 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 [3].



**Figure I.1.** Structure cristalline de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Les caractéristiques structurales de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont reportées dans le **tableau I-1**

**Tableau I-1** : Données cristallographiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à température ambiante [18].

Groupe d'espace	Pn3m
Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )	$a = 4.27$
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	77.83
Volume molaire ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	23.44
Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	6.106
Z	2

#### I.2.1.1.2 Propriétés physiques

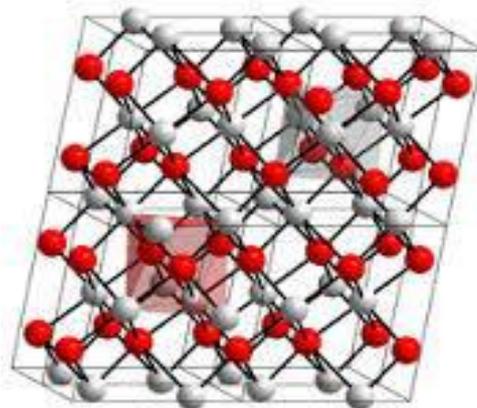
L'oxyde cuivreux est un solide rougeâtre avec une densité de  $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ . Il a un point de fusion de  $1235^\circ\text{C}$  et ne se dissout pas dans l'eau [19]. Contrairement à la plupart des autres

oxydes métallique,  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un semi-conducteur de type p. Il a une bande d'énergie interdite directe 1.9-2.1 eV [19], et peut être préparé par oxydation thermique [20,21], par oxydation anodique [22], dépôt par pulvérisation [23], et par déposition électrochimique [24]. 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  $\text{Cu}_2\text{O}$  [25]. En outre,  $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$  en vrac [19].

### I.3.1.2. Propriétés d'oxyde cuivrique CuO (Ténorite)

#### I.3.1.2.1. Propriétés structurale

L'oxyde cuivrique forme un cristal ténorite beaucoup plus compliqué avec une structure monoclinique contient quatre molécules  $\text{CuO}$ , ces constantes de réseau sont indiquées dans le tableau ci-dessous. Il s'agit d'un solide noir ionique ayant comme température de fusion et d'évaporation 1064 et 1100 °C respectivement [12]. 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 [26].



**Figure I.2.** Représentation schématique de la structure cristallographique de  $\text{CuO}$ : les sphères grises représentent les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les sphères rouges les ions  $\text{O}^{2-}$ .

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

**Tableau I.2** : les principales caractéristiques cristallographiques de CuO [18].

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 d'une cellule ( $10^6 \text{pm}^3$ )	81.12
Z	4

### I.3.1.2.2. 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  $6.4 \text{ g/cm}^3$ . Il dispose également d'un point de fusion élevé ( $1330 \text{ }^\circ\text{C}$ ). C'est un semi-conducteur de type p [27]. Contrairement à l'oxyde cuivreux, il dispose d'une large bande d'énergie (1.4eV à 1.9eV) [3].

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitation, pulvérisation, déposition électrochimique, évaporation thermique [27] et l'oxydation anodique [28].

## I.4. Propriétés des couches minces

### I.4.1. Définition d'une couche mince

La 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 été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , ce qui confère à la couche son caractère quasi bidimensionnel, cela entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces 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 qu'à chaque

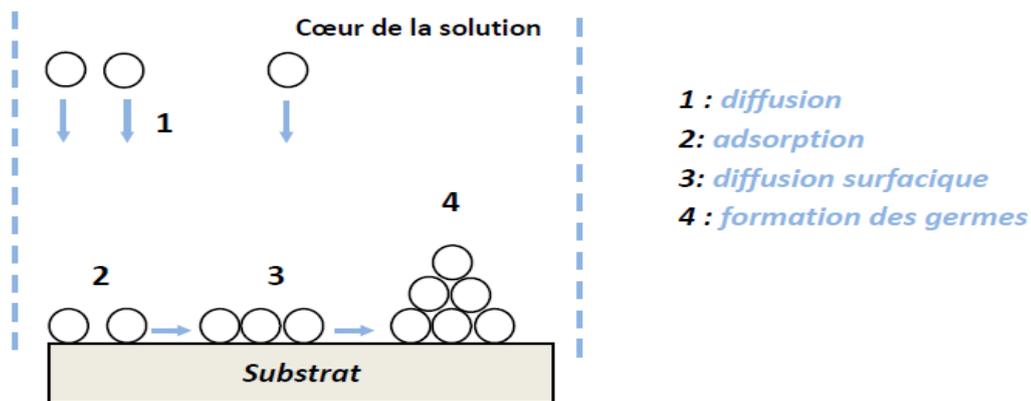
épaisseur plus faible, cet effet de bidimensionnelle sera plus important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil, son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [11].

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

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

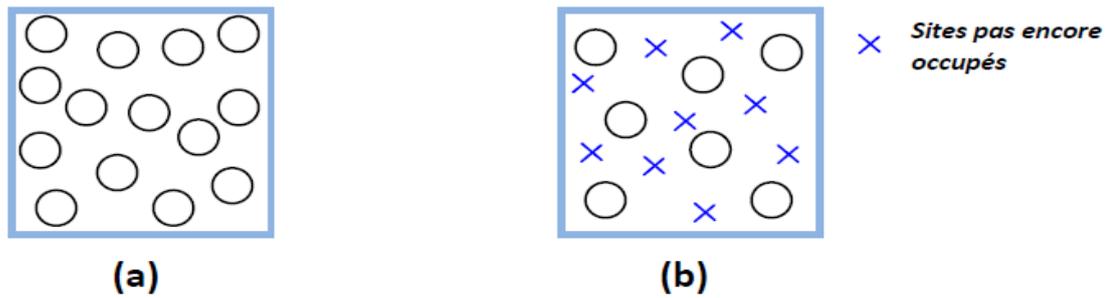
La formation des premiers germes d'un dépôt se fait par la succession de plusieurs étapes. Les ions diffusent au cœur de l'électrolyte vers le substrat puis s'adsorbent à la surface de l'électrode sur les sites disponibles et par la suite diffusent à la surface de substrat jusqu'à l'occupation des sites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

Les germes sont ensuite formés lors de transfert électronique entre l'ion adsorbé et l'électrode (l'ion se neutralise à la surface de l'électrode pour former un atome) (**figure I.3**).



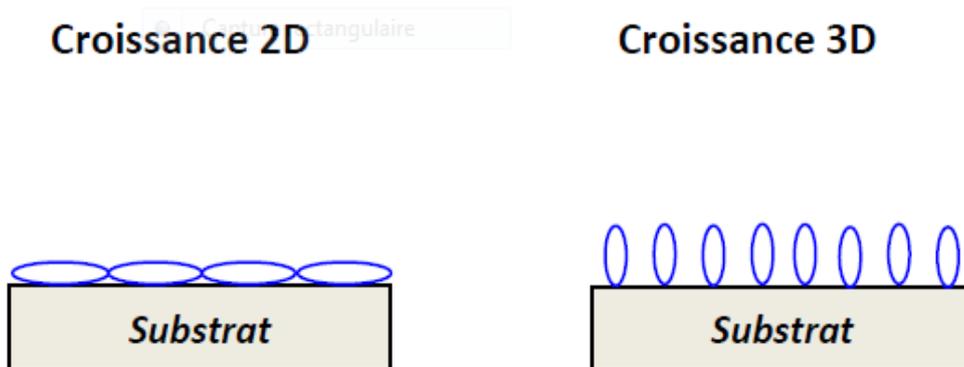
**Figure I.3.** Différentes étapes mise en jeu lors de formation d'un dépôt électrochimique.

La formation des germes se fait soit de manière instantané, c'est-à-dire que tous les germes sont formés dès les premiers instants de dépôt, ou de manière progressive, c'est-à-dire de nouveaux germes apparaissant au fur et à mesure au cours de processus d'électrodéposition (**figure I.4**).



**Figure I.4.** Représentation schématique de l'état de surface au cours de la formation des premiers germes (a) nucléation instantanée, (b) nucléation 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.5**).



**Figure I.5.** Représentation schématique du mode de croissance [6].

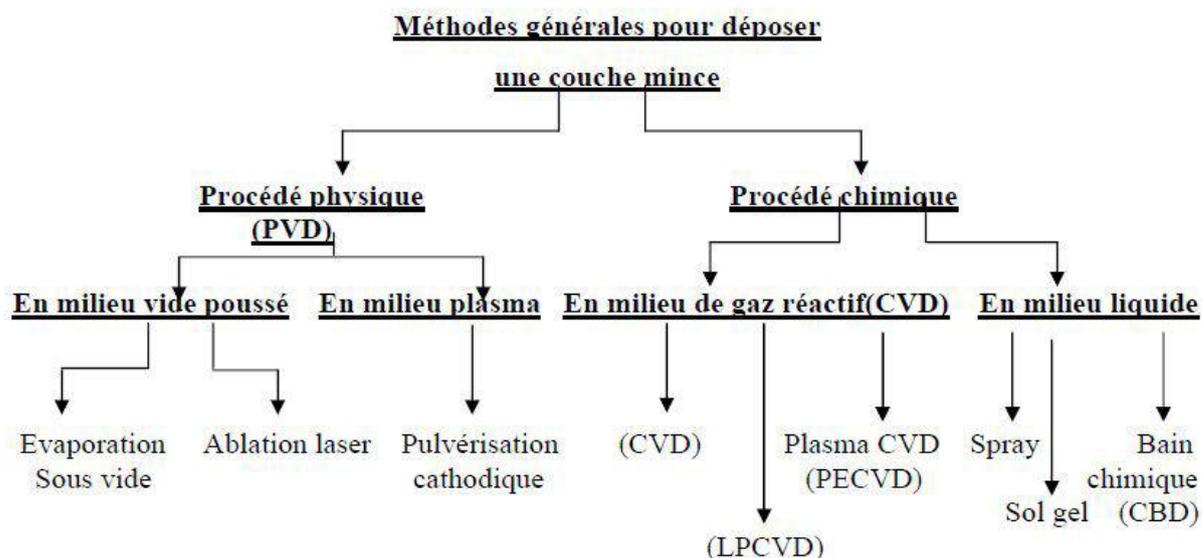
### I.5. Technique de dépôt

Le dépôt des couches minces est un processus qui consiste en l'ajout d'une mince couche d'un matériau sur un autre sous-jacent qui est le substrat. La technologie des couches minces est basée sur trois fondements : fabrication, caractérisation et applications [29].

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces (**figure I.6**).

Les méthodes physique, telle que la pulvérisation cathodique ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD ( Chemical Vapor Déposition) [30], les procédés sol-gel [31], procédés pyrosols [32]. Les méthodes physiques sont en générale utilisées en recherche, dans le domaine des films minces magnétiques, où il faut maitriser des dépôts ayant des épaisseurs de quelques angströms, et ceci est beaucoup plus facile à réaliser avec ces méthodes physiques. Nous donnons les trois techniques utilisées actuellement dans le domaine, à savoir, la pulvérisation cathodique, l'építaxie par jets moléculaires, et l'ablation laser [33]. Alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). Parmi les méthodes chimiques, nous noterons que les méthodes d'électrochimie donnent également de très bons résultats. Cependant, un nombre considérable de techniques de dépôt combine à la fois les procédés physiques et chimiques [34]. Les méthodes physiques bien qu'elles donnent des couches minces de bonne qualité, nécessitent cependant l'emploi de moyens sophistiqués et onéreux.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons essentiellement à l'électrodéposition par voie électrochimique et plus particulièrement à l'électroréduction cathodique comme moyen de préparation de film de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



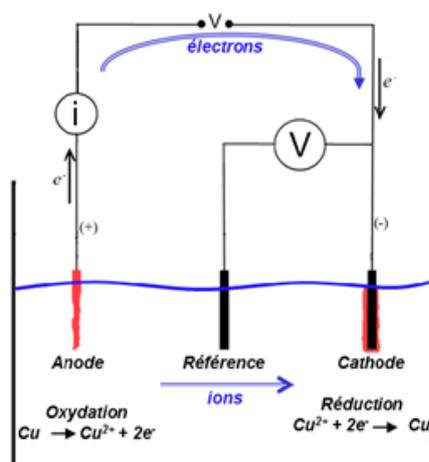
**Figure I.6.** Classification des procédés de dépôt des couches minces.

## I.6. L'électrodéposition

### I.6.1. Définition de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, (**figure I.8**), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer [35].

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre. L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique [36].



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

### I.6.2. La méthode de déposition électrochimique

L'électrodéposition des métaux est la réduction des ions métalliques présents 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 différentes propriétés désirées : esthétique, magnétique et ou électrique [37]. Il s'agit de réactions redox qui sont déclenchées par une source de courant. Le

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



Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n, la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

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

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

M : la masse (g).

I : l'intensité de courant (A).

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

t : temps(s).

n : nombre d'oxydation.

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

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente, ainsi si on appelle  $\varepsilon$  l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t, la vitesse aura la forme

$$v = \varepsilon / t \quad \text{Eq I.8}$$

La masse m peut être en fonction de la masse volumique  $\rho$  du métal et de la surface S du dépôt :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \quad (1) \quad \text{or} \quad m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F = M \cdot i \cdot S \cdot t / n \cdot F \quad (2) \quad \text{Eq I.9}$$

$$\text{De (1) et (2), on déduit} \quad v = \varepsilon / t = M \cdot i / n \cdot F \cdot \rho \quad \text{Eq I.10}$$

Où  $i$  est la densité du courant [10].

### 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 :

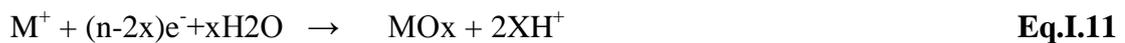
$P(M)$  : précurseur de métal.

$P(O)$  : précurseur de l'oxygène.

Ces dernières 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 oxydoréduction est l'espèce du métal, comme c'est illustré dans la réaction suivante :



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



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

- **Dans le deuxième cas** : le précurseur d'oxydoréduction est l'oxygène précurseur (AO distingué) tels que,  $O_2$ ,  $NO_3$ ,  $H_2O_2$  :



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 [38].

### ➤ Paramètres influençant le processus d'électrodéposition

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

#### a) La température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductivité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains [39]. En effet, la température permet aussi de préparer des solutions plus concentrées en augmentant la solubilité des sels [40].

#### b) pH

Le pH exprime l'activité de la concentration des ions  $H^+$  en solution aqueuse il influe sensiblement sur l'aspect des dépôts et le choix du pH se fait avec précision et pour s'attendre à des dépôts avec des propriétés physiques et mécaniques optimales [11]. Pour cela les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons, pour éviter les modifications de qualité du dépôt [35].

#### c) Agitation de l'électrolyse

Afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations car au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue [41]. Alors que 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 [42].

#### d) 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 opératoire, afin de favoriser au maximum le contact direct entre les atomes du réseau du substrat et ceux du métal à déposer [40].

### e) Temps d'électrolyse

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

### f) Tension ou intensité d'électrolyse :

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

- Une forte intensité de courant.
- Une faible concentration de l'espèce électro- active.
- Une température peu élevée.
- Une absence ou une agitation faible [43].

## I.7. Les avantages et les inconvénients d'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode physico-chimique très utilisée, ses principaux avantages sont la possibilité de déposer à basse température et de donner des couches plus homogènes. De plus l'application d'un potentiel électrique peut faciliter la réaction de dépôt [13]. Cette méthode présente aussi autres avantages : faible cout, facilité et rapidité de mise en œuvre. Les dépôts réalisés présentent un faible taux de porosité, des tailles de grains de 10 nm peuvent être obtenues en présence d'additifs. D'autre part elle peut être présentée d'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt [5].

## I.8. Applications de l'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O

Les applications de l'oxyde cuivreux sont nombreuses liée directement à leurs propriétés. Elles concernent divers domaine de la technologie, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, photo catalyse, biotechnologie, capteurs de gaz,

peintures, anticorrosion, nanotechnologie,... Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructurés représente un secteur d'activité en constante d'évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés.

Ces oxydes ont attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses applications possibles dans des divers domaines grâce à son inertie chimique et une excellente stabilité, son faible coût de production, de bonne propriétés électriques, son indice de réfraction élevé et en raison d'avantage liée aux propriétés de surface. L'abondance naturelle de ses matériaux de bases permet de le produire en masse et sa non-toxicité est un facteur important en termes de développement durable. Les applications de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont principalement la photovoltaïque [44] et l'électronique. La bande interdite de ce matériau favorise son utilisation dans les applications orientées vers la photoconduction, la photo-thermie et les photoélectrodes dans les cellules solaires [13].

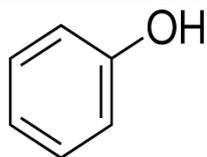
## I.9. Généralité sur l'élément à analyser (phénol)

### I.9.1. Aperçu sur le phénol

Le phénol est considéré comme la molécule modèle contenant le cycle aromatique. Il se trouve dans les effluents de nombreuses industries, telles que les industries chimiques et pétrochimique, celles de résines et des cokeries, des pesticides, du textile, du papier, de l'industrie pharmaceutique et beaucoup d'autre [1,2].

Les phénols sont des dérivés hydroxyde du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$ ) dont la formule développée est représentée dans le **tableau I.3**.

**Tableau I.3.** Structure chimique de phénol

Structure chimique	Synonymes	Forme physique
	Acide carbolique Acide phénique Hydroxybenzène Hydroxybenzene	Solide cristallis sous forme d'aiguilles (dans les conditions ambiantes habituelles)

Le phénol est un produit de synthèse pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique, il possède une odeur acre

caractéristique et provoque des brûlures graves, sur la peau. Il doit être manipulé en utilisant des gants et des lunettes de protection.

Le phénol est utilisé dans la fabrication de nombreux réactifs de l'industrie chimique (pharmacie, agrochimie, nylon et explosifs...) et aussi comme réactif de base dans la synthèse de cyclohexanol [45]. Il a été isolé en 1834, à partir de résidus de houille. Par la suite la production de phénol se développa, d'abord principalement pour ces applications militaires (acide picrique), puis en tant qu'intermédiaire de synthèse pour les fabrications des résines (formophénoliques, bisphénol) et de nylon. Le phénol fut alors produit synthétiquement durant la première guerre mondiale par sulfonation de benzène [46, 47, 48].

### I.9.2. Propriétés de phénol

#### ➤ Structure de la molécule du phénol

L'énergie de résonance évaluée, grâce à la réaction d'hydrogénation vaut  $167 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Elle est donc plus élevée que pour le benzène ( $150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). On interprète ce résultat par la participation d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène à la résonance. Les mesures aux rayons X montrent que la molécule est plane ce qui autorise une délocalisation maximale.

Cette participation à la délocalisation électronique se traduit aussi par le raccourcissement de la longueur de liaison C-O et par l'augmentation de l'énergie de cette liaison par rapport à celle d'un alcool comme le cyclohexane.

Les températures de changement d'état de phénols sont plus élevées que celle des hydrocarbures de même masse molaire. On l'interprète par le fait, que ces composés sont associés par liaison hydrogène intermoléculaire. Le phénol lui-même est un solide à la température ordinaire [49].

**Tableau I.4.** Les constantes physiques du phénol.

TF (°C)	TE (°C)	s/H <sub>2</sub> O (g.L <sup>-1</sup> ) (20°C)	m (D)
41	181	93	1.59 (ph vers OH)

---

## **Conditions et méthodes expérimentales**

---

Ce chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques d'analyse utilisées dans la conduite de nos expériences. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, notamment la méthode d'étude électrochimique d'élaboration des dépôts d'oxyde de cuivre sous une polarisation cathodique à savoir l'électrodéposition.

## II.1. Conditions expérimentales

On commencera par présenter le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos couches : la cellule électrochimique, les électrodes, les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse et le montage électrochimique.

On donnera ensuite un aperçu sur les différentes techniques de caractérisation de nos échantillons à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible.

### II.1.1. Cellules électrochimiques

L'électrodéposition de l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) est réalisée dans une cellule d'électrolyse contenant une solution dite électrolyte et trois électrodes : l'électrode de travail qui présente le substrat (ET), l'électrode de référence au calomel saturé (ER) et la contre électrode (électrode auxiliaire). Cette cellule est maintenue dans un bain thermostat afin de nous permet de travailler à une température contrôlée ( $55\text{ C}^\circ$ ). La (**figure II.1**) montre le schéma de l'électrodéposition.



**Figure II.1.** Schéma de l'électrodéposition

Pour les tests d'oxydation électrochimique de phénol nous avons utilisé une autre cellule qui est le bichet en verre d'une contenance de 50 ml dans lequel sont introduits les trois électrodes ainsi que l'électrolyte. Avant chaque expérience, la cellule est rincée avec l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant. Les essais électrochimiques sont effectués à température ambiante. La **figure II.2** présente le schéma correspondant aux tests d'oxydation de phénol.



**Figure II.2.** Montage de la Cellule électrochimique.

### II.1.2.électrodes

- **Electrode de référence**

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un Potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposée entre deux électrodes. Au cours de notre étude, l'électrode de référence employé est une électrode au calomel à KCl saturée (ECS) et son potentiel est constant et vaut 0,2445V par rapport l'électrode normale à hydrogène (ENH) à 25C°.

L'électrode de référence est placée très près de l'électrode de travail afin de diminuer les erreurs de mesure, surtout dues aux chutes ohmiques. La (**figure II.3**) présente l'électrode de référence.



**Figure II.3.** Électrode de référence.

- **Electrode de travail**

On l'appelle alors souvent électrode redox. Ce type d'électrode est le siège d'une réaction chimique, elle constitue le site d'échange entre les électrodes et les espèces électro

actives. Pour réaliser le processus d'électrodéposition nous avons utilisé une électrode d'acier avec une surface de 2 cm<sup>2</sup> montée verticalement comme la (**figure II.4**) montre.



**Figure II.4.** Électrode en acier

Notre électrode de travail, doit subir un traitement préalable avant d'être introduire dans l'électrolyte. Avant chaque utilisation, l'électrode en acier est polie mécaniquement avec du papier abrasifs de référence p1200, nettoyer avec l'eau distillée puis séché avec le papier absorbant.

- **Électrode auxiliaire (contre électrode)**

La contre électrode assure un passage du courant dans le montage a trois électrode, pour assurer un dépôt sur l'électrode de travail, nous avons utilisé une contre électrode en platine, cette dernière est maintenu parallèle a l'électrode de travail pour vérifier une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique.



**Figure II.5.** Electrode auxiliaire

### II.1.3. Le substrat

Afin de pouvoir caractériser les films électrochimiques, le choix du substrat est primordial. Les types de substrats ont été utilisés pour élaborer les dépôts de l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ , une électrode en acier. Le substrat est le support permettant la tenue mécanique des différentes couches, dont l'empilement ne dépasse pas quelque micromètre d'épaisseur. Il doit répondre à différents critères chimiques et mécaniques.

#### II.1.3.1. Définition de l'acier

L'acier est un alliage métallique ferreux, qui est d'ailleurs principalement composé de fer, l'élément additionnel étant le carbone, qui n'est présent qu'à l'état de traces infimes. Selon les aciers, la teneur en carbone est comprise entre environ 0,005 % et 1,5 % en masse. Elle monte très rarement jusqu'à 2%. Et contenant éventuellement d'autres éléments d'alliage soit de type interstitiel soit de type métallique le tableau I.5. présente la composition de l'acier étudié par EDX:

**Tableau II.1.** Les compositions de l'acier

Eléments	C	O	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Fe
Composition (%)	13	1.5	0.34	0.32	0.06	0.09	0.46	0.18	84.05

### II.1.4. Réactifs et électrolytes

#### II.1.4.1. Réactifs utilisés

- Acétate de cuivre  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  à 0.01M (99%)
- Acétate de sodium  $(\text{CH}_3\text{COONa})$  à 0.2M (99%)
- Hydroxyde de sodium  $(\text{NaOH})$  à 0.1M et 0.5M
- Chlorure de potassium  $(\text{KCl})$
- Acide chlorhydrique  $(\text{HCl})$  (0.1M)
- Phénol  $(\text{C}_6\text{H}_6\text{OH})$  (à différentes concentrations)
- L'eau distillée.

### II.1.4.2.Préparation des solutions

Nous avons utilisé différentes solutions, la première est employée pour l'électrodéposition de l'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), la seconde pour l'électrodéposition de l'oxyde cuivrique ( $\text{CuO}$ ) et les autres pour les tests d'oxydation de phénol.

#### II.1.4.2.1.Solutions électrolytiques

D'après la littérature :

- L'électrodéposition des couches minces d'oxyde cuivreux se fait dans une solution aqueuse contenant 0,2M d'acétate de sodium et 0,01M d'acétate de cuivre. Ajuster avec un  $\text{pH}=6$ . L'acétate de cuivre est utilisé en tant que producteur de  $\text{Cu}^{2+}$  tandis que la source de l'acétate de sodium est ajoutée à la solution de formation de complexes de cuivre libérant des ions lentement dans le milieu permettant une croissance uniforme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et les couches minces de Cu [50].



**Figure II.6.**Electrolyte.

- La déposition des couches minces d'oxyde cuivrique se fait par immersion d'une plaque de cuivre dans un bécher (50ml) contenant la solution d'hydroxyde de sodium à 0.5M. Le bécher a été scellé (parafilm) et maintenu à une température ambiante pour 48h [51].



**Figure II.7.** plaque de cuivre immergé dans 0.5M NaOH.

#### **II.1.4.2.2. Solution des tests d'oxydation de phénol**

Les tests d'oxydation de phénol sont réalisés dans un milieu basique à différentes concentrations de phénol avec une solution de tampon d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0.1M.

#### **II.2.Appareillage et montage électrochimique**

Comme toute technique d'analyse, l'électrochimie requiert un dispositif expérimental bien précis. Ce dispositif de mesure électrochimique est utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre ainsi que leurs études électrochimiques sont représentées sur la **(figure II.6)** ci-dessous

Le montage est constitué de trois électrodes : électrode de travail (ET), électrode de référence (ER) et la contre électrode (CE) sont reliées par un potentiostat-Galvanostat (PGP 201) avec des pinces métalliques et des fils électriques, le tout piloté par un micro-ordinateur grâce au logiciel « volta master ». Ce dernier donne accès à la programmation et à l'exécution d'une expérience avec sauvegarde des paramètres et des résultats expérimentaux et aussi donne accès au traitement des résultats et des courbes stockés.



**Figure II.8.**Montage globale de l'installation.

Il permet d'utiliser différentes méthodes de déposition.

### **II.3.Méthodes électrochimique utilisées**

Les principales techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration des couches minces sur l'acier sont la voltampérométrie cyclique et la chronopérométrie

#### **II.3.1.Voltampérométrie cyclique**

Cette méthodes est une des techniques les plus largement utilisée, qui est basée sur la mesure du flux de courant résulte de réduction ou l'oxydation des espèces présente en solution sous l'effet d'une variation contrôler de la différence de potentiel entre deux électrodes. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions) et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [52].

- **Principe**

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

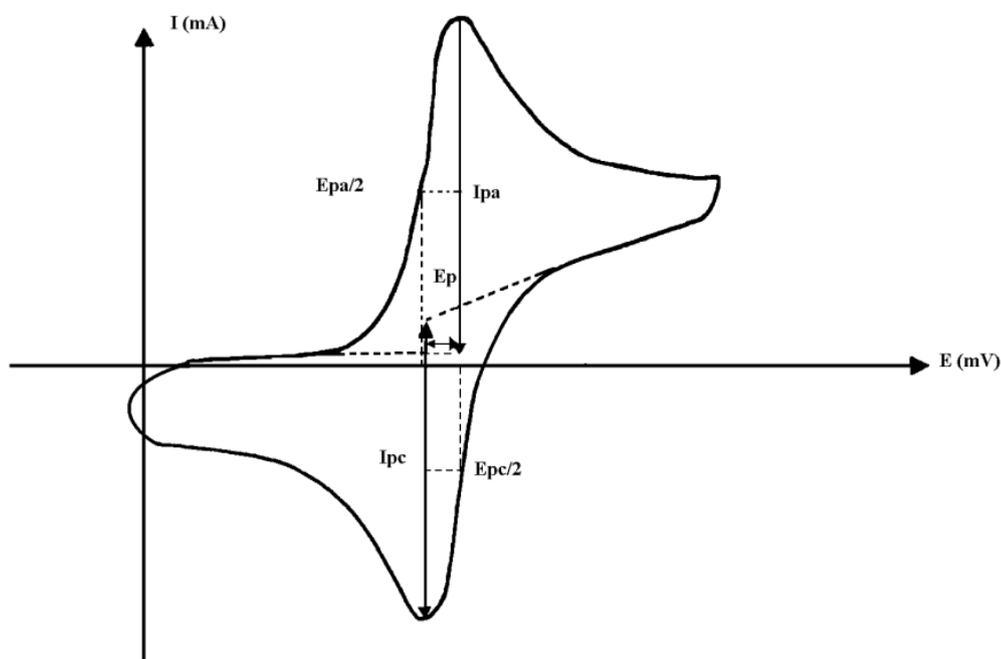
$$E(t) = E_{in} \pm vt \quad \text{Eq (II.1)}$$

Où  $E_{in}$  est le potentiel initial (à  $t=0$ ), le signe (+) pour la direction anodique et le signe (-) pour la direction cathodique. Du moment où le potentiel varie aussi avec le temps, les résultats sont habituellement présentés comme  $i$  en fonction de  $E$  [53].

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

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

Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure II.5 suivante



**Figure II.9.** Voltampérogramme cyclique d'un couple redox.

Avec :

$I_{pa}$  ,  $I_{pc}$  : courants de pic anodique et cathodique

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

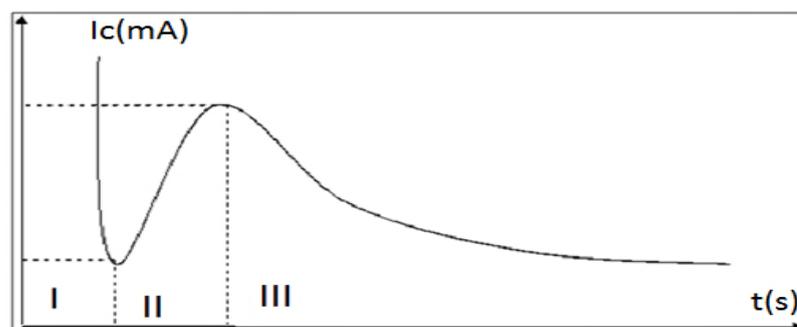
$E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

### II.3.2.Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction de temps de dépôt, dans laquelle le potentiel de l'électrode de travail est soudainement intensifié d'un potentiel initial à un potentiel final. Le courant résulte, provoquant d'un processus faradique et se produisant à l'électrode, Cette méthode électrochimique permet d'obtenir des informations sur les propriétés de diffusion des espèces électrochimiques et sur la cinétique des réactions de transition [54].

Le schéma théorique (**Figure II.6**) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

- **Zone I** : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des germes.
- **Zone II** : Correspond à la croissance des germes ainsi formé, donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.
- **Zone III** : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.



**Figure II.10.** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination Tridimensionnelle.

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.

Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction de temps est donnée par l'expression de Cottrell [13].

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

Avec :

- $i$  : Densité du courant appliquée (A/cm<sup>2</sup>)
- $n$  : Nombre d'électrons d'échange
- $F$  : Constante de Faraday (96500 C/mol)
- $D$  : Coefficient de diffusion (cm/s)
- $t$  : Temps (s)
- $C$  : Concentration (mol/l)

#### II.4.Méthodes de caractérisation

Pour caractériser les dépôts réalisés on a opté pour deux méthodes : la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse par UV-visible.

##### II.4.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX), permet d'étudier la structure cristalline de couches minces déposées et d'identifier les nouveaux composés de se former sur le substrat. Elle est la plus ancienne et la plus puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux.

Dans notre travail nous avons utilisés, un appareillage de référence : « expert prof » Panalytical model vertical de longueur d'onde  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ .



**Figure II.11.** Diffractomètre des rayons X.

- **Principe**

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Eq.II.3}$$

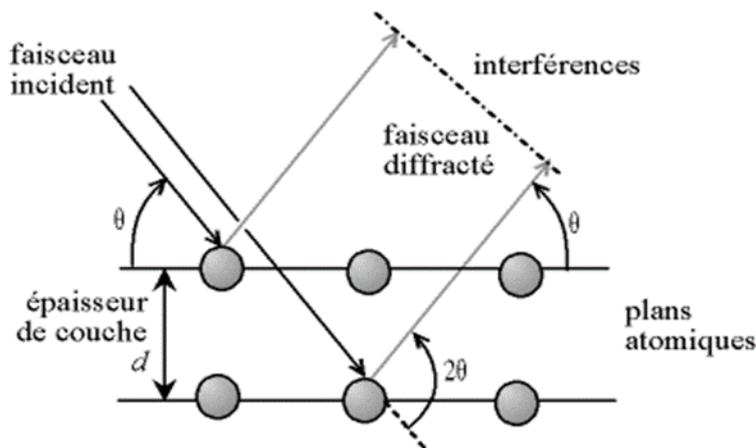
$\lambda$  : est la longueur d'onde des rayons X utilisé.

$d$  : la distance entre les plans réticulaires.

$\theta$  : l'angle du faisceau incident (généralement  $\theta = 20^\circ$ ).

$n$  : l'ordre de diffraction.

Lorsque l'ensemble des rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les longueurs d'onde réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur. Comme la **figure (II.10)** illustre



**Figure II.12.** Schéma de diffraction de Bragg.

La diffraction des rayons est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallines, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture [56].

### II.4.2.Spectroscopie UV-Visible

C'est une méthode d'analyse structurale qui a pour but le dosage d'un composé de structure déjà connu. Elle révèle la nature des liaisons inter atomiques dans une molécule et identifie les groupements fonctionnels. Le domaine des UV s'étend en principe de  $\lambda = 10$  nm à  $\lambda = 400$  nm et le domaine de la lumière visible de  $\lambda = 400$  nm à  $\lambda = 800$  nm. Cependant, on se limite en général à  $\lambda > 200$  nm en raison de l'opacité de l'air pour les longueurs d'onde inférieures à 190 nm.

Pour enregistrer le spectre UV visible d'une substance, on prépare une solution diluée de concentration définie que l'on introduit dans une cuve en verre ou en quartz. Le solvant doit être transparent dans la zone de longueurs d'onde choisie. Sa nature, doit être relevée, car elle peut avoir une influence sur les caractéristiques du spectre.

Dans le spectrophotomètre, l'échantillon est traversé par un faisceau lumineux et un détecteur mesure, pour chaque longueur d'onde, l'intensité avant et après absorption ( $I_0$  et  $I$ ).

Le spectre UV visible est constitué par le courbe  $\log(I/I_0) = f(\lambda)$ ,  $\lambda$  étant exprimé en nm. Il se présente sous la forme de larges bandes que l'on caractérise par leurs longueurs d'onde au maximum d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) et leurs coefficients d'absorbance ( $\epsilon$ ).

C'est une spectroscopie quantitative, qui est régie par la loi de Beer-Lambert si la solution est suffisamment diluée :

$$\text{Log } I/I_0 = A = \epsilon l c$$

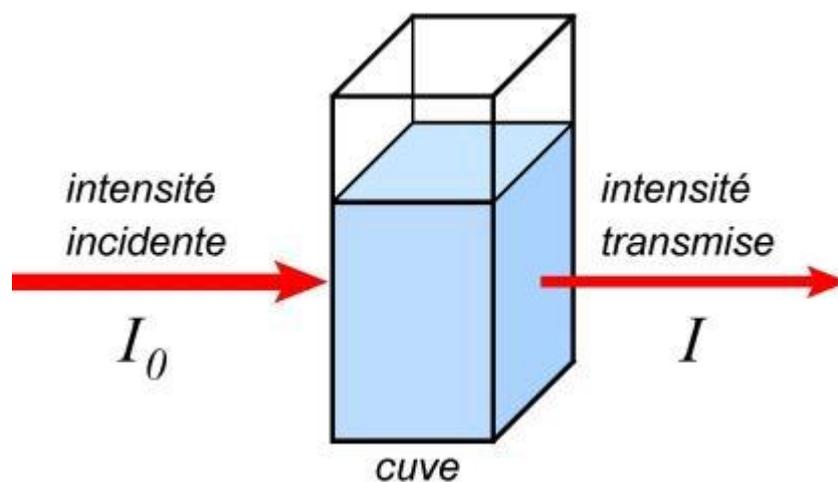
**Eq.II.4**

A: absorbance

$\epsilon$  : coefficient d'absorbance ( $\text{mol}^{-1} \text{l.cm}^{-1}$ )

l : longueurs de la cuve en cm

C: concentration de la solution en mol.  $\text{l}^{-1}$



**Figure II.13.** Principe de la loi d'absorptiomètre.

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le phénol et l'eau à température ambiante à l'aide d'un appareil spectrophotomètre UV-Visible, relié à un micro-ordinateur nous permet de confirmer la dégradation de phénol [45].

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Dans un premier temps, nous avons donné une description succincte des différentes techniques de mesure électrochimique qui nous ont permis d'étudier la cinétique d'électrodéposition des couches minces d'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

Dans un second temps, nous avons présenté les techniques de caractérisation utilisées pour connaître les propriétés structurales et morphologiques de nos couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  électrodéposé par chronoampérométrie (CA).

---

## **Présentation et discussion des résultats**

---

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus concernant l'élaboration de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur le substrat en acier par voie électrochimique à partir d'un électrolyte contenant 0.01M d'acétate de cuivre  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Cu}$  et 0.2M d'acétate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$ [50], en utilisant différentes méthodes électrochimiques telles que la chronoampérométrie et la voltampérométrie cyclique.

La caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre obtenues a été réalisée par la diffraction des rayons X (DRX). La dégradation du phénol par électrolyse a été analysée par la spectroscopie UV-Visible.

Après l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxydes obtenus, l'activité électrocatalytique de ces couches a été testée vis-à-vis de l'oxydation du phénol en milieu NaOH.

### III-1-Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition des oxydes de cuivre sur un substrat d'acier

L'élaboration de l'oxyde cuivreux sur le substrat en acier a été réalisée dans un milieu acétate. Le bain électrolytique est constitué de 0.01M  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Cu}$  et 0.2M  $(\text{CH}_3\text{COONa})$  dont le pH est ajusté à 6 par l'ajout de HCl.

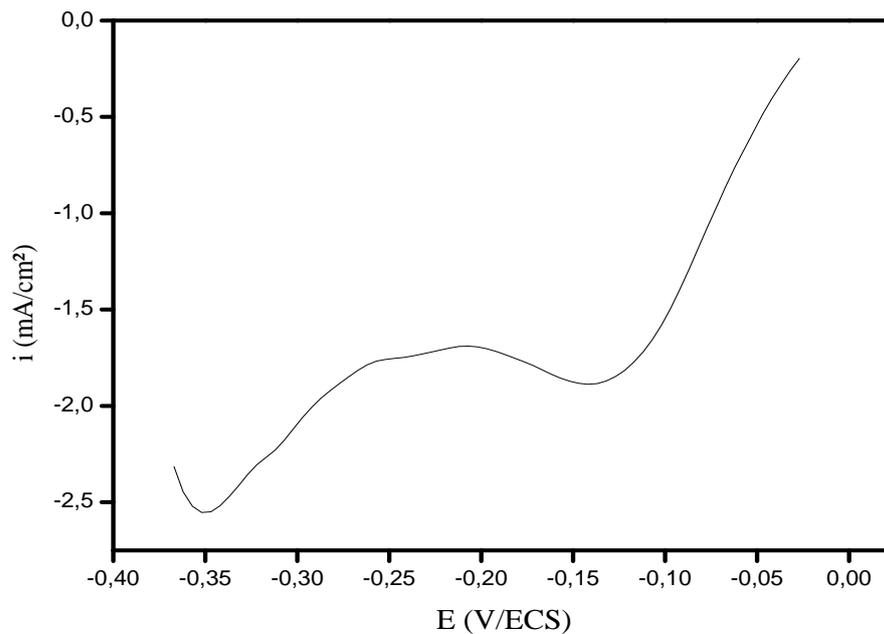
L'étude du comportement électrochimique du substrat par la polarisation nous permet de fixer convenablement le domaine des potentiels de déposition des différentes espèces chimiques présentes. Le balayage est réalisé dans une gamme de potentiel allant du potentiel d'abandon de l'électrode d'acier vers des potentiels plus cathodiques (-1V/ECS) avec une vitesse de balayage de 500 mV/min et à 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 -0.1V/ECS, qui peut être attribué à la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  selon la réaction (1) [57] :



Un second pic est enregistré à -0.35V/ECS, qui peut être attribué à la formation de Cu métallique sur le substrat selon la réaction (2) [57] :





**Figure III-1** : Courbe voltampérométrique relative à l'électrodéposition des oxydes de cuivre dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0,01\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$  et  $E = -1\text{V/ECS}$  sur une électrode en acier.

Le potentiel de valeur  $-0,1\text{V/ECS}$  est retenu pour l'électrodéposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans le reste des expériences.

## III.2. Elaboration du dépôt d'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}$ sur l'électrode d'acier par la méthode chronoampérométrique

### III.2.1. Effet de potentiel imposé

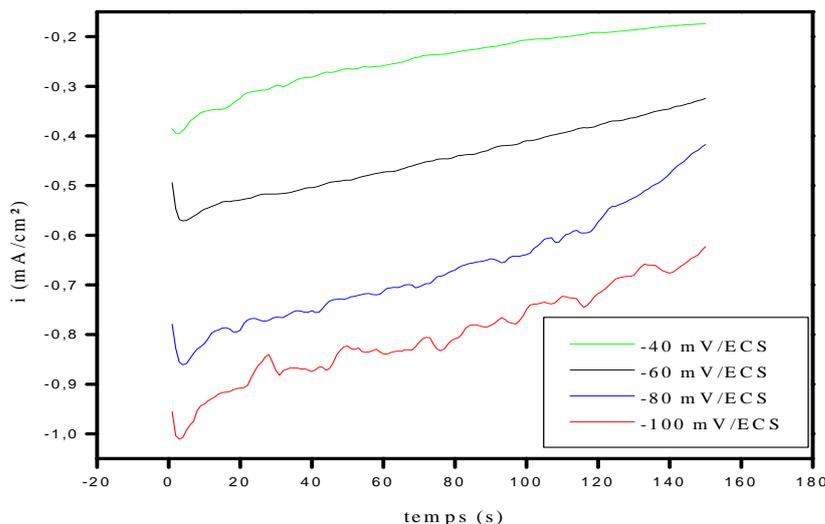
En exploitant les résultats de la voltampérométrie (**figure III-1**) nous avons appliqué différents potentiels autour de  $-0,1\text{V/ECS}$  qui correspondent à la formation des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

La réponse chronoampérométrique est représentée sur la (**figure III-2**) qui correspond à l'électrodéposition de l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  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 7 min et à la température de  $55^\circ\text{C}$ .

L'allure des courbes obtenues à différents potentiels est similaire. On remarque que le dépôt du film de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se fait selon les étapes suivantes:

Au début, la densité de courant augmente brutalement cela correspond à la charge de la double couche pour atteindre une valeur limite de  $-1.05 \text{ mA/cm}^2$ , Dans la seconde étape le courant diminue ce qui correspond au stade de germination. Puis le courant varie très peu, ceci est dû à la croissance du dépôt ce qui engendre le recouvrement progressif du substrat d'acier par le  $\text{Cu}_2\text{O}$ . On peut conclure qu'au fur à mesure que le temps passe, l'électrode d'acier se recouvre entièrement avec l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ , et c'est alors ce dernier qui rentre au contact avec l'électrolyte.

En imposant différents potentiels, nous observons une augmentation de la densité de courant des courbes du potentiel  $-0.04\text{V/ECS}$  jusqu'à  $-0.1\text{V/ECS}$ , signe que la vitesse de la réaction augmente avec le potentiel appliqué. Un temps d'induction est toujours observé avec augmentation de la densité de courant au potentiel  $-0.1 \text{ V/ECS}$ , due à la phase de nucléation. La stabilisation de courant indique un dépôt régulier sur la surface d'acier. Nous remarquons aussi que quelque soit le potentiel appliqué, toutes les courbes ont presque le même temps d'induction donc le dépôt prend le même temps de croissance des germes.



**Figure.III.2.** Courbes chronoampérométrie obtenues, dans la solution d'électrodéposition  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  à  $0.01\text{M}$  et  $(\text{CH}_3\text{COONa})$  à  $0.2 \text{ M}$ ,  $t_d = 7 \text{ min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$ , à différents potentiels imposés.

Les films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenus à  $-0.1\text{V/ECS}$  sont uniformes et adhérents et recouvre totalement la surface du substrat comme on peut le voir sur la photo suivante (**figure III.3**)



**Figure III.3.** Photo du dépôt de de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]=0.01\text{M}$  à  $t_{\text{depot}}=7\text{min}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $T=55^\circ\text{C}$  et  $E= -0.1\text{V/ECS}$  sur une électrode en acier.

### III.3. Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre obtenues sur l'acier 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.4**) 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  $0.01\text{M}$  et  $0.2\text{M}$   $(\text{CH}_3\text{COONa})$  et à différents temps d'électrodéposition sur le substrat en acier. Les diffractogrammes obtenus montrent la présence de plusieurs pics témoignant d'une structure polycristalline.

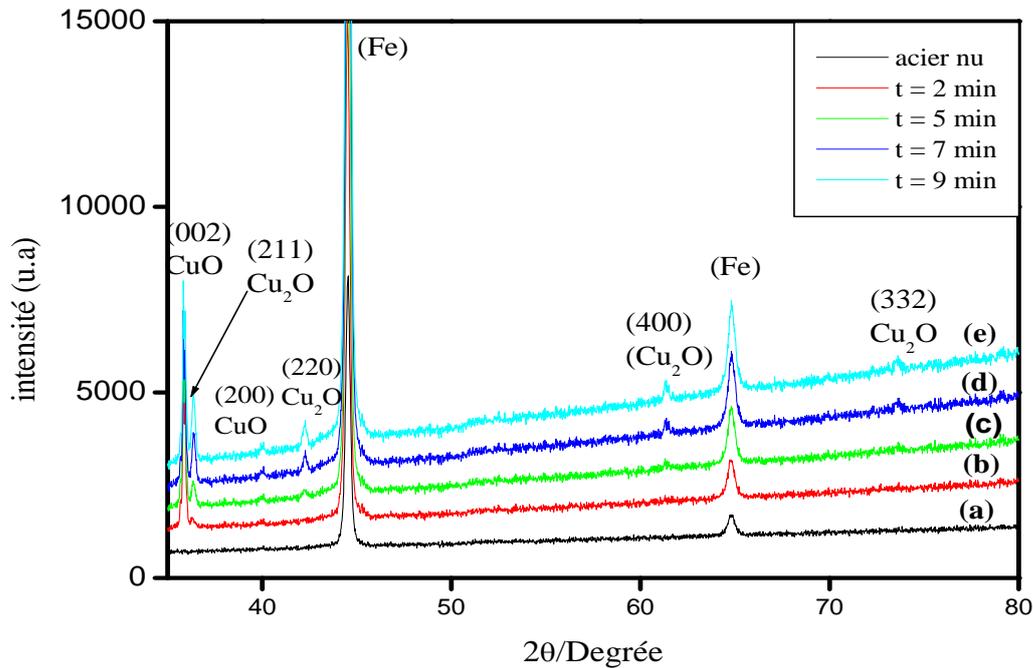
A titre de comparaison le spectre relatif au substrat d'acier (en absence d'oxyde) est présenté sur la même figure (spectre **(a)**).

Au temps court d'électrodéposition de  $2\text{ min}$ , correspondant au spectre **(b)** de la (**figure III.4**), on remarque la présence de deux pics aux angles de diffraction à  $2\theta$  de valeurs  $35.598^\circ$  et  $36.450^\circ$  correspondant aux indices de Miller (002) et (211) caractéristiques du film d'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  et d'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  respectivement[58].

Pour des temps d'électrodéposition plus longs de  $5\text{ min}$ ,  $7\text{ min}$  et  $9\text{ min}$  (spectre **(c)**,**(d)** et **(e)**) respectivement, on remarque, l'apparition de quatre pics supplémentaires, caractéristiques de la phase cristalline de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , observé à  $2\theta$  de valeurs  $42.167^\circ$ ,  $61.34^\circ$  et  $73.597^\circ$  correspondant aux plans réticulaires (220), (400) et (332). Un autre pic est également

observé à  $2\theta$  de valeur 39.135, d'indice de Miller (200) correspondant à l'oxyde cuivrique CuO [58].

Néanmoins, nous avons remarqué que le dépôt obtenu pendant un temps de d'électrodéposition de 7 min est plus dense, uniforme et homogène recouvrant la totalité de la surface du substrat.

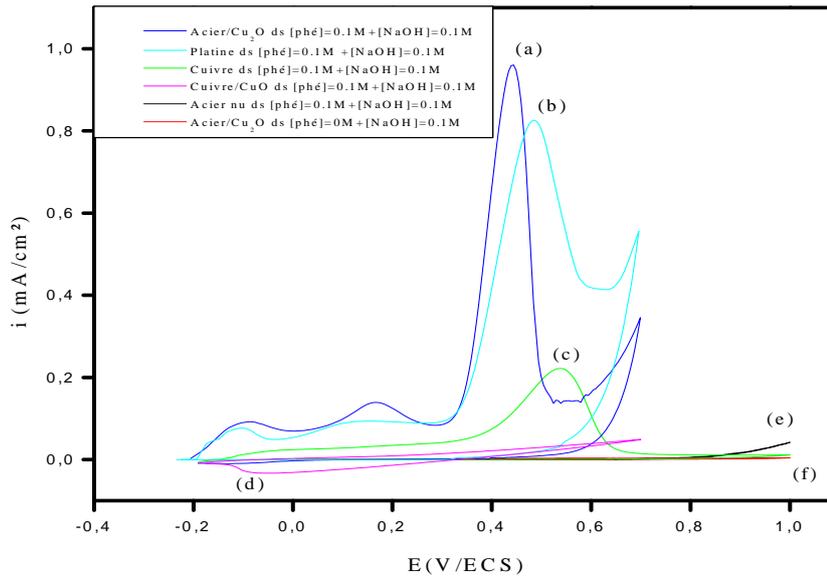


**Figure III.4.** Diffractogrammes des rayons X des dépôts d'oxyde de cuivre/acier élaborés en milieu  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} = 0.01\text{M}$  et  $\text{CH}_3\text{COONa} = 0.2\text{M}$  à  $E = -0.1\text{V/ECS}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$ , et à différents temps d'électrodéposition.

### III.4. Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique de la réaction d'oxydation du phénol :

#### III.4.1 Influence de la nature de l'électrode

La réaction d'oxydation du phénol a été testée sur différentes électrodes dans le milieu NaOH à 0,1M avec une vitesse de balayage  $v = 500 \text{ mV/min}$ , la concentration en phénol est de 0.1M et la surface mise en contact des électrodes est  $S = 2 \text{ cm}^2$ . La variation de la densité du courant d'oxydation en fonction du potentiel des électrodes de travail est représentée sur la (figure III.5).



**Figure III.5 :** Voltampérogrammes cycliques obtenus sur différents substrats: acier modifié par  $\text{Cu}_2\text{O}$  (a), platine (b), cuivre (c), cuivre modifié par  $\text{CuO}$  (d) et acier nu (e) dans  $[\text{phé}] = 0.1\text{M}$ , acier modifié par  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans  $[\text{NaOH}] = 0.1\text{M}$  et  $[\text{phé}] = 0\text{M}$  (f).

La (figure III.5) présente une étude comparative de la dégradation électrochimique du phénol, sur les différentes électrodes en cuivre, acier nu, acier modifié par  $\text{Cu}_2\text{O}$ , cuivre modifié par  $\text{CuO}$  et le platine. Ce dernier est un matériau noble utilisé traditionnellement en électrochimie, très bon conducteur d'électricité et stable dans la plupart des électrolytes, ayant une importante activité électrocatalytique vis-à-vis de plusieurs réactions. Cependant c'est un matériau très cher commercialement, l'objectif, est de le remplacer avec un matériau moins cher.

Dans la (figure III.5.f.a) nous avons voulu mettre en évidence la réponse sur les voltammogrammes lorsque l'électrode se trouve une fois en absence de phénol et une autre fois en présence de phénol (0.1M). Comme nous le constatons, en milieu  $\text{NaOH}$  sans phénol, aucun pic d'oxydation n'est visible. Par contre en présence du phénol, nous distinguons un pic anodique relatif à une réaction d'oxydation. C'est l'oxydation électrochimique du phénol.

Les voltamperogrammes cycliques réalisés, avec les autres électrodes et le platine montrent pour chaque cas, un signal d'oxydation du phénol.

- ❖ Pour le cuivre (**figure III.5.c**), l'oxydation du phénol apparaît à 0,4V/ECS et atteint un maximum à 0,57 V/ECS, pour lequel la densité de courant vaut alors 0,22 mA/cm<sup>2</sup>.
- ❖ Pour le Cu<sub>2</sub>O/acier (**figure III.5.a**), l'oxydation du phénol apparaît à 0,38 V / ECS et atteint un maximum à 0,425 V/ECS, pour lequel la densité de courant vaut 0,95mA/ cm<sup>2</sup>. Par contre l'oxydation du phénol n'est pas obtenue sur l'acier non recouvert par Cu<sub>2</sub>O (**figure III.5.e**), ce qui indique une activité électrocatalytiques des couches minces obtenues.
- ❖ Pour le platine (**figure III.5.b**), l'oxydation du phénol apparaît à 0,38 V / ECS et atteint un maximum à 0,5 V/ECS, pour lequel la densité de courant vaut 0,82 mA/ cm<sup>2</sup>, valeur inférieure à celle obtenue sur l'acier modifié par Cu<sub>2</sub>O.

On présente aussi sur la (**figure III.5.d**), le comportement du film de CuO obtenu spontanément sur le cuivre dans un milieu de NaOH à 0.5M pendant 48h, dans la solution contenant 0.1M de phénol. Le voltampérogramme obtenu n'exhibe aucun pic d'oxydation dans la gamme allant de -0.2 V/ECS jusqu'à 0.7 V/ECS, signe que le CuO seul n'a aucune activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du phénol.

La différence, entre les densités de courant et les potentiels des pics d'oxydation du phénol sur ces différents substrats suggère que la nature des matériaux d'anodes, a une influence sur la vitesse de la réaction électrochimique du phénol. Il ressort de ce qui précède que la meilleure réponse électrocatalytique est obtenue sur l'électrode d'acier modifiée par Cu<sub>2</sub>O.

Au balayage retour, aucun pic n'est enregistré sur les courbes voltampérométriques signe que l'oxydation du phénol est irréversible.

Dans la suite de ce travail on s'intéressera à l'oxydation du phénol sur une électrode d'acier modifiée par électrodéposition de Cu<sub>2</sub>O.

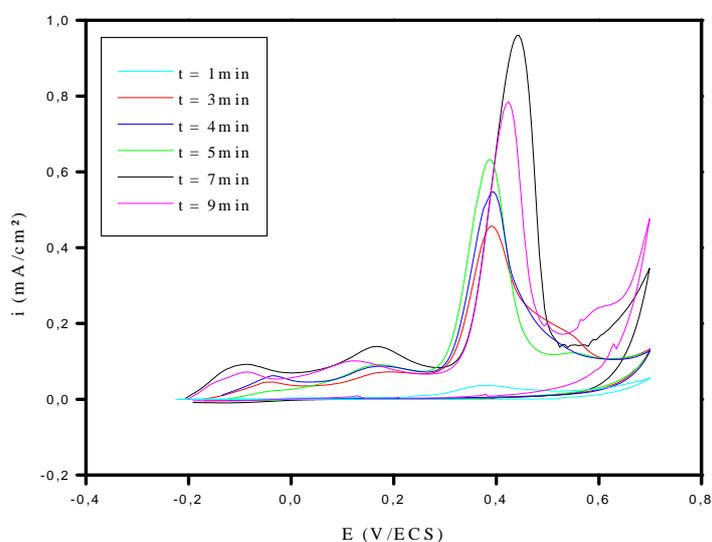
### **III.4.2 .Influence des différents paramètres opératoires sur le comportement électrocatalytique de l'électrode d'acier modifiée par l'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O vis-à-vis de l'oxydation du phénol**

#### **III. 4.2 1. Effet du temps de dépôt**

Le temps de dépôt a un grand effet sur la composition et la structure de la couche d'oxydes de cuivre comme cela a été démontré par les résultats de la DRX.

Les voltampérogrammes d'oxydation de phénol illustrés sur la (**Figure III.6**), montrent que l'intensité des pics d'oxydation augmente avec le temps de dépôt de 2 à 7 min. Au-delà de 7 min l'intensité du pic diminue. Cela est due au fait qu'à ce temps-là, les cristaux du film d'oxydes de cuivre déposé sur l'électrode en acier sont plus petits ce qui engendre l'augmentation de la surface de réaction. Avec l'augmentation du temps de dépôt, la taille des particules et la structure des dépôts des oxydes de cuivre change. Il a été montré par les résultats DRX que l'augmentation du temps de dépôt engendre une augmentation du pic de CuO, espèce qui n'a pas montré d'activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du phénol.

Pour cela un temps de dépôt de 7 min est maintenu comme valeur optimale pour la suite de notre travail.



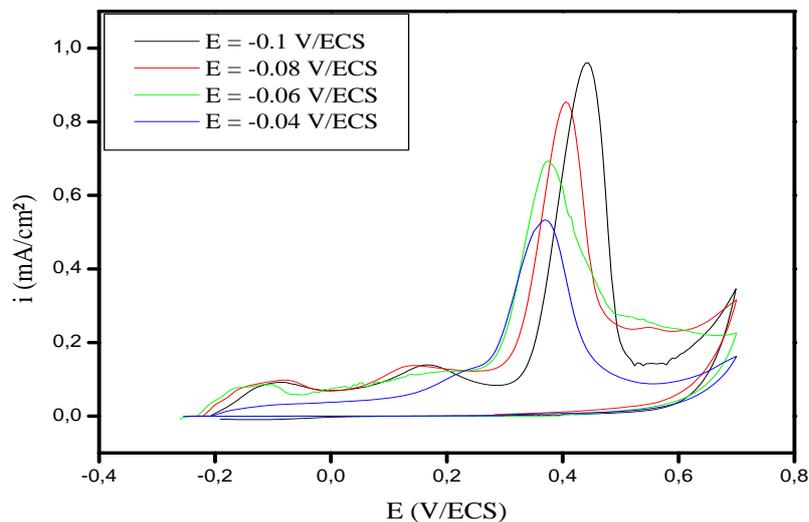
**Figure III.6.** Voltampérogramme de l'oxydation de phénol à 0.1M, sur le film de Cu<sub>2</sub>O/acier, élaboré en milieu acétate, à différents temps de dépôt et à T = 55°C, V<sub>b</sub> = 500mV/min, E<sub>d</sub> = -0.1V/ECS.

#### III.4.2.2. Effet du potentiel

Les voltampérogrammes de l'oxydation de phénol sur le film acier/Cu<sub>2</sub>O déposé par mode chronoampérométrie, pendant 7 min dans une solution contenant 0.1M de phénol, 0.1M NaOH et à différentes tensions imposées sont regroupés dans la (**figure III.7**).

Nous remarquons que la meilleure réponse électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de phénol a été obtenue avec le film déposé à  $-0.1\text{V/ECS}$ .

Pour les films déposés à des potentiels inférieurs à  $-0.1\text{V/ECS}$ , leur réactivité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du phénol est faible. Cela peut être expliqué par le non recouvrement de toute la surface de l'électrode par le  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



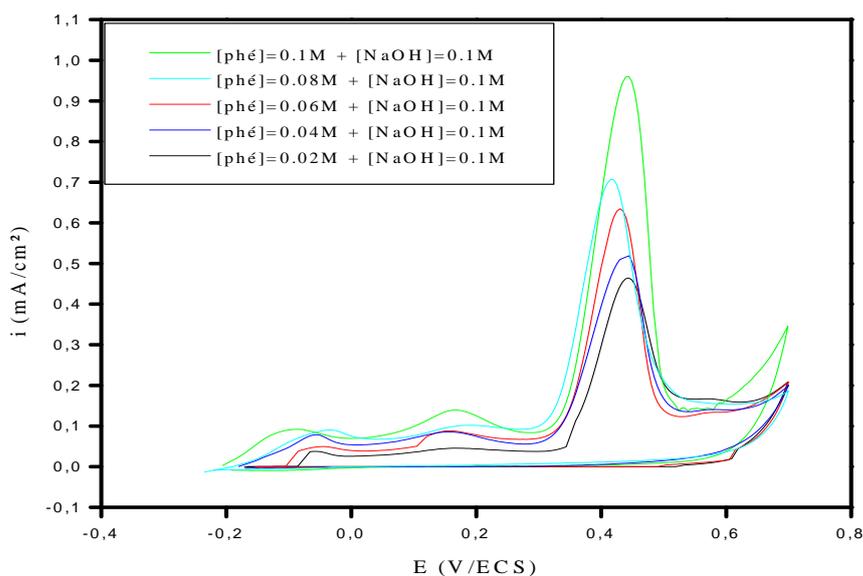
**Figure III.7.** voltampérogramme d'oxydation de phénol à différents potentiels sur  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{acier}$  élaboré en milieu acétate,  $t_{\text{dépot}} = 7 \text{ min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$ ,  $V_b = 500\text{mV/min}$ .

### III.5. Etude cinétique de l'activité électrocatalytique des couches $\text{Cu}_2\text{O}/\text{acier}$ vis-à-vis de l'oxydation du phénol

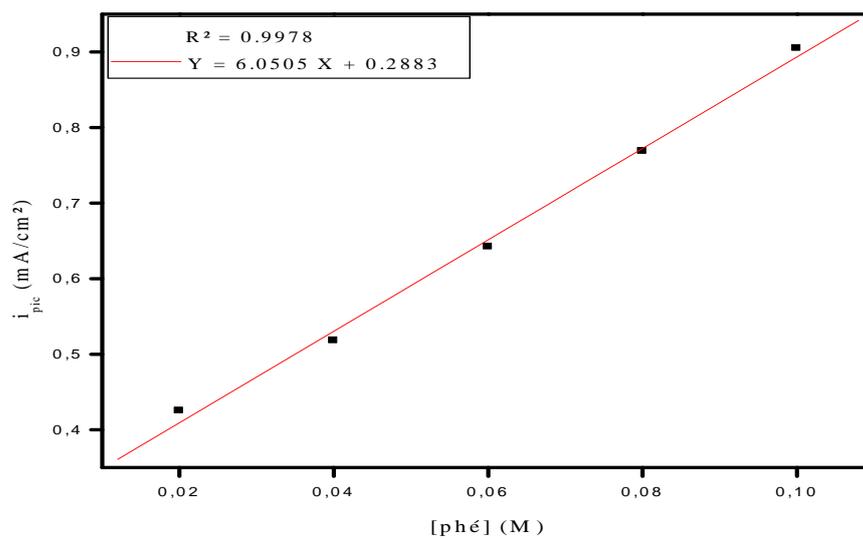
#### III.5.1. Effet de la concentration de phénol

L'effet de la variation de la concentration de phénol sur les couches voltampérométriques est montré sur la (**figure III.8**). On remarque que le courant des pics d'oxydation croît proportionnellement avec sa concentration de  $0.02\text{M}$  à  $0.1\text{M}$ .

Pour démontrer cette proportionnalité, nous avons tracé la variation des courants des pics d'oxydation de phénol en fonction de la concentration ce qui nous donne une droite linéaire ne passant pas par l'origine avec un coefficient de corrélation égale à  $0.988$ , et une pente de  $6.0505$  (**figure.III.9**).



**Figure III.8.** Voltampérométrie d'oxydation du phénol à différentes concentrations sur Cu<sub>2</sub>O/acier élaboré en milieu acétate,  $t_{\text{dépôt}} = 7$  min,  $T = 55^\circ\text{C}$ ,  $E_d = -0.1\text{V/ECS}$ ,  $V_b = 500\text{mV/min}$ .



**Figure III.9.** Variation du courant du pic d'oxydation du phénol en fonction de sa concentration.

### III.5.2. Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation du phénol

L'effet de la vitesse de balayage sur les propriétés électrocatalytiques des couches minces Cu<sub>2</sub>O/acier vis-à-vis de l'oxydation de phénol a été étudié et montré sur la (**figure III.10.(a)**). Comme on le constate, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement du potentiel d'oxydation de phénol vers des valeurs anodiques.

Le courant du pic d'oxydation du phénol (correspond au potentiel de 425 mV/ECS), augmente avec la racine carrée de la vitesse de balayage dans la gamme 2 – 100 mV/S suivant la droite  $i_{pic} = 0.2786 (V_b)^{1/2} + 0.0745$  avec un coefficient de corrélation de 0.9969 (**figure III.10.b**). Ce comportement indique un contrôle cinétique de la réaction par diffusion. [59].

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction entre les sites redox Cu<sub>2</sub>O/acier et phénol, la pente de Tafel (b) est évaluée en utilisant l'équation **III.3**, ci – dessous valable pour des processus contrôlés par diffusion [60]. En effet, le tracé du potentiel de pic d'oxydation de phénol croît linéairement avec le logarithme de la vitesse de balayage (**figure III.10.c**), ce qui suggère que la réaction est sous contrôle diffusionnel.

$$E_p = \frac{b}{2} \ln V_b + \text{constante} \quad \text{Eq III.3}$$

Où b : pente de Tafel avec  $b = 2.303RT/\alpha.n.F$

$V_b$  : vitesse de balayage (mV/S).

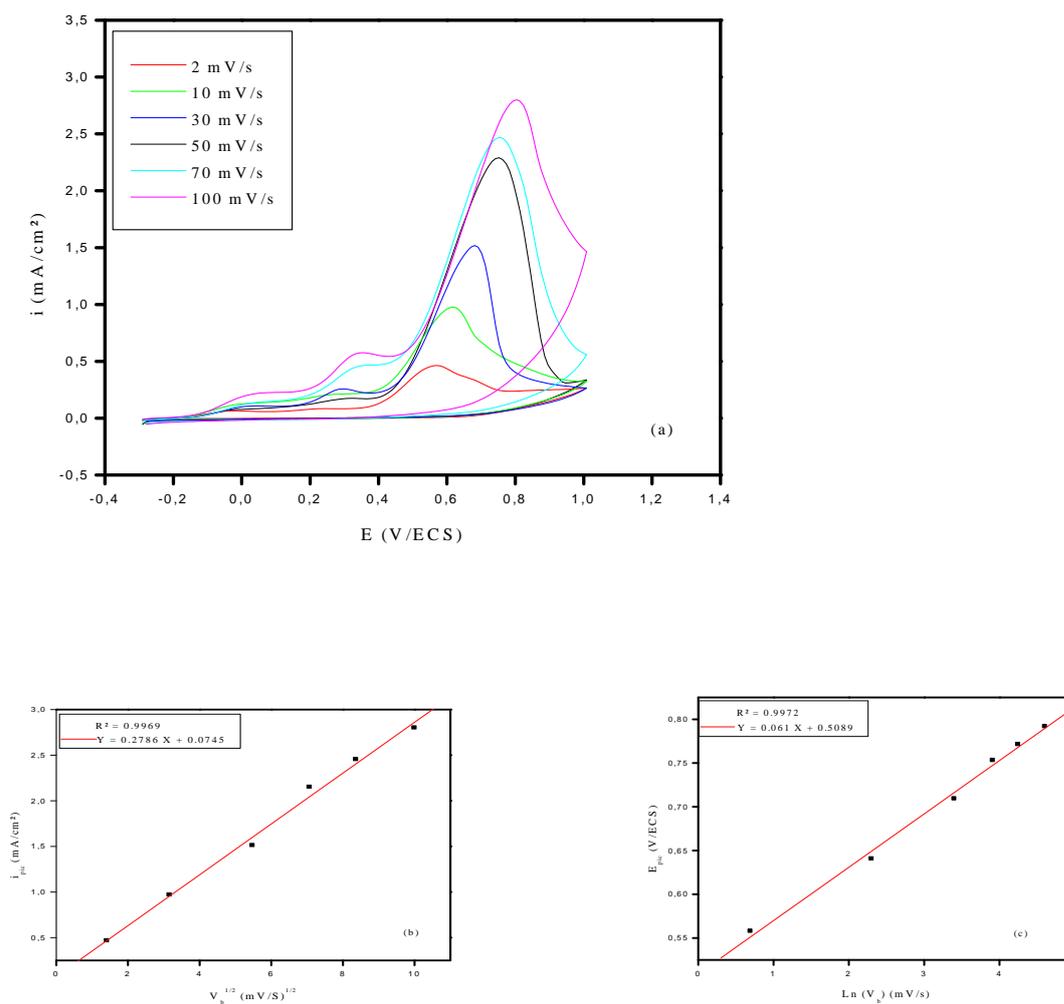
Le tracé  $E_p = f(\ln V_b)$  (**figure III.9.c**) est une droite de la forme :

$$Y = 0.061 X + 0.5089$$

$$b/2 = 0.061 \text{ donc } b = 0.122$$

$$\text{D'où } \alpha = 2.303RT/n. F. b$$

D'après la littérature, l'oxydation de phénol sur beaucoup de matériaux s'effectue avec un échange d'un électron [61]. En supposant que  $n = 1$ , la valeur du coefficient de transfert de charge  $\alpha$  est égale à 0.48.



**Figure III.10.(a)** Voltampérogrammes de l'oxydation de phénol, sur le film de Cu<sub>2</sub>O/acier élaboré en milieu acétate,  $t_{\text{depot}} = 7\text{min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$ ,  $E_d = -0.1\text{ V/ECS}$  à différentes vitesses de balayage.

**(b)** Variation du courant du pic d'oxydation de phénol en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

**(c)** Variation du potentiel du pic d'oxydation de phénol en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

### III.5.3. Effet de la température

Dans cette partie nous nous sommes intéressées également à l'effet de la température sur la réponse électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du phénol. Les voltampérogrammes obtenus sont représentés sur la (**figure III.11**). On remarque que le courant du pic d'oxydation augmente avec l'augmentation de la température, signe de l'augmentation de la vitesse de la réaction avec l'augmentation de la température.

Pour une réaction électrochimique, l'expression du courant en fonction de la température est d'écrite par la loi d'Arrhenius (**Eq III.4**).

$$i_{\text{pic}} = A e^{-E_a/RT} \quad \text{Eq III.4}$$

Avec :

$i_{\text{pic}}$  : courant de pic d'oxydation de phénol (mA/cm<sup>2</sup>)

A : facteur pré exponentiel

$E_a$  : energie d'activation (J/mol)

R : constante du gaz parfait (8.314 J/mol.K)

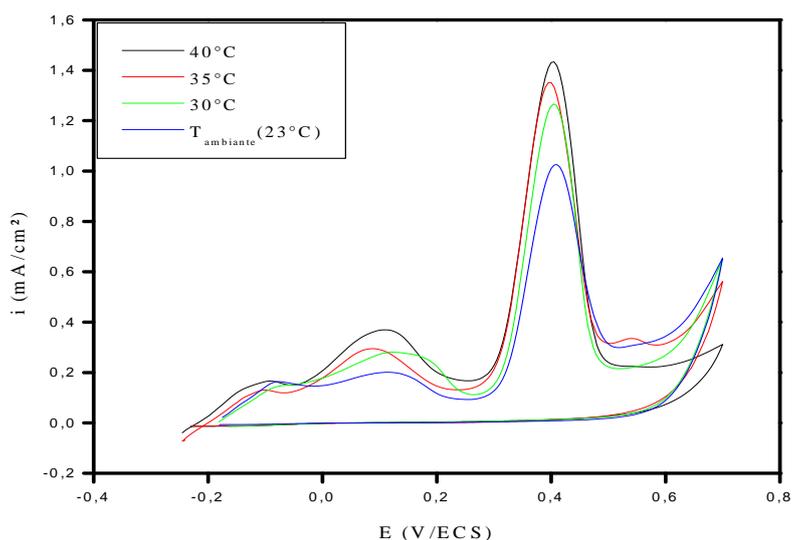
T : température (K)

D'après l'eq III.4 :

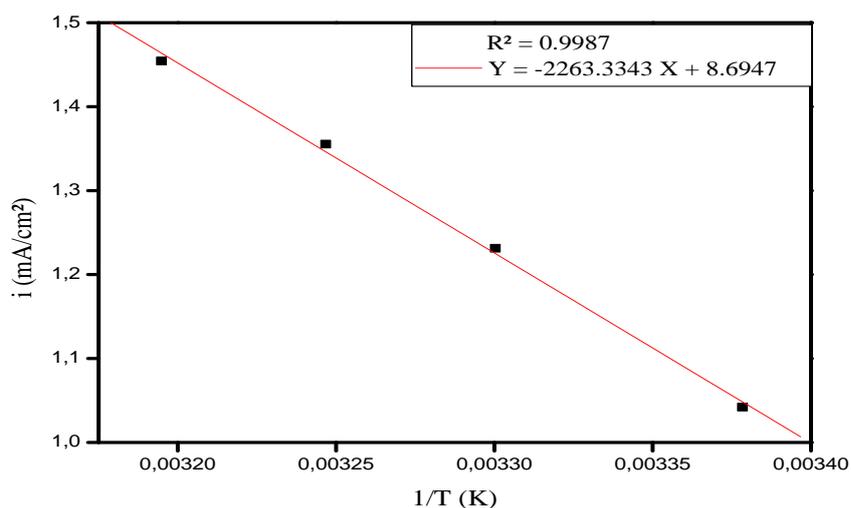
$$\ln(i_{\text{pic}}) = -E_a/R \cdot 1/T + \ln A \quad \text{Eq III.5}$$

Nous avons tracé les variations du courant du pic d'oxydation du phénol en fonction de 1/T (**Figure III.12**). A partir de la pente de la droite linéaire obtenue, pour une concentration de 0.1M de phénol, l'énergie d'activation a été estimé à :

$$E_a = 188.17 \text{ kJ/mol.}$$



**Figure III.11.** Voltampérogramme de l'oxydation de phénol à 0.1M sur acier/Cu<sub>2</sub>O à différentes températures  $t_{\text{depot}} = 7$  min,  $E_d = -0.1$  V/ECS,  $V_b = 500$  mV/min.



**Figure III.12.** Courbe d'Arrhenius tracée à partir des voltampérogrammes d'oxydation du phénol.

### III.6. Dégradation du phénol à tension constante (électrolyse)

Afin d'obtenir plus d'informations sur le processus électrocatalytique, la méthode chronoampérométrique est employée. Nous observons sur la (**Figure III.13**) l'évolution du

courant en fonction du temps, à une tension imposée de 0.425V/ECS correspondant au potentiel d'oxydation de phénol sur l'électrode de l'acier modifiée par  $\text{Cu}_2\text{O}$ . L'allure de la courbe est caractérisée par une chute de courant pour un temps courts, qui peut être due à l'adsorption de phénol à l'interface engendrant un blocage de la surface de l'électrode. Pour une réaction électrochimique dont la cinétique est sous control diffusionnel, l'expression du courant en fonction du temps est décrite par la relation de Cottrell [13] (Eq III.6).

$$i(t) = n F C D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad \text{Eq III.6}$$

Avec

$i(t)$  : densité de courant ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ).

$D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

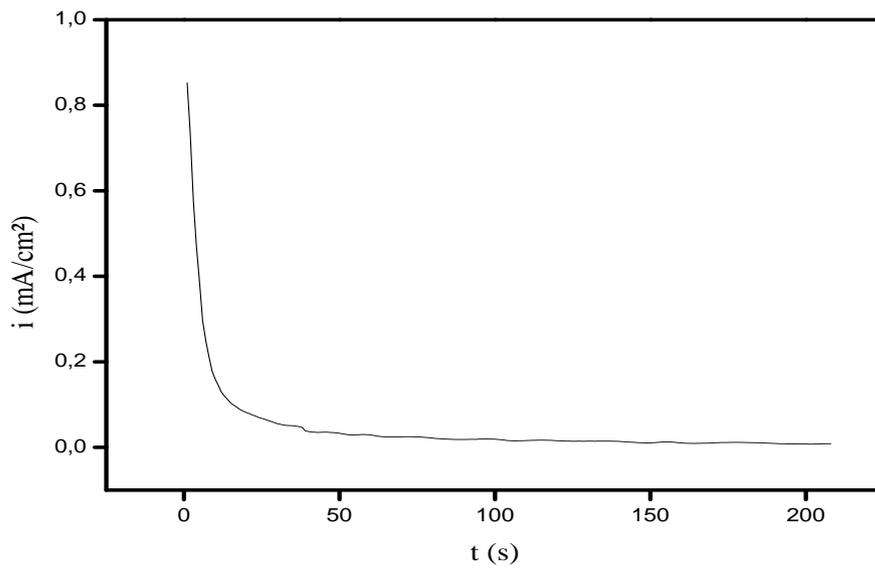
$C$  : concentration ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

$F$  : constante de Faraday(C).

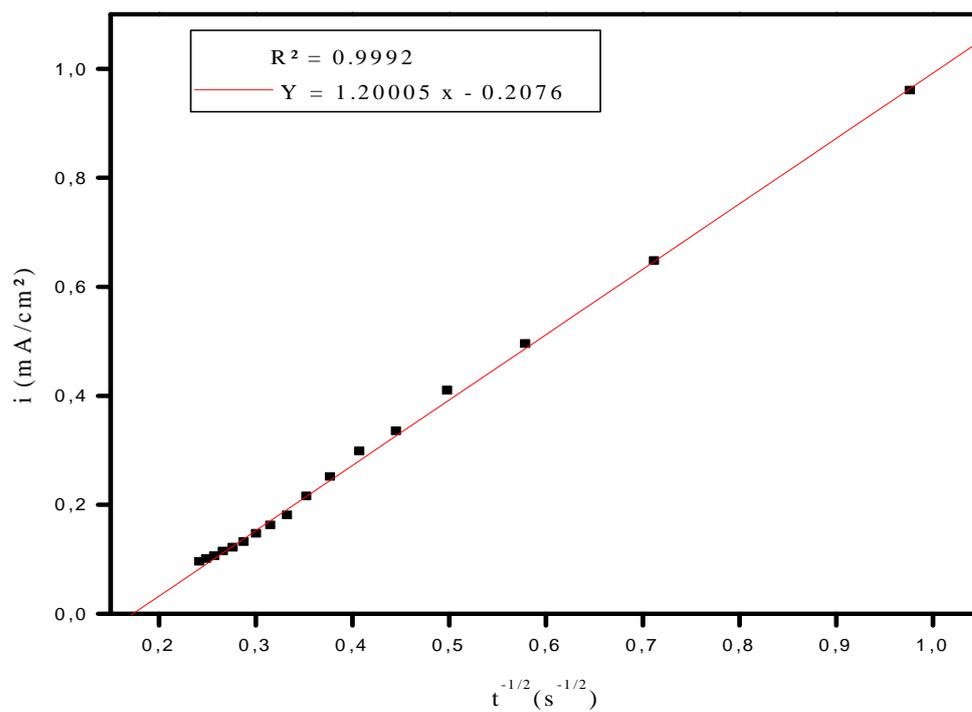
$t$  : temps (s).

Le trace  $i = f(t^{-1/2})$  (Figure III.14) pour la partie décroissante de la courbe  $i=f(t)$  à la concentration 0.1M de phénol donne une droite linéaire avec l'ordonnée à l'origine proche de zéro.

A partir de la pente de la droite, pour une concentration de 0.1M de phénol le coefficient de diffusion calculé est  $D = 4.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ .



**Figure III.13.** Chronoampéromètre de l'oxydation de phénol sur acier/Cu<sub>2</sub>O élaboré en milieu acétate,  $t_d = 7$  min,  $T = 55$  °C et  $E_d = -0.1$ V/ECS.



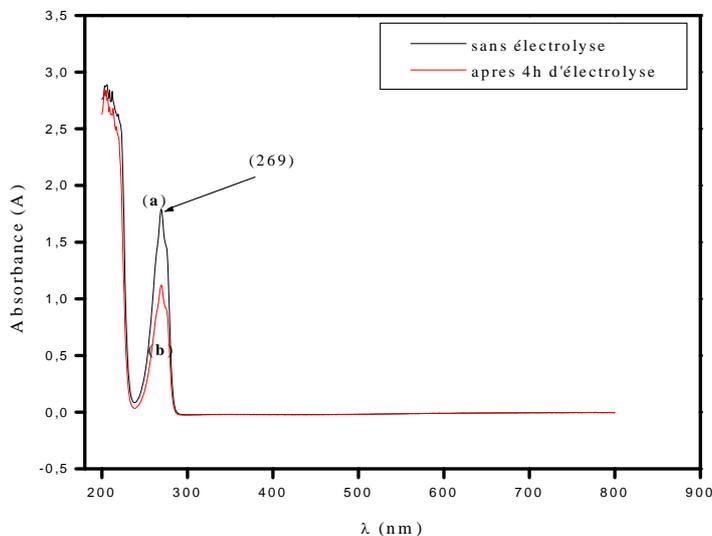
**Figure III.14.** Courbe de Cottrell tracée à partir du chronoampéromètre de l'oxydation de phénol 0.1M

Nous avons prolongé le temps d'électrolyse à quatre heures, et estimé la variation de la concentration du phénol durant l'opération d'électrolyse par la technique UV- visible.

Le processus de dilution de la solution phénolique étudié a été fait par prélèvement de 1 ml de la solution mère (0.1M) et dilué avec 25ml d'eau (4mM).

La (**figure III.15**) montre les résultats des solutions phénoliques analysés par la technique UV- visible en traçant des spectres relatifs à l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde  $A = f(\lambda)$  dans la gamme 200-800 nm.

L'examen du spectre d'absorption illustre que la dégradation de phénol a eu lieu, sur l'électrode acier/Cu<sub>2</sub>O, ceci est confirmé par la diminution de l'absorbance du pic situé à 269 nm caractéristique du phénol (**figure III.15. (a) et (b)**).



**Figure III.15.** Spectres d'absorption UV-Visible de la dégradation de phénol après dilution dans la gamme 200-800 nm, après électrolyse sur une électrode acier/Cu<sub>2</sub>O.

Il est bien clair, que l'électrode acier/Cu<sub>2</sub>O est efficace pour la dégradation du phénol et peut être donc utilisé dans le traitement des eaux usées contenant des traces de phénol

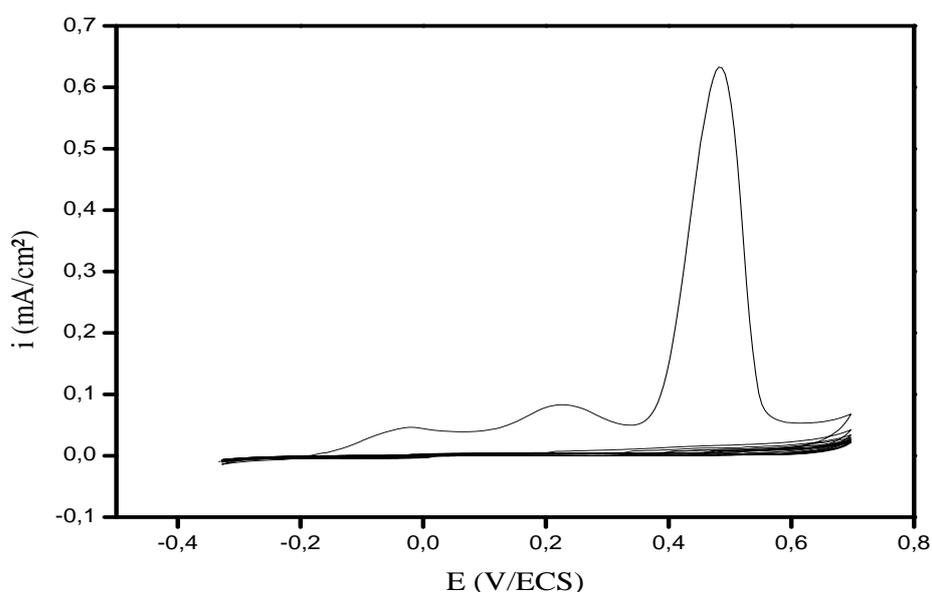
Le taux de dégradation du phénol est estimé par la relation suivante :

$$\text{Taux du phénol dégradé (\%)} = \frac{A(\text{pic avant électrolyse}) - A(\text{pic après électrolyse})}{A(\text{pic avant électrolyse})} = 40 \%$$

### III.7. Reproductibilité et stabilité de la réponse électrocatalytique du phénol sur l'oxyde cuivreux acier/Cu<sub>2</sub>O

Afin d'évaluer la stabilité à long terme du film de Cu<sub>2</sub>O vis-à-vis de l'oxydation électrocatalytique de phénol, nous avons effectué 10 cycles pour déterminer la reproductibilité des résultats et la stabilité du nanocomposites de l'électrode modifiée acier/Cu<sub>2</sub>O. La (**figure III-16**) montre la réponse électrocatalytique de l'électrode de Cu<sub>2</sub>O dans une solution de phénol à 0.1M avec une vitesse de balayage de 500 mV/min, dans la gamme de potentiel de 0 à 700 mV/ECS.

On constate que, le pic d'oxydation du phénol est observé uniquement sur le premier cycle suivi par la stabilité complète des voltampérogrammes. On peut expliquer ça, par la passivation des électrodes par la formation d'un film de polymère à la surface. En effet, le phénol possède un cycle aromatique qui peut aisément initialiser un phénomène de polymérisation par échange d'un électron lors de l'oxydation du phénol diffusé aisément à l'intérieur des pores de la couche de polymère, cependant, cette couche de polymère diminue fortement la vitesse d'oxydation du phénol.



**Figure III.16.** Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de phénol 0.1M sur le film Cu<sub>2</sub>O/acier élaboré à  $t_{\text{depot}} = 7$  min,  $E_d = -0.1$  V/ECS,  $V_b = 500$  mV/min et  $T = 55^\circ\text{C}$  Pendant 10 cycles.

---

## **Conclusion générale**

---

### Conclusion générale

L'objet de cette étude était dans un premier temps l'étude de la réaction d'oxydation du phénol par la voltammétrie cyclique et chronoampérométrie sur différents matériaux d'électrode (platine, acier, acier modifié par  $\text{Cu}_2\text{O}$ , cuivre et cuivre modifié par  $\text{CuO}$ ) en vue d'une évaluation de la performance de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation du phénol et de son élimination. Les résultats obtenus ont montré que l'oxyde cuivreux déposé sur l'acier semble être un meilleur catalyseur dans les réactions d'oxydation de phénol, comparé au cuivre métallique et à l'oxyde cuivrique élaboré sur le substrat de cuivre. Il a été notamment trouvé que l'activité electrocatalytique de l'oxyde cuivreux déposé sur l'acier est supérieure à celle du platine.

Dans un second temps nous avons déterminé les conditions optimales d'élaboration des couches minces d'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  par voie électrochimique sur un substrat en acier.

Les couches minces des oxydes de cuivre obtenus par électrodéposition à  $-0.1\text{V/ECS}$ , ont été caractérisées par la méthode d'analyse structurale (diffraction des rayons X (DRX)).

D'après les résultats obtenus par la DRX, on a constaté que l'oxyde de cuivre déposé a une forme polycristalline. La présence des pics élargis aux environs de l'angle  $2\theta = 36.450^\circ, 42.167^\circ, 61.34^\circ$  et  $73.597^\circ$  correspondant respectivement aux indices de Miller (211), (220), (400) et (332) caractéristique d'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Ainsi, on note une orientation préférentielle de  $\text{CuO}$  selon les axes (002) et (200) aux environs de l'angle  $2\theta = 35.937^\circ$  et  $39.135^\circ$ . L'augmentation de l'intensité de raie avec le temps d'électrodéposition est signe d'une bonne cristallinité.

En effet, les dépôts composites acier/ $\text{Cu}_2\text{O}$  révèlent une importante activité electrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du phénol. Il a été montré que les films obtenus à un potentiel de  $-0.1\text{V/ECS}$ , à un temps de 7min et à une température de  $55^\circ\text{C}$  sur l'acier sont uniformes et adhérents et présentent une importante activité electrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du phénol.

Dans ces conditions, le pic d'oxydation de phénol sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}$ /acier est situé aux environs de  $0.425\text{ V/ECS}$ .

L'étude de la cinétique d'oxydation du phénol sur l'électrode acier/ $\text{Cu}_2\text{O}$  a montré que la tension des pics d'oxydation du phénol se déplace vers des potentiels plus positifs avec

l'augmentation de la vitesse de balayage. Les résultats ont montré que la réaction d'oxydation est régie par un transport de matière sous contrôle diffusionnel avec un coefficient de diffusion (D) égal à  $4,8 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et un coefficient de transfert de charge ( $\alpha$ ) pour les processus irréversibles sous contrôle diffusionnel égale à 0,48.

Le courant des pics d'oxydation du phénol varie linéairement avec sa concentration sur une large gamme de concentration et avec un bon coefficient de corrélation de 0.9978.

Nous pouvons mentionner aussi que le pic d'oxydation du phénol est observé uniquement sur le premier cycle suivie par une diminution de l'intensité du pic en fonction du cyclage jusqu'à la stabilité complète des voltampérogrammes. Ceci peut être attribué à la formation d'un film de polymère sur la surface.

Par la technique de la spectroscopie UV- visible, l'électrode acier modifiée par le film  $\text{Cu}_2\text{O}$  est de toute évidence, plus performante vis-à-vis de la dégradation électrochimique du phénol.

---

## **Références bibliographiques**

---

# Références bibliographiques

- [1] E. Weiss, Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dopé au bore : Application à la dépollution des effluents aqueux. Thèse de doctorat, France (2006).
- [2] S. Meski, H. Khireddine, F. Aissani, 2009. Modeling of adsorption of phenol on the commercial Activated Carbon by Experimental Design, International review of chemical engineering, 6, 515-519.
- [3] A. Kerdous, A. Bouchekhchoukh, « élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre : Application électrocatalytique sur l'acide ascorbique », mémoire de fin de cycle, Université de Bejaia, Algérie (2012).
- [4] F.YAKOUBI, S.TALBI, « Electrodéposition d'oxydes de cuivre : Application du méthanol, de l'éthanol et de l'éthylène glycol », Mémoire de fin d'étude, Université de Bejaia, Algérie (2013).
- [5] F. Belaid, L. Djoudi « Application électrocatalytique des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  vis - à - vis de l'oxydation du fructose et des ions sulfites », Mémoire de fin de cycle, Université de Bejaia, Algérie, (2016).
- [6] S. BOUDINAR, thèse de Doctorat, UMMTO, (2015).
- [7] W. Loney, Z. Naturforsch, 9A (1954) 716.
- [8] J. Bockris, B. E. Conway, Electrochim. Acta. 3 (1961).
- [9] J. Bockris, G. A. Razumney, Fundamental aspects of electrocrystallization, plenum press, New-York (1967) 27.
- [10] R. Foudil, Thèse de Magister, Université de M'sila, (2009).
- [11] A.Cheurfa, F. Bellahcène, « Electrodéposition des couches minces de  $\text{ZnO}$  : Application en réduction de l'eau oxygénée et de l'oxydation de l'acide urique », mémoire de fin d'étude en master, Université de Bejaia, (2016).
- [12] O.Benhamouche, T.Djermoun, « Oxydation électrochimie du glucose et de l'acide ascorbique sur des couches minces d'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  », mémoire de fin d'étude en master, Université de Bejaia, Algérie 2015.
- [13] T.Imloul, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, (2017).
- [14] A.Thabor, J.F.Pverson, Mater, Lett 57 22-23 (2003) 3676-3680.
- [15] J. Li, J.W. Mayer. J. Appl.phys.705 (1991) 2820-2827.
- [16] Y. S. Gong, C. Lee, C.K. Yang. J. Appl. Phys. 7710 (1995) 5422-5425.
- [17] K. Hauffe, ez Werkst. Korros. 169 (1965) 791-798.

- [18] A. A. Ogwa, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossau, F. Placido, An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering *Acta Materialia*. 2005;53: 5151-5159.
- [19] D. D. Arhir, these de doctorat, Université de Trento, Italie, 2006.
- [20] V. Figueiredo, E. Elangovana, G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Francob, E. Alves, R. Martins and E. Fortunato, *Applied surface science* volume 254, Issue 13, 30. April. 2008, pages 3949-3954.
- [21] M. Kaur, K. P. Muthe, S. K. Deshpande, S. Choudhury, J. B. Singh, N. Verna, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, *Journal of Crystal Growth* Volume 289, Issue 2, 1 April 2006, Pages 970-675.
- [22] L. Zhang, J. Li, Z. Chen, Y. Tang, Y. Yu, *Applied Catalysis A : General* Volume 299, 17 January 2006, Pages 292-297.
- [23] S. Ghosk, D. K. Avathi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, W. Assmann, *Vacuum* Volume 57, Issue 4, June 2000, Pages 377-385.
- [24] X. M. Liu and Y. C. Zhou, *Applied Physics, A: Materials Science & Processing* Volume 81, Number 4 (2005), 685-689.
- [25] M. F. Al. Kuhaili, *Vacuum*, Volume 82, Issue 6, 19 February 2008, Pages 623-629.
- [26] G. T. Tunnel, E. Posnjak, C. J. Ksanda, « Crystal structure of ténorite ». *J. Washington, Acad. Sci.* 1933; 23: 195-198.
- [27] 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*. 2004; 260: 130-135.
- [28]: E. Fortin, D. Masson, « Photovoltaic effects in Cu<sub>2</sub>O-Cu solar by anodic oxidation », *Solid-State Electronics*, Vol 25, pp 281-283, 1982.
- [29] A. Khan, These de doctorat, Université de Grenoble, 2006.
- [30] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Dnila, R. Gavrilă, 403(2002).
- [31] Y. Natsume, H. Sakata, 78 (2002) 170.
- [32] B. J. Lokhande, P. S. Patil, M. D. Uplane 57 (2002) 573.
- [33] B. J. Jin, S. Im, S. Y. Lee, 366 (2000) 107.
- [34] Krishna. Seshan, “ Hand book of thin film deposition : Processes and technologie”, William Andrew Publishing / Noyes, New-York, 2002.
- [35] N. SAIT, D. AMRANE. « Electrodeposition et caractérisation de films d'oxyde de cuivre électrodéposés pour des applications photovoltaïques », Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2017).
- [36] M. Amer, « élaboration et caractérisation des revêtements de nickel déposés par voie électrochimique », Mémoire de fin d'étude en Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie (2013).

- [37] C. Badr, thèse de doctorat, université de pierre et marie curis, Paris, (2007).
- [38] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, Vacuum, 81(2007)708.
- [39] S. Glastone, « électrochimie des solutions », Felix Alcan paris, 1963.
- [40] L. Lacourcelle technique de l'ingénieur du Nord, (1979).
- [41] L. Lacourelle, « Revêtements métallique de l'ingénieur 4, PPM 1591-1989.
- [42] N. Ikhlef, S. Messrouf. Memoir de fin cycle, Université de Bejaia , Algerie , (2009).
- [43] D. Hammiche, A/K. Sayad. Memoir de fin de cycle, Université de Bejaia, Algerie,(2009).
- [44] B. Rai, « Cu<sub>2</sub>O Solar – Cells- a Review, Sol, Cells. 1988, 25 265-272.
- [45] L. Belaz, Thèse de doctorat, Université FERHAT ABBAS- Sétif -1, Algérie (2015).
- [46] S. Meski, Comparaison des performances de charbons actifs pour l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie 2007.
- [47] F. Oughlis, Modélisation et modélisation d'un procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, (2002).
- [48] N. Cherchour, Modélisation d'un procédé d'oxydation anodique à courant constant des composés phénoliques sur une électrode de Ta/PbO<sub>2</sub> supporté, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, (2002).
- [50] Y. Tang, Z. Chen, Zheng and J. Li, Materials Letters 59 (2005) 434- 438.
- [51] Y.-K.Hsu, et al., Spontaneous formation of CuO nanosheets on Cu foil for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection, Appl. Surf. Sci. (2015).
- [52] A.J.Bard,L.R.Folkner <<électrochimie principes, methods et application >>, Ed.Masson,Paris,1983.
- [53] Y. Massoudi, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, (2014).
- [54] Xue, anpeng, <<voie innovante par la nano micro texturation de surface métalliques à base d'assemblage de nanoparticules d' Au: Application superhydrophobe >>, these de doctorat, Université Pierre et Marie Curie de Paris, france, 2014.
- [56] J. Bosson et J. Gutton, Manipulation d'électrochimie, Masson, 1972.
- [57] R.P.Wijesundera, M.Hidaka, K, Koga, M.Saki, W.Siripala, « Growth and caractérisation of potentiostatically electrodeposited Cu<sub>2</sub>O and Cu thin films”, Thin solid films. 2006, 500: 241-246.
- [58] M.C. Polidori, W. Stahl, O. Eichler, I. Niestroj, H. Sies, “profiles of antioxydation in human plasma”. Free Rad. Biol. Med. 2001, 30: 456-462.

**[59]** M.H.Pournaghi-Azar, H.Razmi-Nerbin, “ electrodeposition characteristics of ascorbic acid in biological samples, food products and pharmaceuticals”.*J.Assoc. Off. Anal. Chem.* 1985; 68: 1-12.

**[60]** D.Oukil, L.Makhloufi, B. Saidani, “ Preparation of polypyrrole films containing ferrocyanide ions deposited onto thermally pre-treated and untreated iron substrate :Application in the electroanalytical determination of ascorbic acid”. *Sens. Actuators, B.* 2007; 123: 1083-1089.

**[61]** J.Lv, Feng.J. Liu, Y.Qu, F, Cui Comparaison of electrocatalytic characterization of boron doped diamond and  $S_nO_2$  electrodes, *Applied surface science* (2013).

## Résumé

Lors de cette étude, nous avons élaboré des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  par voie électrochimique sur un substrat en acier dans un milieu acétate. Ces couches minces ont été analysées par la diffraction des rayons X (DRX), il a été constaté que le temps d'électrodéposition influe considérablement sur la structure du dépôt.

Les films minces  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenue ont présenté une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du phénol.

Egalement dans cette étude, la dégradation de phénol en milieu basique sur électrodes en acier modifier par  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été étudié par voltammétrie cyclique, par chronoampérométrie et par la technique spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus illustrent que la dégradation du phénol a eu lieu, sur l'électrode acier/ $\text{Cu}_2\text{O}$ .

**Mots clés :**  $\text{Cu}_2\text{O}$ , voie électrochimique, couches minces, structure, activité électrocatalytique, oxydation, phénol.