

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} Benhamouche Ouazna

M^{elle} Djermoun Tassadit

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

Spécialité : Analyse

Thème :

Oxydation Electrochimique du Glucose et de l'Acide
Ascorbique sur des Couches Minces d'Oxyde
Cuivreux Cu₂O

Soutenu le : 28 juin 2015

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^r Zidane	Youcef	Département de Chimie	Président
M ^{me} Zaidi	Nabila	Département de Génie des Procédés	Examinatrice
M ^{me} Imloul	Tayakout	Département de Chimie	Encadreur
M ^{me} Makhoulfi	Houa	Département de Génie des Procédés	Co-Encadreur

2014-2015

Remerciements

Nous remercions d'abord le Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour nous avoir permis d'effectuer ce mémoire, de nous avoir achevé ce travail, aidé dans tous nos actes.

Le travail qui fait l'objet de ce Mémoire a été réalisé au niveau de laboratoire d'Electrochimie et Corrosion, à la Faculté de la Technologie, Université A. Mira de Béjaia sous la haute direction de **M^{me} Imloul** et **M^{me} Makhloufi**. A cette occasion nous exprimons nos vifs remerciements pour leurs accompagnement, inestimables aide et conseils qui nous ont permis de mener ce travail jusqu'à la fin.

Nous adressons nos remerciements toutes les personnes de laboratoire qui, par leur aide et soutien ont contribué à la réalisation de ce travail.

Nous remercions Monsieur **Zidane**, d'avoir fait l'honneur de présider notre jury de mémoire et ainsi que le membre de jury **M^{me} Zaidi** d'avoir accepté d'être l'examinatrice de notre travail.

Enfin nous voulons exprimer notre reconnaissance envers nos proches, nos amis qui nous ont apporté leur support moral et intellectuel tout le long de notre travail.

Merci...

T. Djermoun & O. Benhamouche

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Ma chère mère

Mon père

*Ma chère sœur Dehia et son mari Nadir et leur
adorable petite fille Cendra (Cendrillon)*

Mon chère frère Yanis

A mes deux cousins Aris et Nina

A toute ma Famille

A toute la promotion de Master 2 chimie analyse.

♡ A tous ceux qui nous sont chers ♡

**Tassadit Djermoun*

Dédicace

Je dédie ce travail

A toute ma famille.

*A tous l'équipe de labo d'Electrochimie
et Corrosion, à la Faculté de la Technologie*

*A tous mes chers amies et tous ceux que j'ai côtoyé
le cours d'initiation.*

Ouazna Benhamouche

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I Recherches bibliographiques

Figure I-1 : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O . **Page 4**

Figure I-2 : Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO . **Page 6**

Figure 1-3 : maille hexagonal compact de titane (phase α). **Page 8**

Figure 1-4 : maille cubique compact de titane (phase β). **Page 8**

Chapitre II Conditions et méthodes expérimentales

Figure II-1 : cellule électrochimique. **Page 18**

Figure II-2 : Electrode référence. **Page 19**

Figure II-3 : Contre électrode. **Page 19**

Figure II-4 : Montage global de l'installation. **Page 21**

Figure II-5 : Voltampérogramme cyclique d'un couple Redox. **Page 23**

Figure II-6 : Courbe courant-temps correspondant à la formation des germes tridimensionnels. **Page 24**

Figure II-7: Photo de l'appareillage pour analyse DRX. **Page 26**

Chapitre III Résultats et Discussions

Figure III-1 : Courbe voltampérométrique relative à l'électrodéposition des oxydes de cuivre. **Page 29**

Figure III-2 : Chronoampérogramme d'électrodéposition d'oxyde de cuivre Cu_2O . **Page 30**

Figure III-3 : Diffraction DRX du film de l'oxyde de cuivreux. **Page 31**

Figure III-4 : Courbe des courants des pics d'oxydation de glucose sur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ en fonction de la concentration de $[\text{NaOH}]$. **Page 33**

Figure III-5 : Voltampérogramme de l'oxydation de glucose à 0.3 mM sur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ à de différentes températures de dépôt. **Page 34**

Figure III-6 : Voltampérogramme de l'oxydation de glucose à 0.3 mM sur le film de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ à différents temps. **Page 35**

Figure III-7 : Voltampérogramme de l'oxydation de l'oxyde sur une électrode en titane $E_d = -160$ mV/ECS dans $[\text{NaOH}] = 0,1\text{M}$ seul et dans $[\text{NaOH}] = 1\text{M}$ et $[\text{Glucose}] = 3\text{mM}$. **Page 36**

Figure III-8 : Voltampérogramme de l'oxydation de glucose à différentes concentrations, sur le film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$, sur une électrode en titane $E_d = -160 \text{ mV/ECS}$. **(a)** Variation du courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration de glucose. **Page 38**

Figure III-9 : Voltampérogramme de l'oxydation de glucose, sur une électrode en titane $E_d = -160 \text{ mV/ECS}$ à différentes vitesses de balayage. **(a)** : Variation du courant du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et **(b)**: Variation du courant du pic en fonction de logarithme de la vitesse de balayage. **Page 40**

Figure III-10 : Chronoampérogramme de l'oxydation de glucose à différentes concentrations **(a)** : courbes de Cottrell d'oxydation de glucose à différentes concentrations. **Page 42**

Figure III-11- : Voltampérogramme de l'oxydation de l'acide ascorbique 3 mM sur l'oxyde cuivreux élaboré dans une solution tampon 0,1M. **Page 43**

Figure III-12 : Voltampérogramme de l'oxydation d'acide ascorbique à différentes concentrations, sur une électrode en titane $E_d = -160 \text{ mV/ECS}$. **(a)** : Variation du courant de pic d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction de la concentration. . **Page 44**

Figure III-13 : Voltampérogramme de l'oxydation d'acide ascorbique, sur une électrode en titane $E_d = -160 \text{ mV/ECS}$ à différentes vitesses de balayage. **(a)** : Variation du courant du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et **(b)** : Variation du courant du pic en fonction de logarithme de la vitesse de balayage. **Page 46**

Figure III-14 : Chronoampérogramme de l'oxydation d'acide ascorbique à différentes concentrations, sur une électrode en titane $E_d = -160 \text{ Mv/ECS}$. **(a)** : Courbe de Cottrell tracée à partir des chronoampérogrammes de l'oxydation d'acide ascorbique à différentes concentrations. **Page 47**

Figure III-15 : Voltampérogrammes cycliques de :

(a) : l'oxydation de glucose et **(b)** : et de l'acide ascorbique. **Page 48**

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Données cristallographiques de la cuprite. **Page 4**

Tableau I-2 : Propriétés physiques de Cu_2O . **Page 5**

Tableau I-3 : Les principales caractéristiques cristallographiques du CuO . **Page 6**

Tableau I-4 : Propriétés physiques de CuO . **Page 7**

Tableau I-5 : Propriétés physicochimiques du titane. **Page 9**

Tableau I-6 : Les propriétés physico-chimiques du glucose. **Page 14**

Tableau II-1 : Caractéristiques des échantillons utilisés. **Page 18**

Tableau II-2 : Caractéristiques des produits chimiques commerciaux utilisés. **Page 20**

Glossaire

Glossaire

AA	Acide ascorbique
A	Diffusivité thermique
Å	Angstrom
ALE	Atomic Layer Epitaxy
Cp	Capacité thermique spécifique
CVD	Chemical vapor déposition
CE	Contre électrode
CuO	Oxyde cuivrique
Cu ₂ O	Oxyde cuivreux
Cu(CH ₃ COO) ₂	Acétate de cuivre
CH ₃ COONa	Acétate de sodium
C ₆ H ₈ O ₆	Acide ascorbique
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glucose
Cm ² /s	Centimètre carré /secondes
DRX	Diffraction des rayons X
E°	Potentiel libre
Epa, Epc	Potentiels de pic anodique et cathodique
ENH	Electrode normale à hydrogène
ECS	Electrode au calomel KCl saturée
EC	Contre électrode
ER	Electrode de référence
ET	Electrode de travail
eV	Electron volt
Eg	Energie de bande interdite à température ambiante (énergie de gappe)
F	Le faraday (96500C.mol ⁻¹)
J / (K mol)	Joule /Kelvin mole
H ₂ A	Acide ascorbique
HNO ₃	Acide nitrique
H ₂ O ₂	Eau oxygéné
DHA	L'acide déshydroascorbique
I	Intensité de courant (A)
i	Densité de courant (A/cm ²)

i_{pa} , i_{pc}	Courant de pic anodique et cathodique
g/cm^2	gramme /centimètre carré
g/mol	gramme /mole
k	La conductivité thermique
K	Kelvin température
KCl	Chlorure de potassium
KH_2PO_4	Dihydrogène-phosphate de potassium
K_2HPO_4	Hydrogène –phosphate de dipotassium
L	Ligand
M	Masse molaire
mol	Mole
m_e	Masse d'électron
NaOH	La soude
n	Ordre de la réflexion
P	Masse volumique
PVD	Physicale Vapor desposition
P	Précurseur
R	Constante des gaz parfait
S	Surfaces
s	Seconde temps
t	Temps
Ti	Titne
ϵ	L'épaisseur de métal
(hkl)	Indices de miller
vb	La vitesse de balayage
d	Equidistance entre les plans cristallographiques (h , k , l)
θ	Angle du rayon incident
λ	Longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Sommaire

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I Recherches bibliographiques

I-1-Généralités sur l'oxyde de cuivre.....	3
I-1-1-Propriétés des oxydes de cuivre	3
I-1-1-1-Propriétés d'oxydes cuivreux (Cu ₂ O)	3
I-1-1-2-Propriétés des oxydes cuivrique (CuO).....	5
I-1-2- Propriétés des couches minces	7
I-1-2-1-Définition d'une couche mince	7
I-2-Le substrat.....	8
I-3-Les techniques de dépôts des couches minces.....	9
I-3-1-La méthode de déposition électrochimique (électrodéposition)	11
I-4-Généralités sur les semi-conducteurs.....	12
I-4-1-Définition d'un semi-conducteur.....	12
I-4-2-La conductivité électrique d'un semi-conducteur.....	12
I-4-3-L'électrochimie de semi-conducteurs.....	13
I-5- Le glucose et acide ascorbique et le stress oxydant.....	13
I-5-1- Le glucose	13
I-5-1-1-Les généralités sur le glucose	13
I-5-2- L'acide ascorbique.....	14
I-5-2-1-Définition d'acide ascorbique	14
I-5-2-2-Les sources d'acide ascorbique	15
I-5-2-3-Le rôle antioxydant de l'acide ascorbique « Rôle physiologique»	15
I-5-2-4-Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique.....	16

Chapitre II Condition et méthodes expérimentales

II-1-Conditions expérimentales.....	18
II-1-1-Cellule électrochimique	18
II-1-2- Les électrodes.....	18
II-1-2-1-Electrode de travail(ET).....	18
II-1-2-2-Electrode de référence(ER)	19
II-1-2-3-Electrode auxiliaire ou contre électrode(CE).....	19

II-1-3-Mélieu électrolytique.....	20
II - 2 - Le Montage	22
II-3-Techniques électrochimiques d'élaboration des films minces	22
II-3-1-Voltamétrie cyclique	22
II-3-2- Chrono-ampèremétrie.....	24
II-4-Méthodes de caractérisation des couches minces de l'oxyde de cuivre.....	25
II - 4 - 1 - Diffraction des rayons X.....	25
II-5-Critères pour définir les systèmes électrochimiques.....	27

Chapitre III Résultats et discussions

III-1-Caractéristique par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition des oxydes de cuivre sur un substrat de titane	28
III-2- Elaboration du dépôt d'oxyde cuivreux Cu ₂ O sur l'électrode de titane par la méthode chronoampérométrie	29
III-3-Caractérisation des couches minces de Cu ₂ O sur le titane par la diffraction des rayons X (DRX).....	31
III-4- Etude de comportement électrocatalytique de l'oxyde cuivreux Cu ₂ O vis-à-vis de glucose.....	32
III-4-1-Optimisation des différents paramètres sur le comportement electrocatalytique de l'oxyde cuivreux Cu ₂ O vis-à-vis de l'oxydation du glucose	32
III-4-1-1- Effet de la concentration de NaOH.....	32
III-4-1-2-Influence de la température	33
III-4-1-3-Influence du temps de dépôt	34
III-5-Etude de comportement électrocatalytique de l'électrode Cu ₂ O/Ti vis-à-vis du glucose.....	35
III-5-1- Effet de la concentration de glucose.....	37
III-5-2- Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation du glucose	38
III-5-3- Détection Chronoampérométrique du glucose.....	41
III-6-Comportement électrocatalytique de l'électrode Cu ₂ O/Ti vis-à-vis de l'acide ascorbique(AA)	42
III-6-1-L'effet de la concentration de l'acide ascorbique sur les réponses voltampérométrique des films Cu ₂ O/Ti.....	43

III- 6-2-Effet de la vitesse de balayage	45
III- 6-3-Détection chronoampérometrique de l'acide ascorbique	47
III-7-Reproductibilité et Stabilité.....	48
Conclusion Générale	49
Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, le développement de capteurs électrochimique a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs importantes applications dans divers domaines aussi bien clinique qu'industriel.

Les métaux nobles tels que le platine, l'or et leurs alliages ont été utilisés pour la détection du glucose et de l'acide ascorbique [1].

L'oxydase de glucose (GO_x) est une enzyme de haute sensibilité et de sélectivité de glucose [2], cependant, cette enzyme présente des inconvénients tels qu'une faible stabilité à long terme et un manque de reproductibilité [1].

Toutes ces électrodes 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.

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...).

Les méthodes d'élaboration de couches minces sont très variées. Parmi ces techniques, la voie électrochimique est devenue une méthode prometteuse pour sa simplicité, sa haute fiabilité et son faible coût.

Par conséquent, Nous nous sommes fixés comme objectif d'élaborer par voie électrochimique l'oxyde cuivreux Cu_2O sur un substrat en titane et d'étudier son comportement vis-à-vis de l'oxydation du glucose et de l'acide ascorbique.

Le mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les oxydes de cuivres, leurs propriétés et donne un aperçu général sur les techniques d'élaboration des couches minces.

Le deuxième chapitre présente les conditions et les techniques électrochimiques utilisées pour élaborer notre dépôt.

Introduction générale

Le dernier chapitre discute les principaux résultats obtenus sur l'électrodéposition de film d'oxyde cuivreux sur le titane et de son comportement électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du glucose et de l'acide ascorbique.

Nous clôturons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I
Recherches
bibliographiques

Dans ce chapitre, nous présentons 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-Généralités sur l'oxyde de cuivre

I-1-1-Propriétés des oxydes de cuivre

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cuprite Cu_2O) et à l'état d'oxydation II (Ténorite $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$) du cuivre. Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite. Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$. Il est métastable et donc très peu observé [3].

- **Oxydation du cuivre en Cu_2O**

Le cuivre s'oxyde en Cu_2O sous air entre 170 et 200°C [4, 5, 6]. La phase cuprite ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [7].

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

- **Oxydation du Cu_2O en CuO**

Le CuO est obtenu par l'oxydation de Cu_2O à partir de 300°C [5, 6]. Le CuO se forme toujours par oxydation de Cu_2O et jamais par oxydation directe du cuivre métallique. Il y a thermodynamiquement une impossibilité de coexistence du cuivre avec CuO , car quelle que soit la température, l'enthalpie de formation du Cu_2O est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de CuO .

I-1-1-1-Propriétés d'oxydes cuivreux (Cu_2O)

La cuprite Cu_2O

a. Structure cristallographique

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré avec une constante de réseau $a=0,427\text{nm}$ [8], dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$ (Figure I-1).

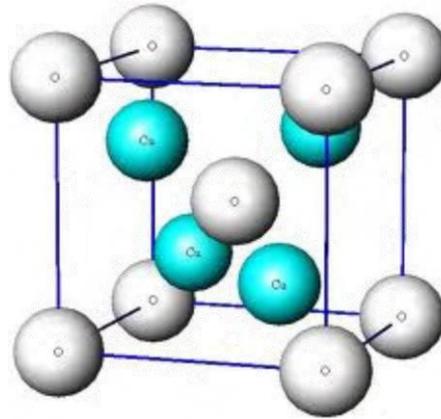


Figure I-1 : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O les sphères grises représentent les ions O^{2-} et les sphères bleues les ions Cu^{2+} .

Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O. Les caractéristiques structurales de Cu_2O sont reportées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Données cristallographiques de la cuprite [9].

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

b- Les propriétés physiques

Les propriétés physiques de la cuprite sont groupées dans le tableau suivant [10] :

Tableau I-2 : Propriétés physique de Cu₂O.

Densité	6.0
Masse molaire	143.092 g/mol
Constante de réseau à température ambiante	4.27 Å
Point de fusion	1235°C
Permittivité relative	7.5
Masse de bande de conduction	0.98 m _e
Masse de la bande de valence	0.58 m _e
Longueur de la liaison Cu-O	1.85 Å
La longueur de la liaison O-O	3.68 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	3.02 Å
Energie de bande interdite à température ambiante (E _g)	2.09 eV
Capacité thermique spécifique (C _p)	70 J/(K.mol)
La conductivité thermique (k)	5.5 W/(K.m)
Diffusion thermique (α)	0.015 cm ² /s

c. Propriétés électriques

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semi-conducteur de type p [11, 12] avec un band-gap E_g de l'ordre de 2 eV [11, 13]. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre [14]. Cet oxyde peut donc s'écrire Cu_{2-y}O ou bien (Cu⁺_{2-2y}Cu²⁺_y)□

I-1-1-2-Propriétés des oxydes cuivriques (CuO)

L'oxyde CuO ou tenorite se distingue des monoxydes de métaux de transition *3d* par sa structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme température de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (Figure I-2). La tenorite cristallise dans le groupe d'espace C2/c [14] avec des paramètres de maille définis dans le Tableau I-3

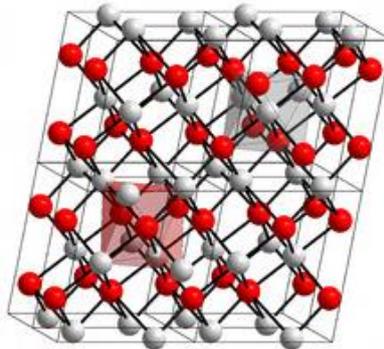


Figure I-2 : Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO : les sphères grises représentent les ions Cu²⁺ et les sphères rouges les ions O²⁻.

Les principales caractéristiques cristallographiques de la tenorite sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I-3 : Les principales caractéristiques cristallographiques du CuO [15].

Structure	monoclinique
Groupe spatial	C2/c
Paramètres de maille (Å)	a = 4,69 Å b = 3,42 Å c = 5,13 Å α = γ = 90° β = 99,57°
Volume d'une cellule (10 ⁶ pm ³)	81,12
Z	4

b- Les propriétés physiques

Les propriétés physiques de la cuprite sont assemblées dans le tableau suivant [10] :

Tableau I-4 : Propriétés physique de CuO.

Densité	6,51
Masse molaire	79.55 g/mol
Point de fusion	1134°C
Permittivité relative	12
Masse de bande de conduction	0.16 – 0.46 m_e
Masse de la bande de valence	0.54 – 3.7 m_e
Longueur de la liaison Cu-O	1.95 Å
La longueur de la liaison O-O	2.62 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	2.90 Å
Energie de bande interdite à température ambiante (E_g)	1.2 eV

I-1-2- Propriétés des couches minces**I-1-2-1-Définition d'une couche mince**

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau 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 micro-mètre, ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [16, 17]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle 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 que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [17].

I-2-Le substrat

Le substrat est le support permettant la tenue mécanique des différentes couches, dont l'empilement ne dépasse pas quelques micromètres d'épaisseur. Il doit répondre à différents critères chimiques et mécaniques. On va élaborer les couches minces d'oxyde cuivreux sur un substrat en Titane.

Le titane est un élément relativement important dans la composition de l'écorce terrestre ou il entre pour un pourcentage de l'ordre de 0,6. Il arrive ainsi en neuvième position après l'oxygène. Le titane est un métal de transition de numéro atomique 22 et il est chimiquement très actif aux hautes températures. Le titane se cristallise suivant deux systèmes : le système hexagonal compact (phase α) dans lequel les atomes sont disposés comme indiquées par la figure 1-3, et le système cubique centré (phase β) dans lequel les atomes sont disposés aux sommets et au centre de cube comme le montre la figure 1-4 [18].

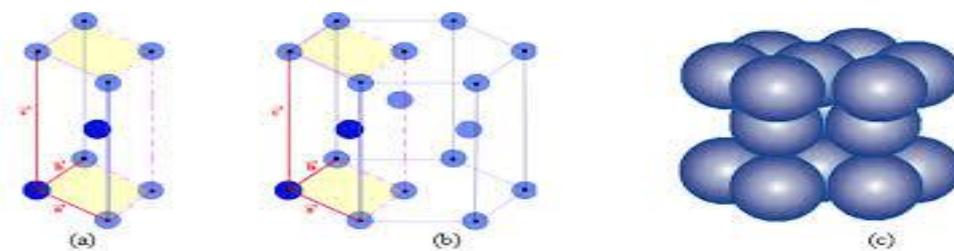


Figure 1-3 : maille hexagonal compact de titane (phase α).

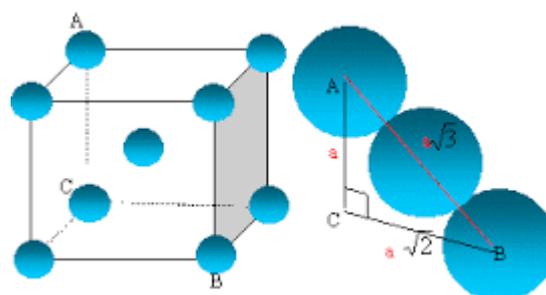


Figure 1-4 : maille cubique compact de titane (phase β).

Les propriétés physico-chimiques de Titane :

Les propriétés de Titane sont dans le tableau I-3 [18] [19].

Tableau I-5. Propriétés physicochimiques du Titane.

Point de fusion (°C)	1670
Densité	4.51
Température de transformation allotropique (°C)	$\alpha \xrightarrow{882} \beta$
Module de Young (GPa)	115
Limite d'élasticité (MPa)	1000
Coefficient de Poisson	0,33-0,34
Capacité thermique massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	522,5
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	16,7
Résistivité (Ω^{-1})	$4,78.10^{-9}$
Coefficient de dilatation linéaire (K^{-1})	$8,5.10^{-5}$
Résistance à la corrosion	Très élevée
Réactivité avec l'oxygène	Très élevée
Susceptibilité magnétique	+3,43 (10^{-6} unités c. g. s. / g)
Potentiel d'électrode normal	-1,75 V
Module d'élasticité	10,5 (hbar)

I-3-Les techniques de dépôts des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical VaporDeposition CVD) [20] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE)

[21], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [22-23], sol-gel [24-25], spin-coating [26] et dipcoating[27] emploient des solutions comme précurseurs.

D'après ces méthodes on a travaillé par la méthode électrochimique.

I-3-1-La méthode de déposition électrochimique

Le but d'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (l'électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baignent les ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



A titre d'exemple :



Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par l'électrolyse de ces 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 :

$$m = M.I.t / n.F$$

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 ($g.mol^{-1}$)

t : temps (s)

n : nombre d'oxydation

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

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

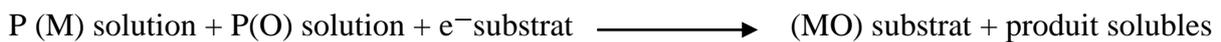
$$m = \rho.S.\epsilon \quad (1) \quad \text{or}$$

$$m = M.I.t / n.F = M.i.S.t / n.F \quad (2)$$

De (1) et(2), on déduit $v = \epsilon / t = M.i / n.F. \rho$ ou i est la densité du courant [28].

• **L'électrodéposition des oxydes**

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



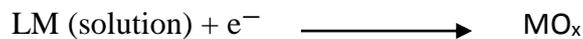
Avec P(M) : précurseur de métal et P(O) : précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution.

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

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

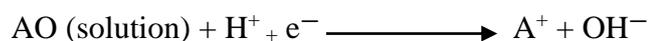


Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe LM(L ligand) :



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

- Dans le deuxième cas ; le précurseur d'oxydoréduction est l'oxygène le précurseur (AO distingué) tels que, O₂, NO₂, H₂O₂ :



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 forme un film qui couvre l'électrode.

Rappelons que dans notre cas, nous nous sommes toujours placés en solution saturé, ce qui nous permet de supposer que dans le volume de l'électrolyte nous pouvons minimiser la migration des espèces et que nous n'avons ni agité la solution, ni mis en mouvement les électrodes, et donc que le transfert de charge est essentiellement dû à la diffusion [29].

Le précurseur utilisé peut être des ions nitrites, l'oxygène (O₂) ou le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), acétate de sodium ou acétate de cuivre [30].

I-4-Généralité sur les semi-conducteurs

I-4-1-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 isolants ; à des températures élevées ou en présence de la lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux [28].

I-4-2-La conductivité électrique d'un semi-conducteur

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

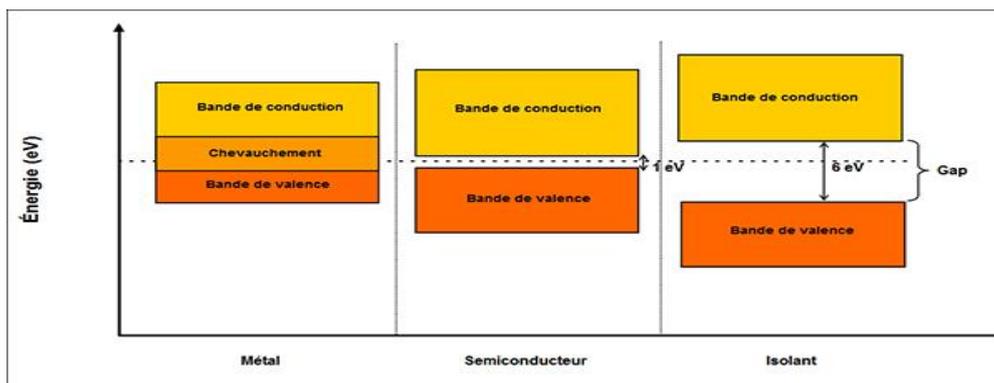


Schéma : la différence entre un semi-conducteur, un métal et isolant.

I-4-3-L'électrochimie de semi-conducteurs

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 réaction électrochimiques intervenant à la surface de contact électrolyte-électrode s'effectuent, de fait, sur une surface présentant des propriétés semi-conductrice avec toute les particularités inhérentes aux matériaux de ce genre. La mise en évidence du mécanisme de ces réaction 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 solaire...etc., un rôle important qui revient à des phénomènes qui sont électrochimiques de par leur nature. On notera notamment l'attaque chimique et l'attaque anodique des semi-conducteurs, la déposition des mince couches de métal sur la surface des semi-conducteurs.

I-5- Le glucose et l'acide ascorbique et le stress oxydant

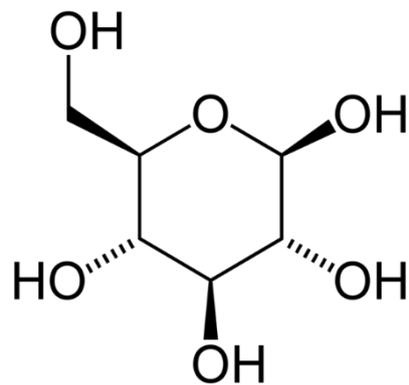
I-5-1- Le glucose

I-5-1- 1-Les généralités sur le glucose

Depuis quelques années, l'électro-oxydation du glucose est devenue un sujet de recherche auquel beaucoup de chercheurs consacrent leurs travaux. En fait, ces études ont toujours été guidés par un but médical (recherche d'un détecteur à glucose pour doser le diabète en milieu physiologique), et non fondamental. Deux solutions sont envisageables : la première est basée sur l'oxydation du glucose par des enzymes (oxydation biochimique) et la seconde fait intervenir l'électrooxydation du glucose sur des électrodes appropriées, Le glucose appartient au groupe des glucides. Ce sont des composés naturels très répandus chez tous les

êtres vivants, soit comme éléments de structure, de réserves énergétiques ou comme composants de métabolites fondamentaux. Le glucose est, de loin, le monosaccharide le plus courant. On le trouve à l'état naturel dans les fruits, les plantes, le miel, le sang.

Comme le montre sa formule brute $C_6H_{12}O_6$ c'est un aldohexose, c'est à dire qu'il contient six atomes de carbone et il possède un groupement aldéhyde. Il contient également quatre fonctions alcool secondaire et une fonction alcool primaire. Dans l'organisme, c'est le D-glucose qui est métabolisé ou produit [31].



Glucose.

En raison du rôle central de Glucose dans les processus physiologiques, détermination sa concentration est devenue un enjeu très important dans, matrices biologiques et alimentaires cliniques [32-33]. Par conséquent plusieurs procédés pour la détermination du glucose, y compris les techniques, voltamétrie et surtout ampérométrie a fait l'objet de études expérimentales pour près de cinquante ans [32].

Le tableau suivant présent les propriétés physico-chimiques du glucose

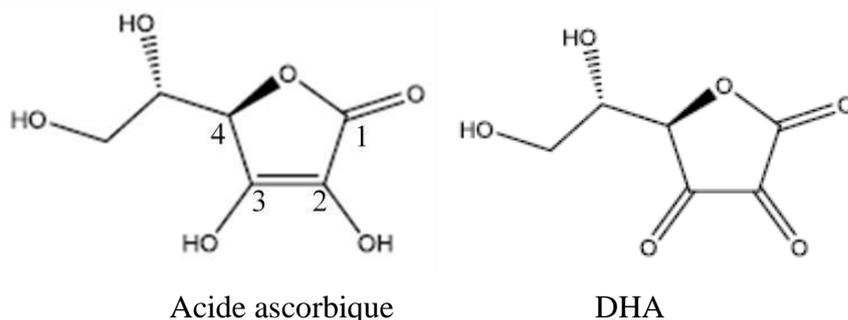
Tableau I-6 : Les propriétés physico-chimiques du glucose.

Point de fusion	146 °C (α , D), 150 °C (β , D)
Densité	1,544 (25°C)
Masse molaire (g/mol)	180,16
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	16,7
Potentiel d'électrode normal	-0.43

I-5-2- L'acide ascorbique

I-5-2-1-Définition

La structure chimique de l'acide ascorbique (noté AA) fut établie par Haworth en 1932. Sa formule chimique est $C_6H_8O_6$ et sa masse molaire de 176.12 g/mol. Il possède une fonction ène-diol, deux fonctions alcool et une fonction lactone qui unit les carbones C1 et C4, et aussi deux groupes $-OH$ en position C2 et C3, ce qui lui donne un caractère acide. Sa forme oxydée est l'acide déhydroascorbique (noté DHA), de formule chimique $C_6H_6O_6$.



L'acide ascorbique ou la vitamine C est une vitamine sensible à la chaleur et la lumière. Elle peut être considérée comme un dérivé cyclique des hexoses, c'est une poudre cristalline blanche chimique proche du glucose. Elle est soluble dans l'eau plus difficilement dans l'alcool et pas du tout dans l'éther ou le chloroforme, elle n'a une affinité qu'avec les milieux acides. Sa détection peut s'effectuer par différentes méthodes y compris la spectrophotométrie, titrimétrie, analyse enzymatique et l'électrochimie [34,35].

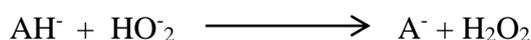
I-5-2-2-Les sources d'acide ascorbique

L'acide ascorbique possède deux isomères : l'acide L-ascorbique et l'acide D-ascorbique. Seule la forme L est métabolisée de façon efficace chez l'homme, tandis que la forme D est synthétisée et utilisée chez les eucaryotes inférieurs (champignons). A l'instar des primates ou du cobaye, l'homme est incapable de la synthétiser du fait d'une mutation du gène de la L-gluconolactone oxydase. En outre l'organisme ne dispose pas de capacité de stockage. Un apport minimal quotidien d'origine alimentaire est donc nécessaire. En France, la majeure partie des apports (70 %) provient des fruits (agrumes essentiellement) et des légumes [36]. Les pommes de terre, le pain et les céréales en apportent de 12 à 22 %.

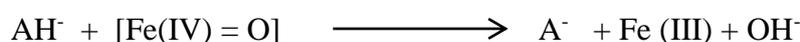
I-5-2-3-Le rôle antioxydant de l'acide ascorbique « Rôle physiologique»

L'acide ascorbique joue plusieurs rôles dans l'organisme, notamment grâce à ses propriétés antioxydants. Il intervient dans la synthèse du collagène, de la tyrosine, de la carnitine, du cholestérol et des acides biliaires. Il participe également au métabolisme du fer et a un rôle dans l'élimination des carcinogènes et des nitrosamines cancérigènes [37].

À cause de sa propriété de donneur d'électrons, la vitamine C est connue comme un antioxydant exceptionnel et un capteur de radicaux. Physiologiquement, il est la première défense contre les radicaux aqueux dans le sang [38]. C'est le plus puissant des antioxydants hydrosolubles. Il est capable de réagir directement avec les espèces réactives oxygénées et azotées. Il réduit l'anion superoxyde sous forme acide ou basique :



L'ascorbate protège les biomembranes contre les dommages peroxydatifs en retenant effectivement les radicaux aqueux peroxyde et les produits de peroxydation des lipides avant qu'ils puissent atteindre les membranes riches en lipides et initier la peroxydation [39].

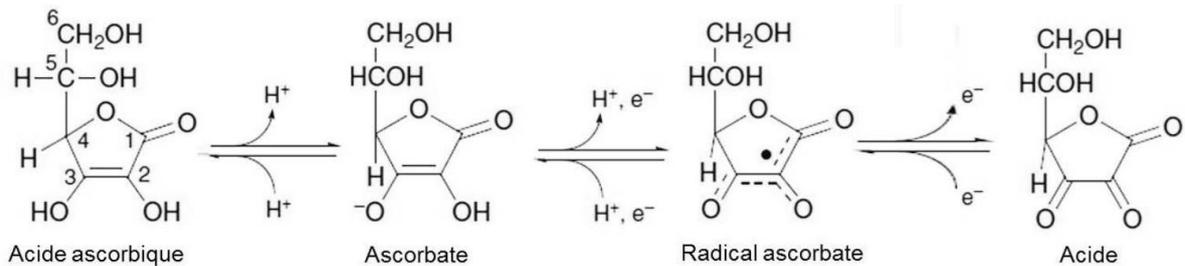


Il intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques fer dépendantes en tant que transmetteur d'électrons [40]. Il permet aussi de régénérer la vitamine E. Son pouvoir antioxydant l'implique dans les mécanismes de défense contre plusieurs pathologies.

I-5-2-4-Mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique

L'acide ascorbique est une α -céto lactone. Il contient deux groupes $-\text{OH}$ en position C2 et C3, ce qui lui donne un caractère acide. Le pKa1 pour le OH du C3 est 4.17 et le pKa2 pour celui du C2 est 11.79. La forme la plus abondante en milieux biologiques est donc l'ascorbate. L'acide peut donner de manière séquentielle les deux électrons de sa liaison double C2-C3 (figure 1.6). Le premier intermédiaire formé est le radical libre ascorbate. La stabilité de ce radical libre dépend de la disponibilité dans l'environnement d'accepteurs d'électrons comme le Fe^{3+} ou Cu^{2+} . En absence de ces accepteurs, le radical ascorbate est relativement stable et n'interagit pas avec d'autres composants pour former des radicaux libres potentiellement plus

dangereux. La stabilité de ce radical est due au fait que son électron non apparié est dans un système π hautement délocalisé [41]. Le radical ascorbate subit une seconde oxydation en présence d'accepteurs d'électrons conduisant à la formation d'acide déhydroascorbique (DHA). Ce dernier peut être réduit à l'ascorbate ou subir la rupture du cycle pour former l'acide 2,3-dicétogulonique [42].



L'oxydation de l'ascorbate commence par la perte d'un électron et d'un proton pour produire le radical ascorbate. La perte d'un autre électron conduit à la formation d'une molécule complètement oxydée, l'acide déshydroascorbique (DHA) [43].

Chapitre II
Conditions et méthodes
expérimentales

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés dans la conduite de nos expériences, à savoir l'électrodéposition d'oxyde de cuivreux Cu_2O sur un substrat de titane.

II-1- Conditions expérimentales

II-1-1- Cellule électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre 150 ml à double paroi pour la circulation d'eau ce qui nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté. La cellule d'électrolyse est une cellule classique à trois électrodes; une électrode de référence au calomel saturé, une électrode auxiliaire (contre électrode) en or et une électrode de travail qui représente le substrat.

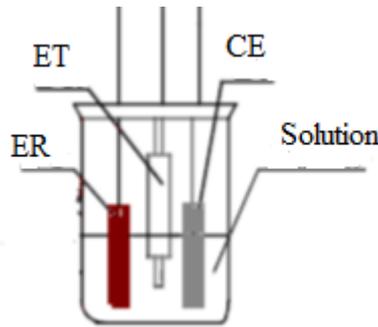


Figure II-1 : cellule électrochimique

II-1-2- Les électrodes

II-1-2-1- Electrode de travail

Electrode de travail souvent appelée électrode redox, elle sert pour la réaction de transfert d'électrons. Pour réaliser le processus d'électrodéposition de l'oxyde de cuivre nous avons utilisé des électrodes fixes montées verticalement.

Caractéristiques des échantillons utilisés sont montrées dans le tableau II-1 ci-dessous.

Tableau II-1 : Caractéristiques des échantillons utilisés.

<i>Echantillon</i>	<i>Surface (cm²)</i>	<i>Destination</i>	<i>Image</i>
Cu₂O / Ti	S= 4	Electrode de travail	

Avant chaque utilisation l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier émeri de grade P1200, nettoyée avec une solution de HCl diluée puis rincée à l'eau distillée.

II-1-2-2- Electrode de référence

L'électrode de référence choisie est une électrode au calomel saturée (ECS : Hg/Hg₂Cl₂/KCl de potentiel à 0,244 V/ENH à 25°C), de marque Radiomètre. Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à cette électrode.



Figure II-2 : Electrode référence.

II-1-2-3- Electrode auxiliaire ou contre électrode

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



Figure II-3 : Contre électrode.

II-1-3-Milieu électrolytique

Les solutions utilisées dans notre étude sont préparées en utilisant une eau distillée préparée au laboratoire à l'aide d'un distillateur ; son pH est 6.5, mesuré par un pH-mètre.

Les caractéristiques des produits utilisés sont représentées dans le tableau II-2 ci-dessous :

Tableau II-2: Caractéristiques des produits chimiques commerciaux utilisés.

<i>Produits</i>	<i>Marque</i>	<i>Densité</i>	<i>Degré de pureté</i>	<i>Destination</i>
H ₂ O	laboratoire	1	pH=6,5 σ =4.9 μS.cm-1	solvant
KCl	Rectapur (Prélabo)	-	99%	Saturation de (ER)ECS
CH ₃ COONa	Biochem Chemopharma	-	99%	Electrolyte support
(CH ₃ COO) ₂ Cu	Merck	-	99%	Donneur de Cu
NaOH	VWR INTERNATIONAL (Prélabo)	-	99%	Régulateur de pH
K ₂ HPO ₄	Sigma-Aldrch	-	99%	Tampon
KH ₂ PO ₄	Panreac Quimica SA	-	99%	Tampon
HCl	Cheminova	1.19	37,5%	Acidifier la solution électrolytique. Et nettoyage L'électrode de travail.

II - 2 - Le Montage

Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des films d'oxyde de cuivre ainsi que leur étude électrochimique est représenté sur la figure II-4.

Il s'agit d'un montage à trois électrodes: électrode de travail (ET), électrode de référence (ER) et la contre électrode (CE) contrôlé par un Potentielstat/Galvanostat (Voltalab PGP 201) qui permet d'imposer selon la fonction qui lui assignée, une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tension. Le tout est piloté par un microordinateur.

Le logiciel est divisé en deux sous programmes.

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

« Volta Master traitement différé » qui donne accès au traitement de résultats et à des résultats et à des courbes stockées.

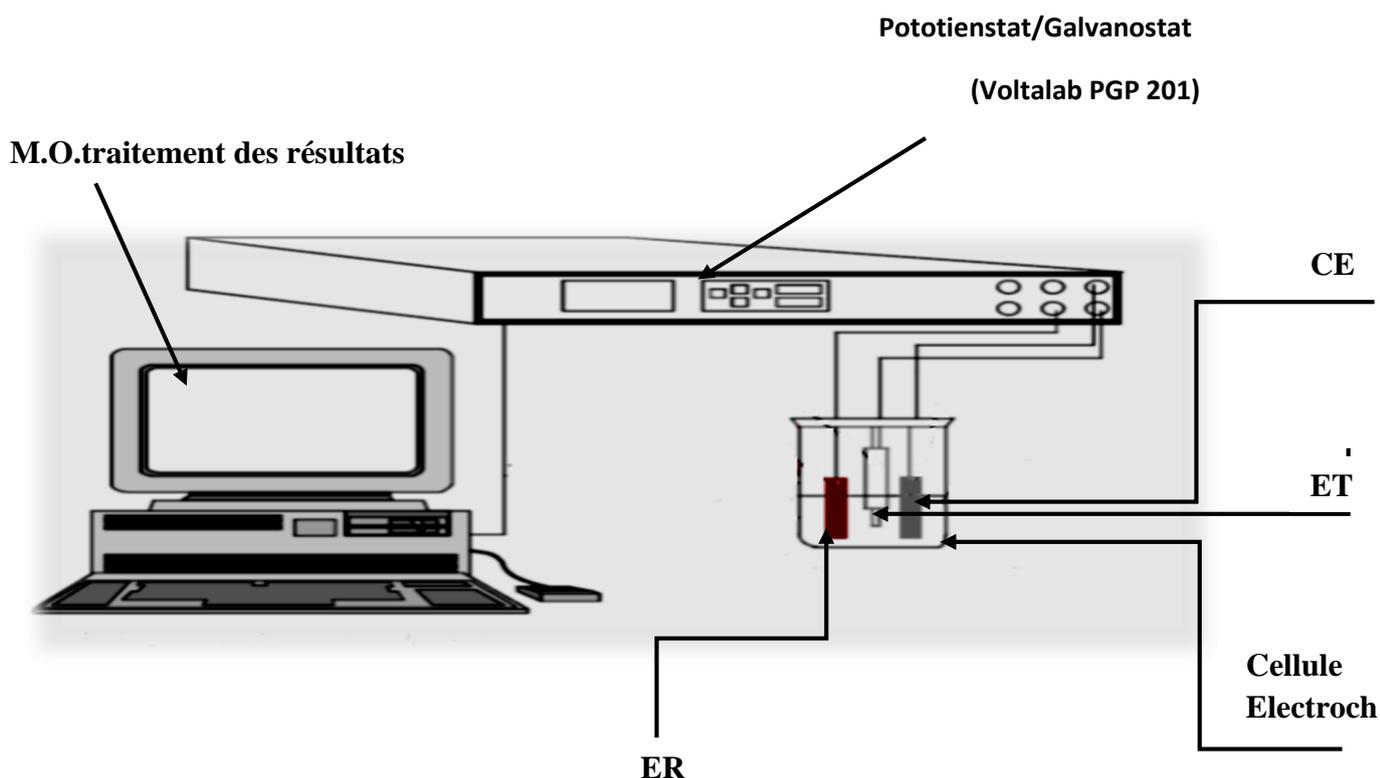


Figure II-4 : Montage global de l'installation.

II-3-Techniques électrochimiques d'élaboration des couches minces

Les principales techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration des couches minces sont la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.

II-3-1-Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique fait partie des méthodes électrochimiques les plus couramment utilisées. C'est une technique expérimentale permettant l'étude de systèmes électrochimiques en régime de diffusion pure [44], la solution n'étant pas agitée ou celle d'espèces adsorbées. Elle constitue une méthode de choix pour acquérir simplement et rapidement des informations sur les processus redox [45,46], la cinétique des réactions de transfert de charge ou la réversibilité du système électrochimique étudié [47]. Elle permet également d'approfondir les mécanismes des réactions, notamment en mettant en évidence la présence d'une espèce adsorbée ou en étudiant l'effet d'une réaction chimique couplée.

Principe

En Voltamétrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps.

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 s'ensuit produit un pic de courant pour tous les électrolytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel de 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 la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant.

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 [48]. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la Figure II-5.

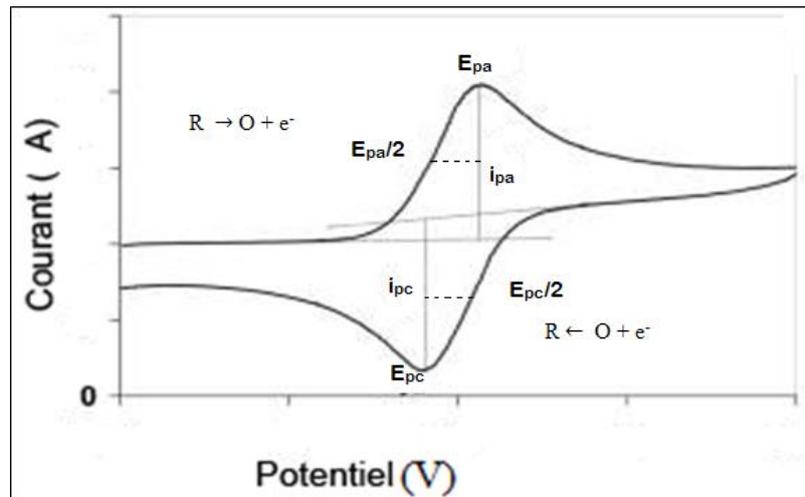


Figure II-5 : Voltampérogramme cyclique d'un couple Redox

I_{pa} , I_{pc} : courant 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

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

Les voltampérogrammes ont été réalisés sur des plages de tension comprises entre le potentiel de 0 et 1200 mV à, avec des vitesses de balayage de 500 mV/min.

II - 3 -2- Chrono-ampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des méthodes théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [49].

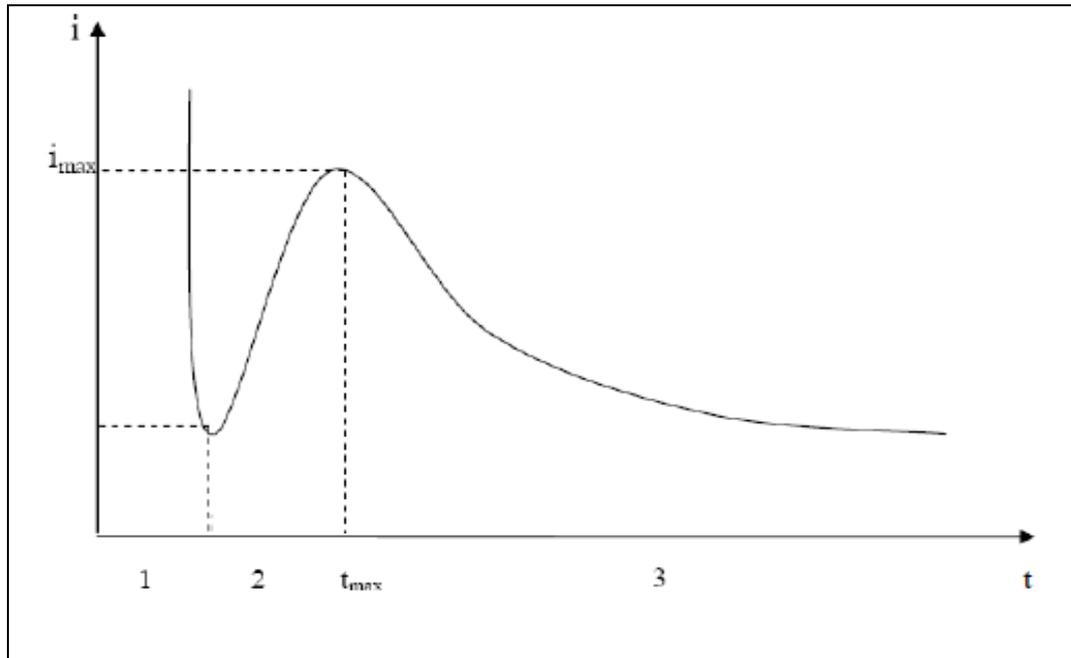


Figure II-6 : Courbe courant-temps correspondant à la formation des germes tridimensionnels.

courant-temps présentent la forme donnée sur la figure II-6, elle comprend trois zones distinctes :

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

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

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

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$ pour une nucléation progressive, le courant est fonction linéaire de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

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

II-4-Méthodes de caractérisation des couches minces de l'oxyde de cuivre**II - 4 - 1 - Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles, matériaux...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (*hkl*) tridimensionnels.

La diffraction des rayons X sur des couches minces est une méthode d'analyse de phases qui est puissante. Grâce aux technologies modernes, elle permet d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau en conditions d'utilisation (température, balayage gazeux, etc.).

II - 4 - 1 - 1- principe

Les rayons X, créés par la collision d'électrons sur des atomes de matière, sont des ondes électromagnétiques, de même nature que la lumière visible ou les ondes radiophoniques, mais de longueur d'onde très courte, comprise entre 10^{-7} et 10^{-11} mètres, et dotées d'une grande énergie. Ces longueurs d'onde de l'ordre de l'Angström (10^{-10} m), sont proches des distances interatomiques, ce qui permet le passage du rayonnement à travers la matière, alors qu'un rayonnement de plus grande longueur d'onde se trouve réfléchi par la surface du matériau étudié.

La Loi de Bragg :

L'équivalence entre l'angle de réflexion et la distance interréticulaire (*h, k, l*) est donnée par la Loi de Bragg :

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

Avec :

d : équidistance entre les plans cristallographiques (*h, k, l*) ;

θ : angle du rayon incident;

n : ordre de la réflexion ;

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Lorsqu'un rayon X, incident, de longueur d'onde λ , arrive sur une famille de plans réticulaires (h, k, l), séparés d'une distance d, sous un angle θ , il y a le phénomène de diffraction obéissant à la loi de Bragg. Le rayon diffracté est dévié d'un angle 2θ .

En somme, pour une source émettrice de rayons X, le balayage selon un angle d'incidence θ d'une préparation représentative d'un échantillon (E), permet d'accéder à tous les espacements réticulaires (d) de l'échantillon.

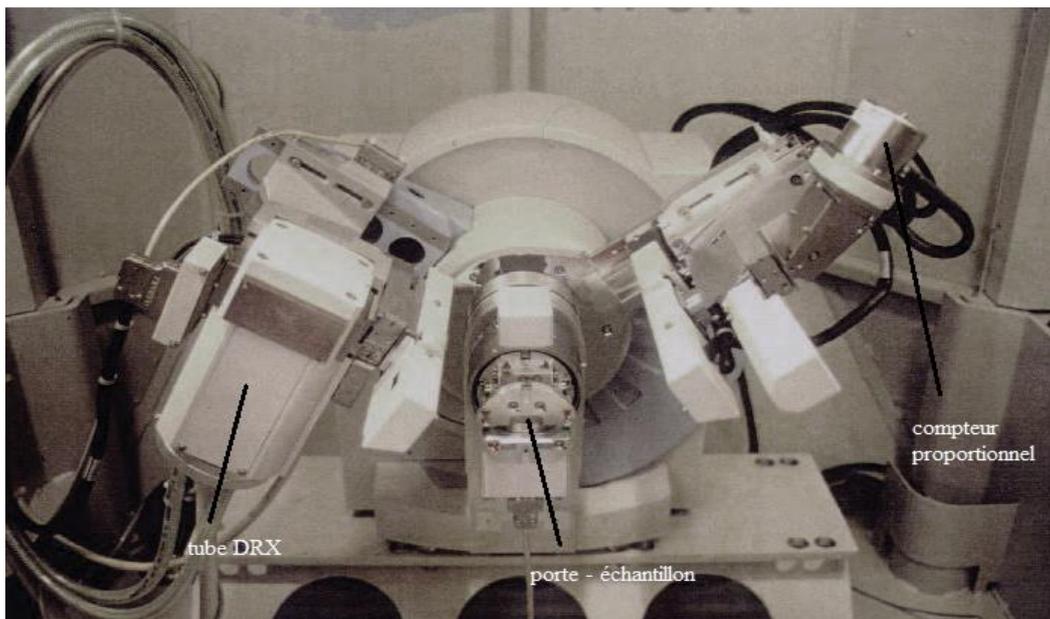


Figure II-7 : photo de l'appareillage pour analyse DRX.

II -5- Critères pour définir les systèmes électrochimiques

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($i_{\text{pic}} = f(v_b)^{1/2}$ et $E_{\text{pic}} = f(\log(v_b)^{1/2})$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode à savoir [50] ;

1^{er} cas :

- $i_{\text{pic}} = f(v_b)^{1/2}$ est une droite passant par l'origine
- $E_{\text{pic}} = f(\log(v_b)^{1/2})$ est une droite de pente nulle

Le système est rapide, réversible et la cinétique de la réaction interfaciale est contrôlée par la diffusion.

- Si $i_{pic} = f(v_b)^{1/2}$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte en plus de l'activation-diffusion étape d'adsorption.

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage du potentiel, le processus d'activation-diffusion est couplé à une réaction de cinétique homogène

[50, 51].

2^{ème} cas :

- $i_{pic} = f(v_b)^{1/2}$ est une droite passant par l'origine
- $E_{pic} = f(\log(v_b)^{1/2})$ est une droite

Le système est lent et la cinétique de la réaction est contrôlée par le transfert d'électron.

Chapitre III
Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus concernant l'élaboration de Cu₂O sur le substrat en titane par voie électrochimique à partir d'un électrolyte contenant 0.01M d'acétate de cuivre (CH₃COOH)₂Cu et 0.2M d'acétate de cuivre CH₃COONa en utilisant différentes méthodes électrochimiques telles que la chronoampérométrie et la voltampérométrie cyclique.

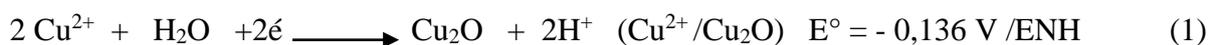
La caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre obtenues a été réalisée par la diffraction des rayons X (DRX).

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 de glucose en milieu NaOH et de l'acide ascorbique dans un milieu tampon. Les résultats seront présentés et discutés dans ce qui suit.

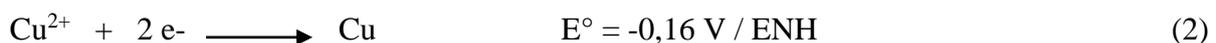
III-1-Caractéristique par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition des oxydes de cuivre sur un substrat de titane

Pour déterminer le potentiel de formation des oxydes de cuivre, nous avons effectué une caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique. La figure III.1 représente la courbe obtenue dans une solution contenant 0.2 M d'acétate de sodium et 0.01M d'acétate de cuivre à la température de 55⁰C et un pH de 6 [52].

En partant de potentiel d'abandon de l'électrode de titane et en balayant dans le sens des potentiels cathodiques, on observe un premier pic de réduction à environ -160 mV/ECS qui peut être attribué à la formation de Cu₂O selon la réaction suivante [52]:



Un second pic est enregistré à -750 mV/ECS, qui peut être attribué à la formation de Cu sur le substrat selon la réaction suivante [61] :



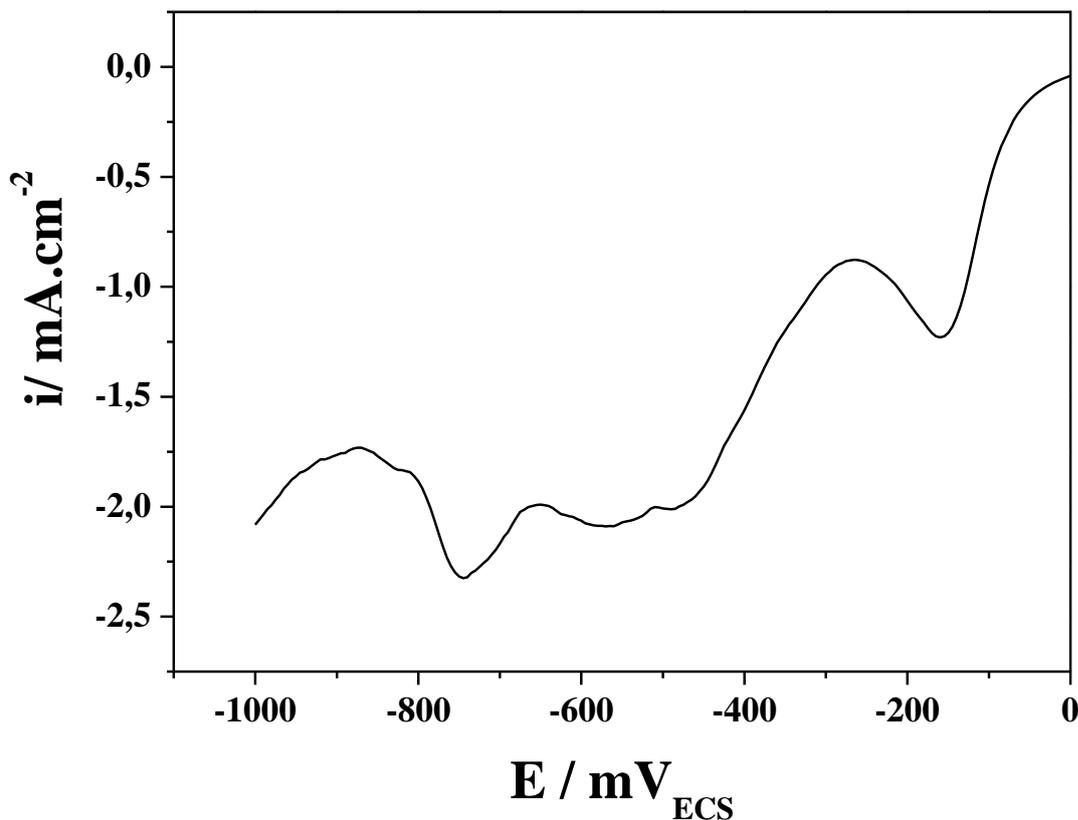


Figure III-1 : Courbe voltampérométrique relative à l'électrodéposition des oxydes de cuivre dans $[CH_3COONa]=0,2M$, $[(CH_3COO)_2Cu]=0,01M$, $pH=6$, $T=55^\circ C$ sur une électrode en titane.

Le potentiel de valeur -160 mV/ECS est retenu pour l'électrodéposition de Cu_2O dans le reste de des expériences.

III-2- Elaboration du dépôt d'oxyde cuivreux Cu_2O sur l'électrode de titane par la méthode chronoampérométrie

En exploitant les résultats de la voltampérométrie (figure III-1) nous avons appliqué le potentiel de -160 mV/ECS qui correspond à la formation des couches minces de Cu_2O .

La réponse chronoampérométrique est représentée sur la (figure III-2) qui correspond à l'électrodéposition de l'oxyde cuivreux Cu_2O en milieu $(CH_3COO)_2Cu$ à $0.01M$ et CH_3COONa à 0.2 M pendant un temps de 8 min et à la température 55° .

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

Au début, la densité de courant augmente brutalement cela correspond à la charge de la double couche pour atteindre une valeur limite de -0.38 mA/cm^2 , qui correspond au stade germination. Dans la seconde étape le courant varie très peu ceci est due au recouvrement

progressif du substrat de titane par le Cu_2O . On peut conclure qu'au fur à mesure que le temps passe l'électrode de titane se recouvre entièrement avec l'oxyde cuivreux Cu_2O , et c'est alors ce dernier qui rentre au contact avec l'électrolyte. Les films de Cu_2O obtenus sont uniformes et adhérents.

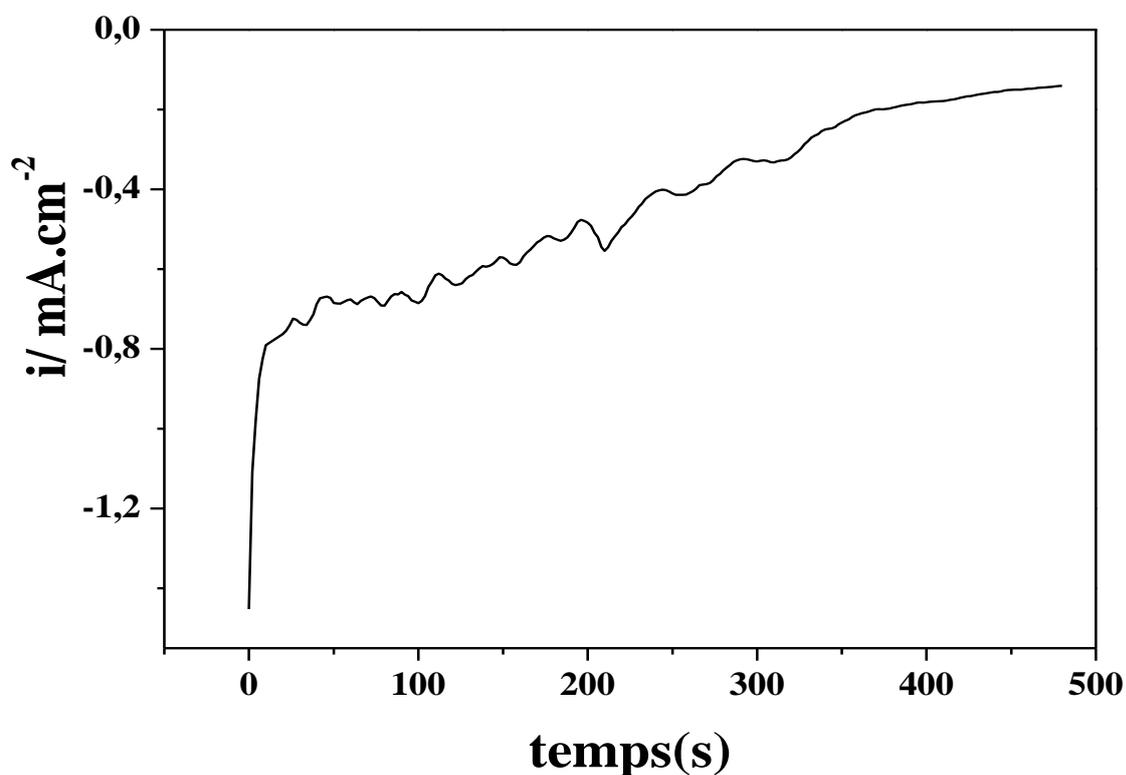


Figure III-2 : Chronoampérogramme d'électrodéposition d'oxyde de cuivre Cu_2O dans $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0,2\text{M}$, $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]=0,01\text{M}$, $\text{pH}=6$, $t_{\text{dépôt}}=8\text{min}$, $T=55^\circ\text{C}$ sur une électrode en titane $E_d = -160 \text{ mV/ECS}$.

III-3-Caractérisation des couches minces de Cu_2O sur le titane par la diffraction des rayons X (DRX)

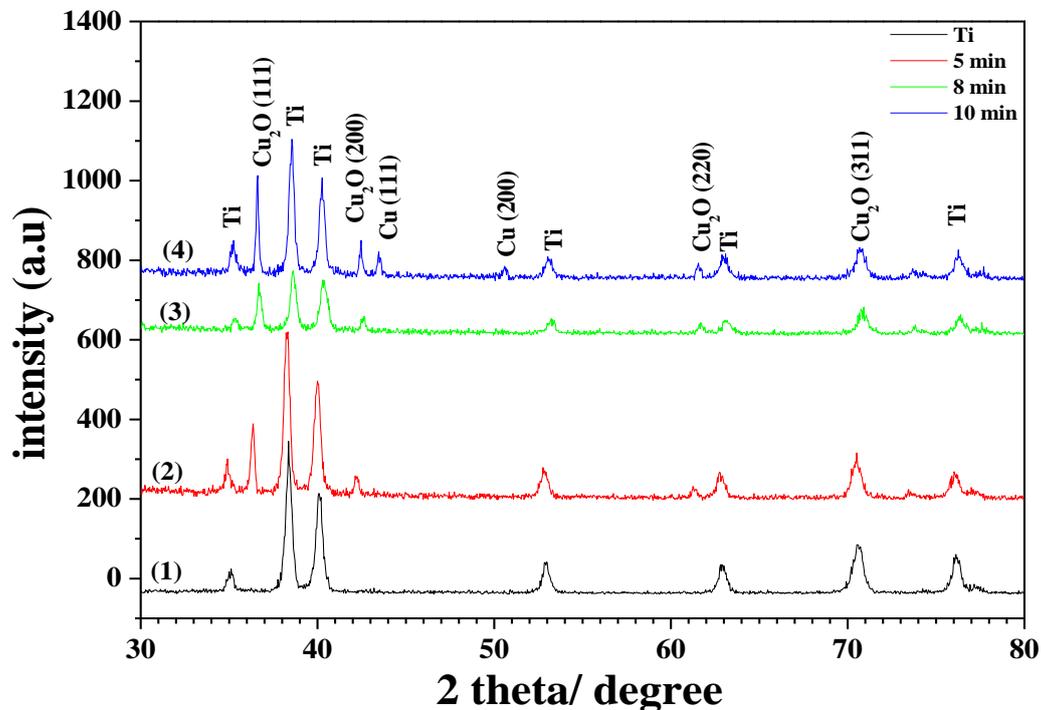


Figure III-3: Diffraction DRX du film de l'oxyde de cuivreux Cu_2O à 5 min (2), 8 min (3), 10 min (4) et titane seul (1).

La figure III-3 présente les résultats d'analyse par DRX des films d'oxyde cuivreux Cu_2O déposés par la chronoampérométrie dans les conditions fixées précédemment.

Le spectre (1) présente les pics relatifs au substrat de titane (en absence d'oxyde).

Les spectres (2) et (3) de la figure III-3 relatifs aux oxydes cuivreux déposés sur le titane pendant les temps d'électrodéposition de 5 min et 8 min. Ces spectres présentent les mêmes pics à 2θ de valeurs $36,45^\circ$, $42,334^\circ$, $61,400^\circ$ et $73,597^\circ$ correspondant aux indices de Miller (111), (200), (220) et (311) caractéristique du film d'oxyde cuivreux Cu_2O [52].

Dans le spectre (4) relatif à un temps d'électrodéposition de 10 min, on remarque qu'il affiche les mêmes pics que ceux obtenus pour les temps 5 min et 8 min, en plus deux pics supplémentaires observés à 2θ de valeurs 43° et 51° correspondant au cuivre seul [52]. Néanmoins, nous avons remarqué que le dépôt obtenu pendant un temps de d'électrodéposition de 8 min est plus dense, uniforme et homogène recouvrait la totalité de la surface du substrat.

III-4- Etude de comportement électrocatalytique de l'oxyde cuivreux Cu₂O vis-à-vis de glucose

Le comportement électrocatalytique des couches minces de Cu₂O déposés sur le Titane chronoampérométrie dans les conditions fixées telles que $E_{\text{dep}} = -160$ mV/ECS, $t = 8$ min et $T = 55^{\circ}\text{C}$ a été étudié vis-à-vis de l'oxydation de glucose dans une solution de NaOH 0.1M les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-4.

III-4-1-Optimisation des différents paramètres sur le comportement electrocatalytique de l'oxyde cuivreux Cu₂O vis-à-vis de l'oxydation du glucose**III-4-1-1- Effet de la concentration de NaOH**

D'après la littérature [54], un milieu alcalin est nécessaire pour augmenter l'activité électrocatalytique de plusieurs métaux de transition sur l'oxydation des glucides.

Par conséquent, nous avons étudié l'influence de la concentration de NaOH, dans la gamme de 0.01 M à 0.3 M, sur le comportement electrocatalytique du glucose sur la surface du film Cu₂O/Ti (figure.III.4).

Comme indiqué sur la courbe (a) le courant de pic d'oxydation augmente avec la concentration de NaOH de 0.01 M à 0.1 M. Au-delà de cette dernière le courant du pic diminue. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés dans littérature [54, 55].

Pour cela, une concentration de NaOH 0,1 M est finalement choisie pour la préparation des solutions de glucose pour le reste de notre travail.

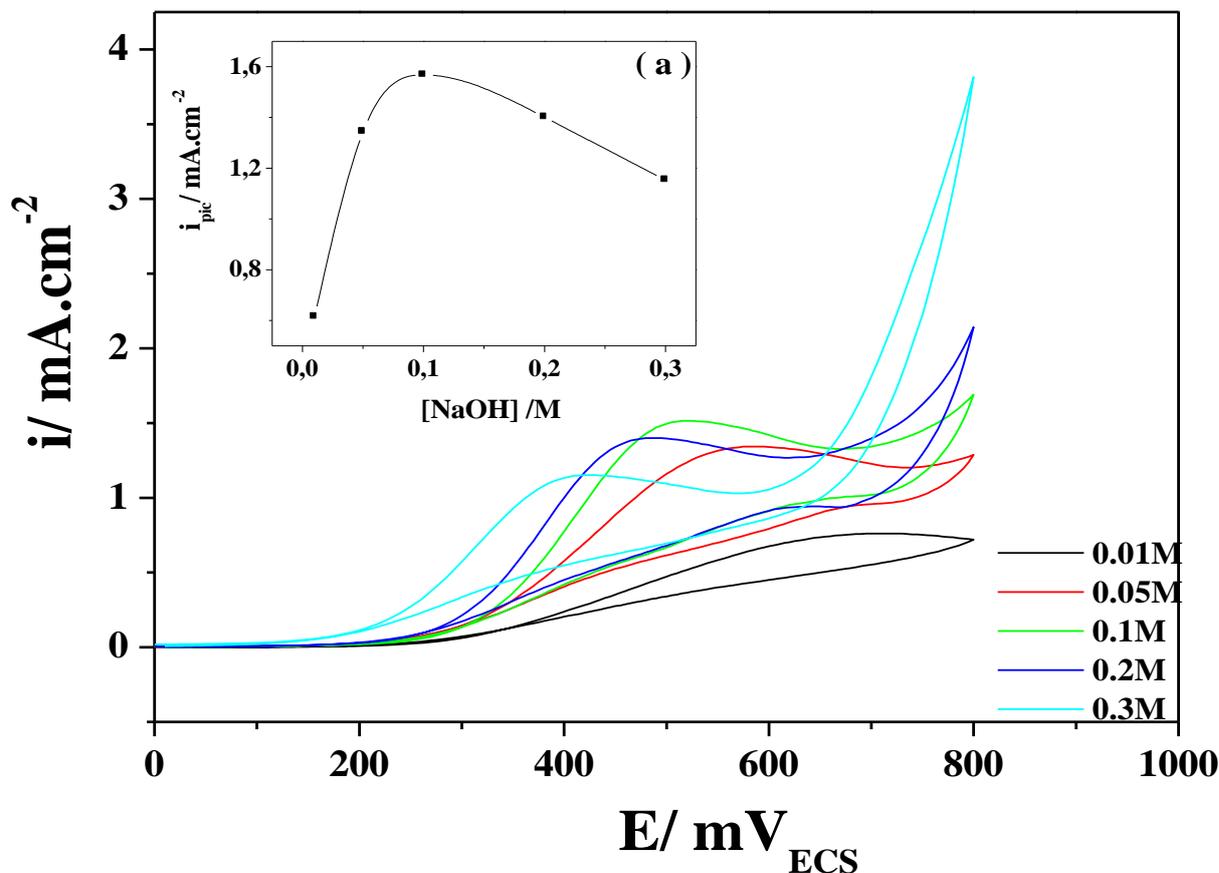


Figure III-4 : Voltampérogramme de l'oxydation de glucose à 3mM à différentes concentrations de NaOH sur Cu₂O/Ti élaboré dans [CH₃COONa]=0,2M, [(CH₃COO)₂Cu]=0,01M, t_{dépôt}=8min, T=55°C sur une électrode en titane, E_d = -160 mV/ECS en fonction des concentration de NaOH.

(a) : Variation du courant du pic d'oxydation du glucose en fonction de la concentration de NaOH.

III-4-1-2-Influence de la température

D'après la littérature [53], les meilleurs dépôts des couches minces d'oxyde de cuivreux sont obtenus pour des températures allant de 50° à 60°C.

Dans notre étude, nous avons élaboré des films de Cu₂O à trois températures telles que 50°, 55° et 60°C. Nous constatons que les couches de Cu₂O figure III-5 exhibent une activité électrocatalytique vis-à-vis du glucose. Comme indique la courbe (a) le courant de pic augmente avec l'augmentation de la température de T = 50 °C jusqu'à T = 55°C puis diminue.

La réponse est meilleure pour la température de 55°C. Ainsi cette température est prise comme une température optimale pour le reste de notre de travail.

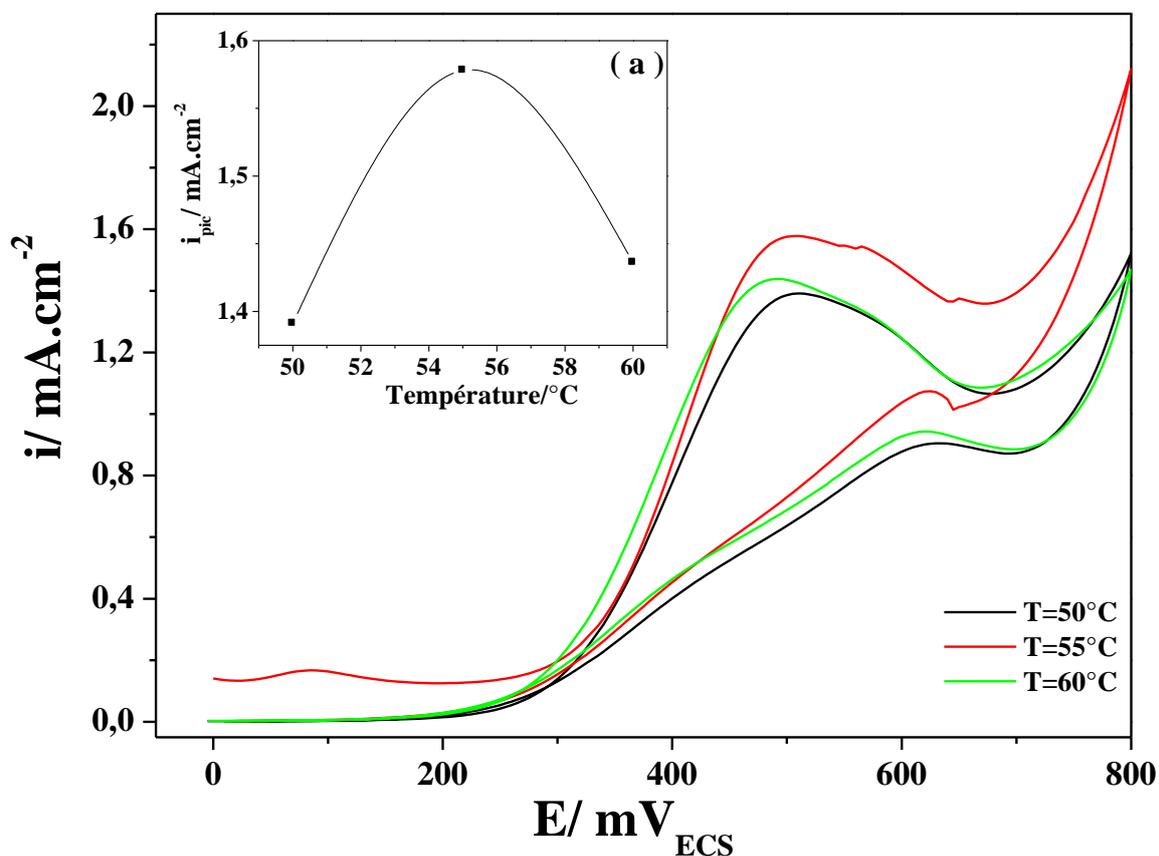


Figure III-5 : Voltampérométrie de l'oxydation de glucose à 3mM à différentes températures de dépôt, sur le film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ élaboré dans $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,2\text{M}$, $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0,01\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $t_{\text{dépôt}} = 8\text{min}$, $T = 55^\circ\text{C}$ sur une électrode en titane $E_d = -160 \text{ mV}/\text{ECS}$, (a) : Variation du courant du pic d'oxydation du glucose en fonction de la température.

III-4-3- Influence du temps de dépôt

Dans ce cas, on fixe la température à 55°C, la concentration de NaOH à 0.1M et on varie le temps de dépôt. Les couches de Cu_2O obtenus dans les conditions citées ci-dessus ont été testées vis-à-vis de l'oxydation de glucose.

Les voltampérométries obtenus sont représentés sur la figure (III-6). On remarque qu'une meilleure détection est enregistrée à un temps de dépôt 8 min. comme indiqué sur la courbe (a) le courant de pic augmente avec l'augmentation de temps de dépôt de 4min à 8 min

puis diminue. Ce dernier sera donc pris comme un temps optimum pour le reste de notre étude.

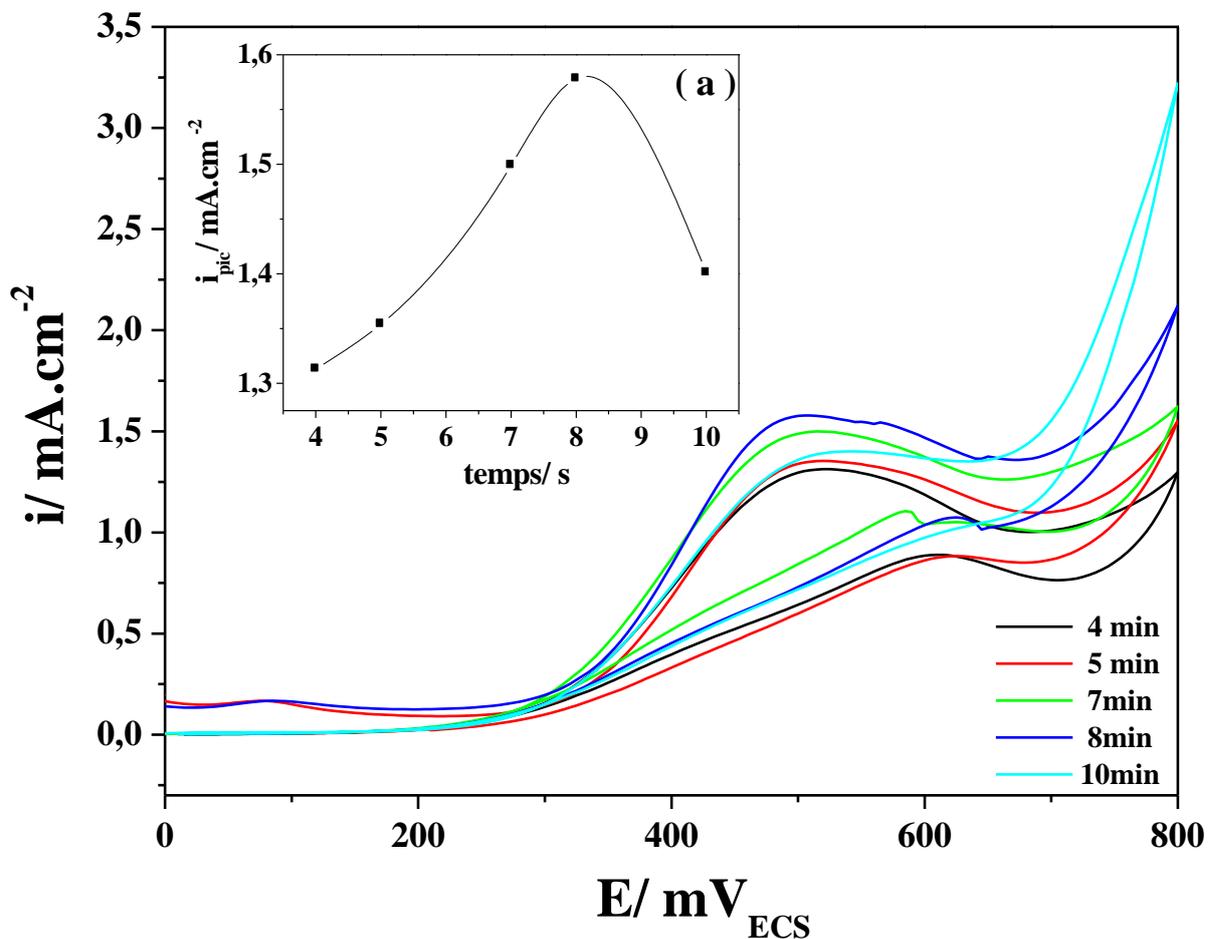


Figure III-6 : Voltampérogramme de l'oxydation de glucose à 0.3 mM, sur le film de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ à différents temps de dépôt élaboré dans $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,2\text{M}$, $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0,01\text{M}$, $t_{\text{dépôt}} = 8\text{min}$, $\text{pH} = 6$, $T = 55^\circ\text{C}$ sur une électrode en titane $E_{\text{dépôt}} = -160 \text{ mV/ECS}$. (a): Variation du courant du pic d'oxydation du glucose en fonction du temps de dépôt.

III-5- Etude de comportement électrocatalytique de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ vis-à-vis du glucose

Le comportement électrocatalytique des couches minces de Cu_2O déposés sur le titane par chronoampérométrie dans les conditions fixées telles que $E_{\text{dépôt}} = -160 \text{ mV/ECS}$, $t = 8\text{min}$ et $T = 55^\circ\text{C}$ a été étudié vis - à - vis de l'oxydation de glucose dans une solution de $\text{NaOH } 0.1\text{M}$ les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-7.

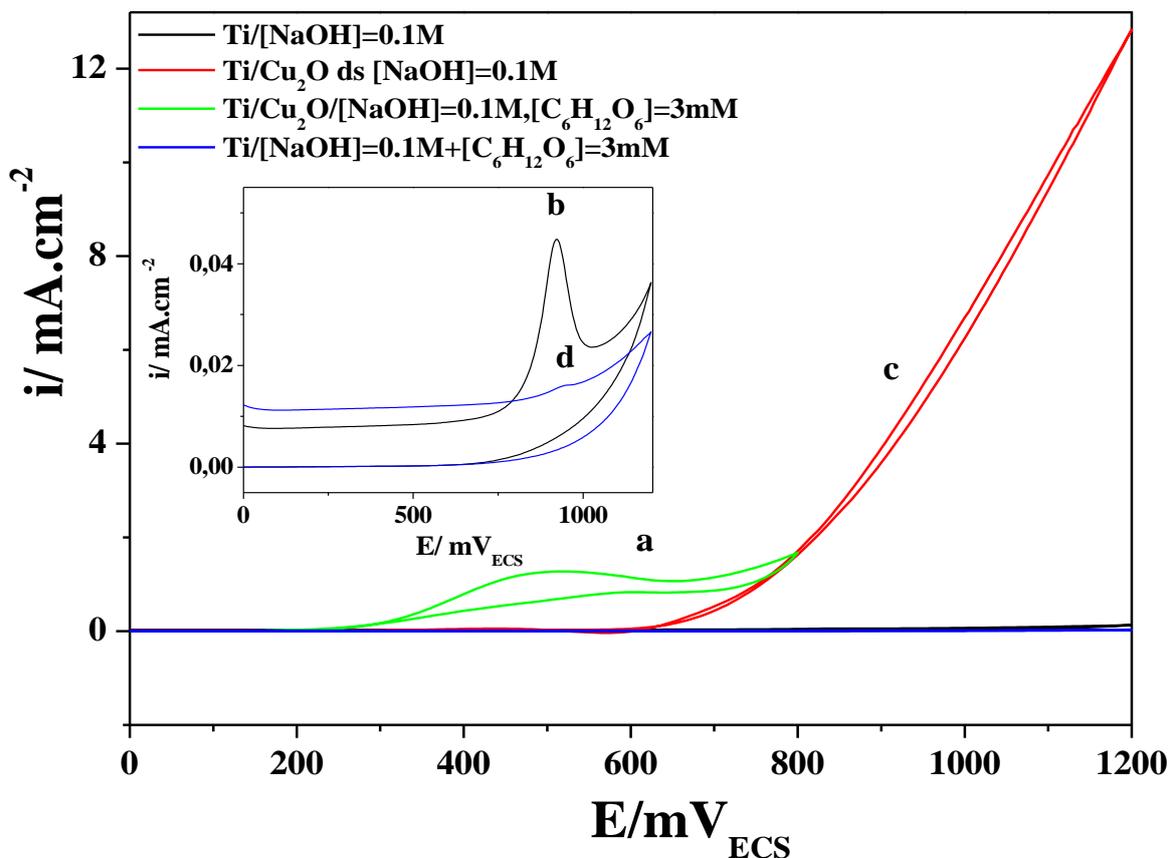


Figure III-7- : Voltampérométrie de l'oxydation du glucose à 3mM sur l'oxyde cuivreux élaboré dans $[CH_3COONa]=0,2M$, $[(CH_3COO)_2 Cu]=0,01M$, $t_{dépôt}=8min$, $pH=6$, $T=55^\circ C$ sur une électrode en titane $E_d=-160 mV/ECS$.

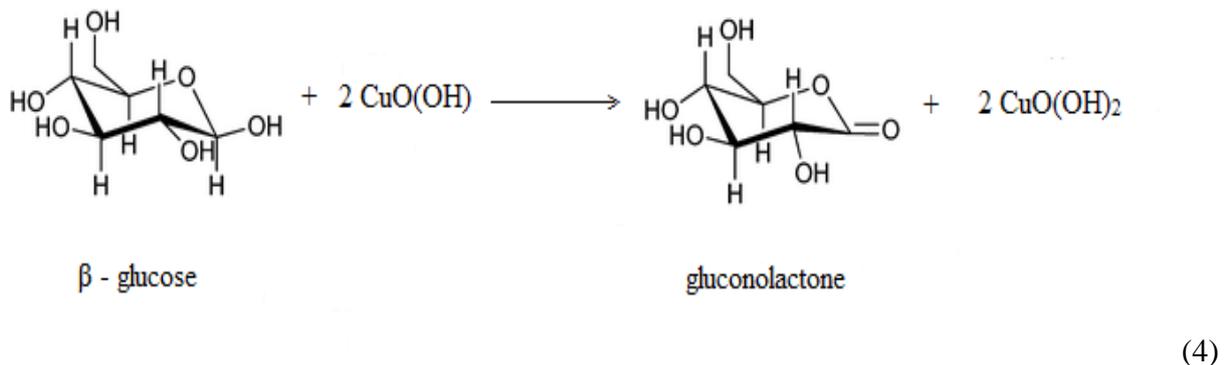
La courbe (a) représente le comportement de film de Cu_2O dans une solution de NaOH 0.1M en présence du glucose à 3mM. On remarque un large pic d'oxydation à un potentiel d'environ de 500 mV/ECS qui correspond à l'oxydation irréversible du glucose [56,57].

En effet, le courant d'oxydation commence à augmenter rapidement à un potentiel de 300 mV/ECS et atteint son maximum ou potentiel de 500 mV/ECS. Ceci peut être due à la présence des ions Cu^+/Cu^{2+} qui joue un rôle médiateur dans l'oxydation de glucose [58,59]. Ainsi, on peut dire qu'il y a une forte fonction électrocatalytique de couches de Cu_2O sur l'oxyde de glucose. Par contre un pic est observé sur l'électrode de Ti dans une solution de NaOH 0.1M à un potentiel d'environ 900 mV/ECS qui correspond à l'oxydation de l'électrode de Titane courbe (b).

Sur la courbe (c) est représenté le résultat du comportement de l'électrode de Cu₂O/Ti dans une solution de NaOH 0.1M en absence du glucose. On constate que le courant d'oxydation augmente continuellement à partir d'un potentiel d'environ de 600 mV/ECS. Cependant le pic d'oxydation, correspondant au couple Cu(I)/Cu(II) dans la gamme 0.20 à 0.70 V n'est pas évidemment observé, ceci est peut être due à l'oxydation de H₂O.

On remarque aussi sur la figure.III.7.d, le comportement de titane (en absence de l'oxyde Cu₂O) dans 0.3M de glucose n'exhibe aucun pic.

Le processus d'électro-oxydation du glucose en gluconolactone [60,61] pourrait être illustré selon les réactions suivantes :



Oxydation de Glucose.

III- 5 -1- Effet de la concentration de glucose

L'effet de la concentration de glucose sur les réponses voltampérométrique des films Cu₂O/Ti a été étudié. Les résultats obtenus montrent que le courant des pics d'oxydation de glucose à la surface du film Cu₂O/Ti est proportionnel à sa concentration (Figure III-8).

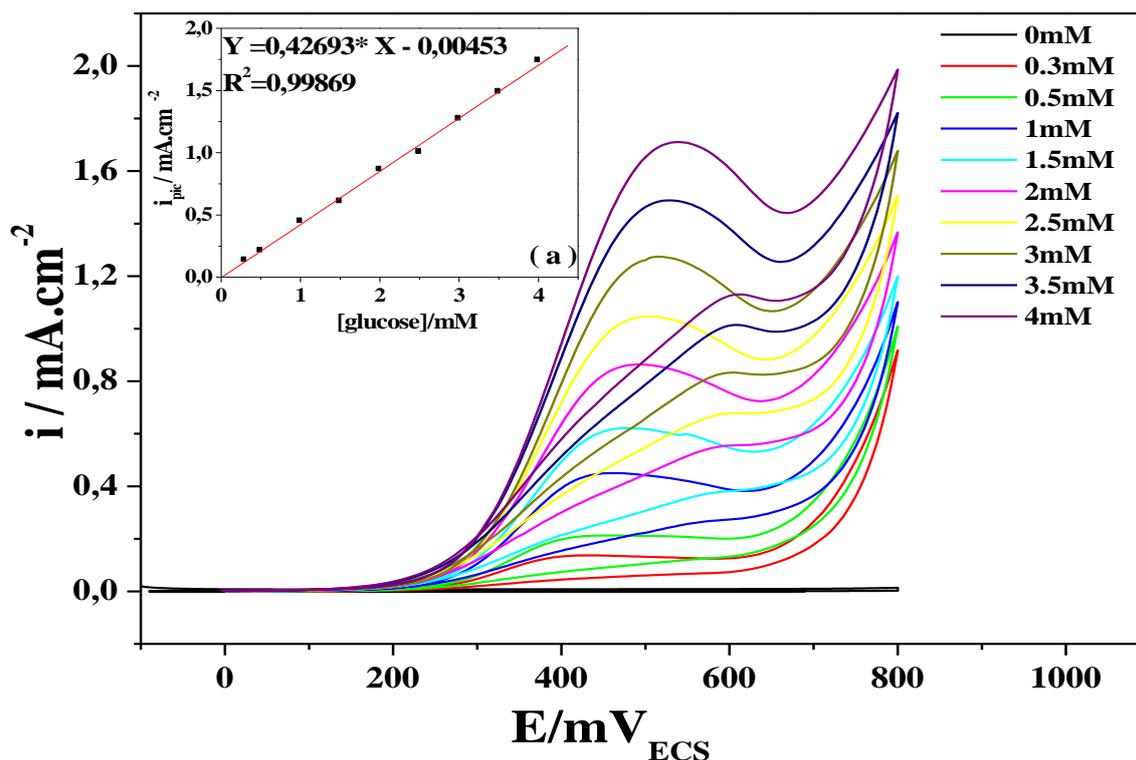


Figure III-8 : Voltampérométrie de l'oxydation de glucose à différentes concentrations, sur le film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ élaboré dans $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,2\text{M}$, $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0,01\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $t_{\text{dépôt}} = 8\text{min}$, $T = 55^\circ\text{C}$ sur une électrode en titane $E_a = -160\text{ mV/ECS}$, (a) : Variation du courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration de glucose.

La courbe (a) montre que le courant catalytique varie linéairement avec la concentration de glucose dans l'intervalle allant de 0.3mM à 4mM avec un coefficient de corrélation de 0.9987 et une limite de détection de 0.3 mM ($s/n \geq 3$).

Ces résultats sont très proches de ceux trouvés par d'autres groupes de recherche dans le cadre de l'application des nanoparticules telles que CuO/TiO_2 , particule de cuivre, de Ni sur l'oxydation du glucose [1, 56, 57].

III-5-2 – Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation du glucose

Nous avons aussi suivi l'influence de la vitesse de balayage sur le courant de l'oxydation de glucose. Comme le montre la Figure III-9, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement positif du potentiel d'oxydation de glucose. Ces résultats ont été observés par d'autres groupes de recherche qui ont utilisé d'autres types d'électrodes de nanoparticules de CuO/TiO_2 sur l'oxydation de glucose [1, 57].

Le courant du pic d'oxydation (correspondant au potentiel de 550 mV/ECS), augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage dans la gamme de 20 – 450 mV/s, avec un coefficient de corrélation de 0.9953 courbe (a). Le résultat indique que la capacité d'absorption a contrôlé l'oxydation électrochimique de glucose [62].

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel «b» est évaluée en utilisant l'équation ci-dessous valable pour des processus contrôlés par diffusion [63].

$$E_p = \frac{b}{2} \ln v_b + \text{constante}$$

où b : pente de Tafel.

v : vitesse de balayage (mV/s).

Le tracé $E_p = f(\ln v)$ courbe (b) est une droite de la forme :

$$Y = 57,3158 .X + 711,22888$$

Donc $b = 114,6316$. Avec $b = 2.303RT/\alpha.n.F$

D'après la littérature, l'oxydation de glucose sur beaucoup de matériaux s'effectue avec un échange d'un électron [1].

En supposant que $n = 1$, la valeur du coefficient de transfert de charge α est égale à 0,56. L'ordre de grandeur de coefficient de transfert est dans la gamme admise dans la littérature [51, 63].

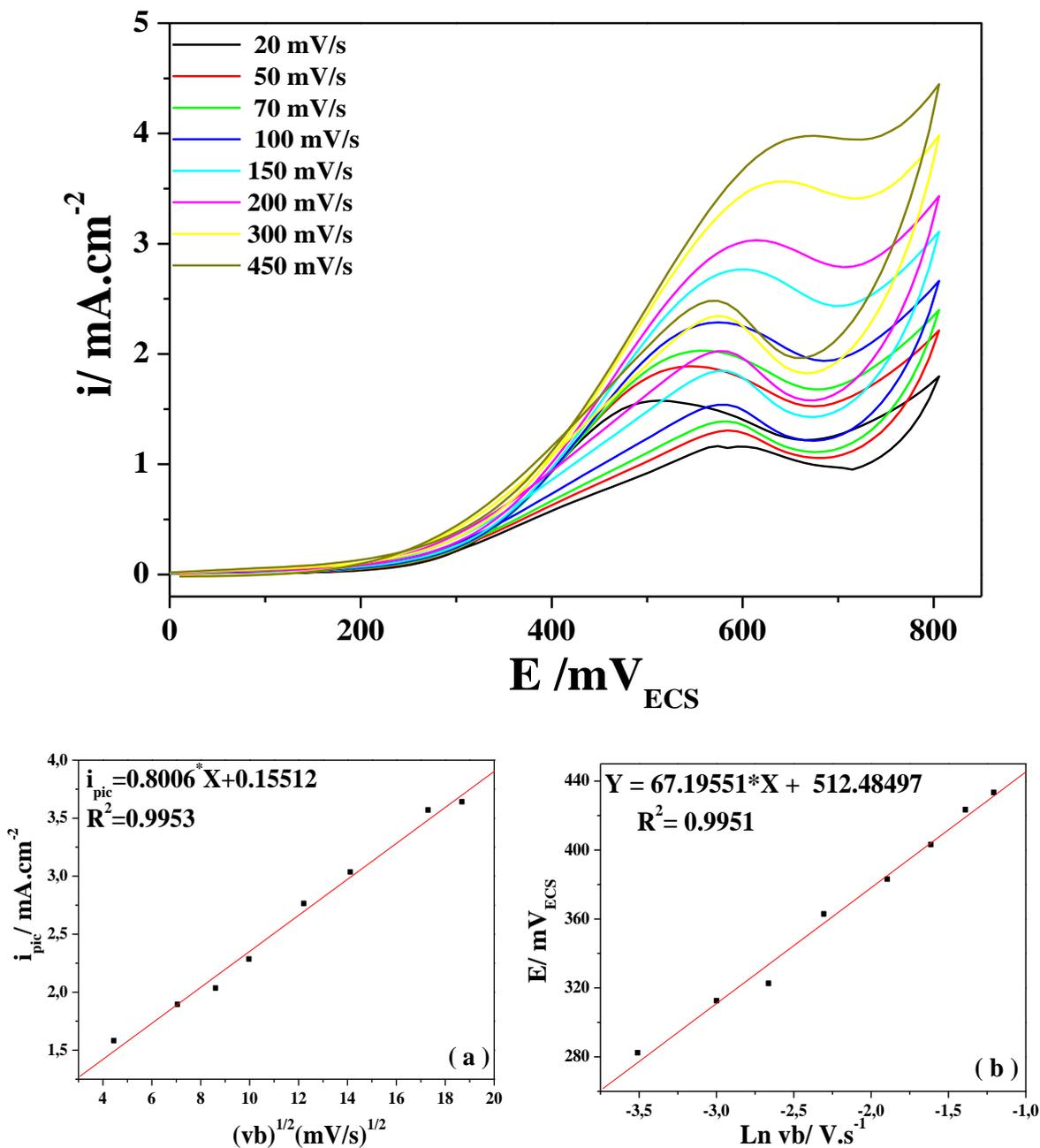


Figure III-9 : Voltampérogramme de l'oxydation de glucose, sur le film Cu₂O/Ti élaboré dans [CH₃COONa]=0,2M, [(CH₃COO)₂Cu]=0,01M, pH=6, $t_{dépôt}$ =8min, T=55°C sur une électrode en titane E_d =-160 mV/ECS à différentes vitesses de balayage.

(a) : Variation du courant du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage,
 (b) : Variation du courant du pic en fonction de logarithme de la vitesse de balayage.

III-5-3- Détection Chronoampérométrie du glucose

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

Nous observons sur la figure (III-10) l'évolution du courant en fonction du temps à une tension imposée de 600 mV/ECS.

L'allure des courbes montre à des temps courts une chute brutale du courant qui peut être accompagnée par l'absorption de glucose à l'interface.

Après cette chute, le courant enregistre des paliers correspondant à l'oxydation de glucose;

On remarque aussi une augmentation des paliers d'oxydation avec la concentration de glucose.

On vérifie que pour les portions décroissantes la variation $i = f(t^{-1/2})$ est linéaire courbe (a).

Pour un système sous contrôle diffusionnel, le courant correspond à la réaction électrochimique est décrit par la loi de Cottrell [65].

$$i_{(t)} = n \cdot F \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot \pi^{1/2} \cdot t^{1/2}$$

$i_{(t)}$: densité de courant (A/cm²)

n : Nombre d'électrons d'échange.

D : constante de diffusion (cm².s⁻¹)

C : concentration (mol/cm²)

F : constante de Faraday (C)

t : temps (s)

À partir de cette équation, pour une concentration de 3mM de glucose le coefficient de diffusion $D = 19,19 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

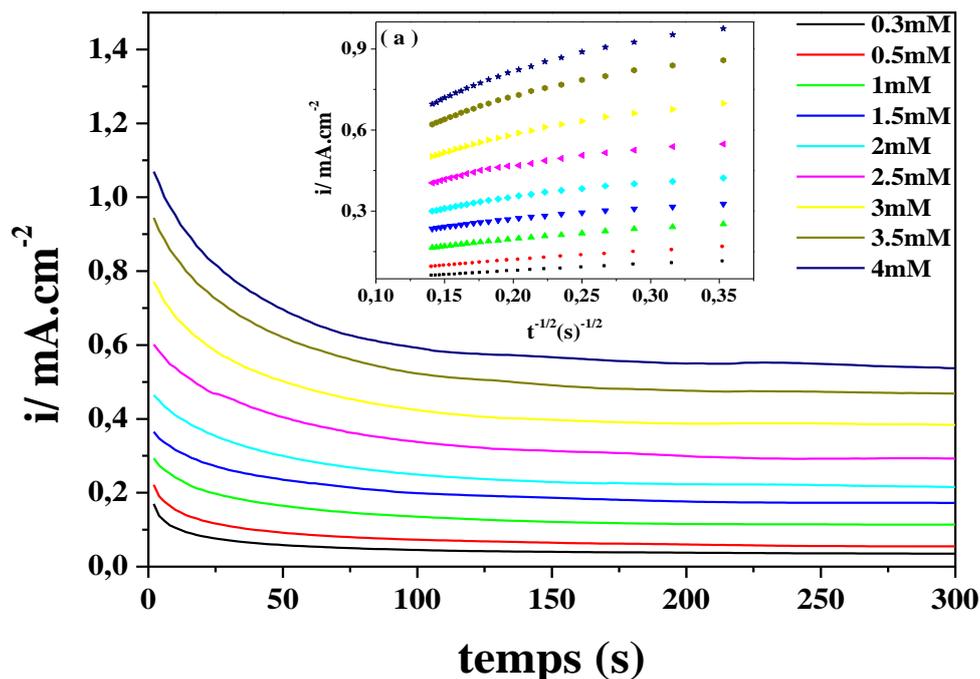


Figure III-10 : Chronoampérométrie de l'oxydation de glucose à différentes concentrations, sur le film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ élaboré dans $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,2\text{M}$, $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0,01\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $t_{\text{dépôt}} = 8\text{min}$, $T = 55^\circ\text{C}$ sur une électrode en titane $E_d = -160\text{ mV/ECS}$
(a) : courbes de Cottrell d'oxydation de glucose à différentes concentrations.

III-6- Comportement électrocatalytique de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ vis-à-vis de l'acide ascorbique (AA)

Le comportement électrocatalytique du film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ déposée par mode chronoampérométrie, dans les conditions fixées $E_{\text{dépôt}} = -160\text{ mV/ECS}$, $T = 55^\circ\text{C}$, $t = 8\text{ min}$, a été étudiée vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique à 3mM préparé dans un tampon phosphate ($0,1\text{M}$, $\text{pH} = 7$) avec une vitesse de balayage de 500 mV/min .

Les résultats obtenus (figure III-11) montrent que l'électrode de titane recouverte par le film Cu_2O exhibe un pic d'oxydation de l'acide ascorbique aux alentours de 200 mV/ECS .

Par contre l'électrode $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$ dans le tampon seul et celle de Ti seul dans la solution de l'acide ascorbique ne présente aucun pic d'oxydation. Cependant, l'activité d'électrocatalytique de l'électrode de $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$ est confirmée.

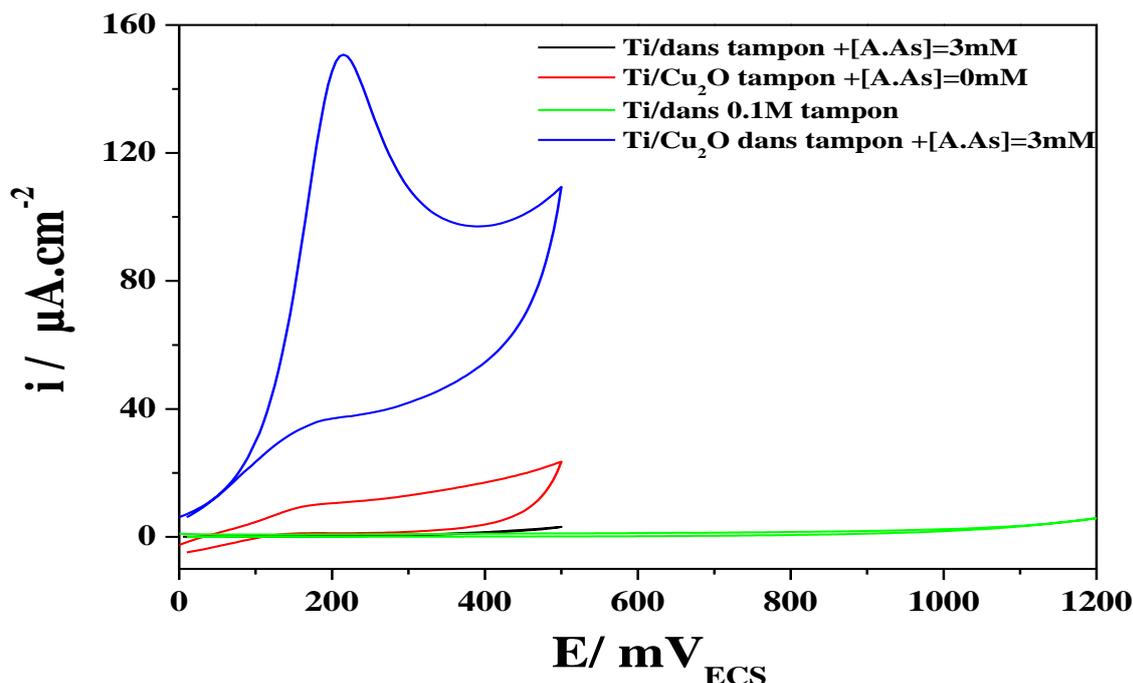


Figure III-11- : Voltampérométrie de l'oxydation de l'acide ascorbique 3 mM sur l'oxyde cuivreux élaboré dans $[CH_3COONa]=0,2M$, $[(CH_3COO)_2Cu]=0,01M$, $t_{dépôt}=8min$, $pH=6$, $T=55^{\circ}C$ sur une électrode en titane $E_d = -160 mV/ECS$, dans une solution tampon 0,1M.

III-6-1-Effet de la concentration de l'Acide Ascorbique sur les réponses voltampérométrique des films Cu_2O/Ti

La figure III-12 montre les voltammogrammes de l'électrode Ti/Cu_2O en présence de l'acide ascorbique à différentes concentrations.

On remarque que le courant de pics d'oxydation croît avec la concentration de l'acide ascorbique dans l'intervalle 0.01 mM à 5 mM.

Le tracé des courants des pics d'oxydation en fonction de la concentration est représenté sur la courbe (a). Nous observons que le courant catalytique varie linéairement avec les concentrations de l'acide ascorbique avec un coefficient de corrélation de 0.99533. La limite de détection est 0.01 mM ($S/n=3$).

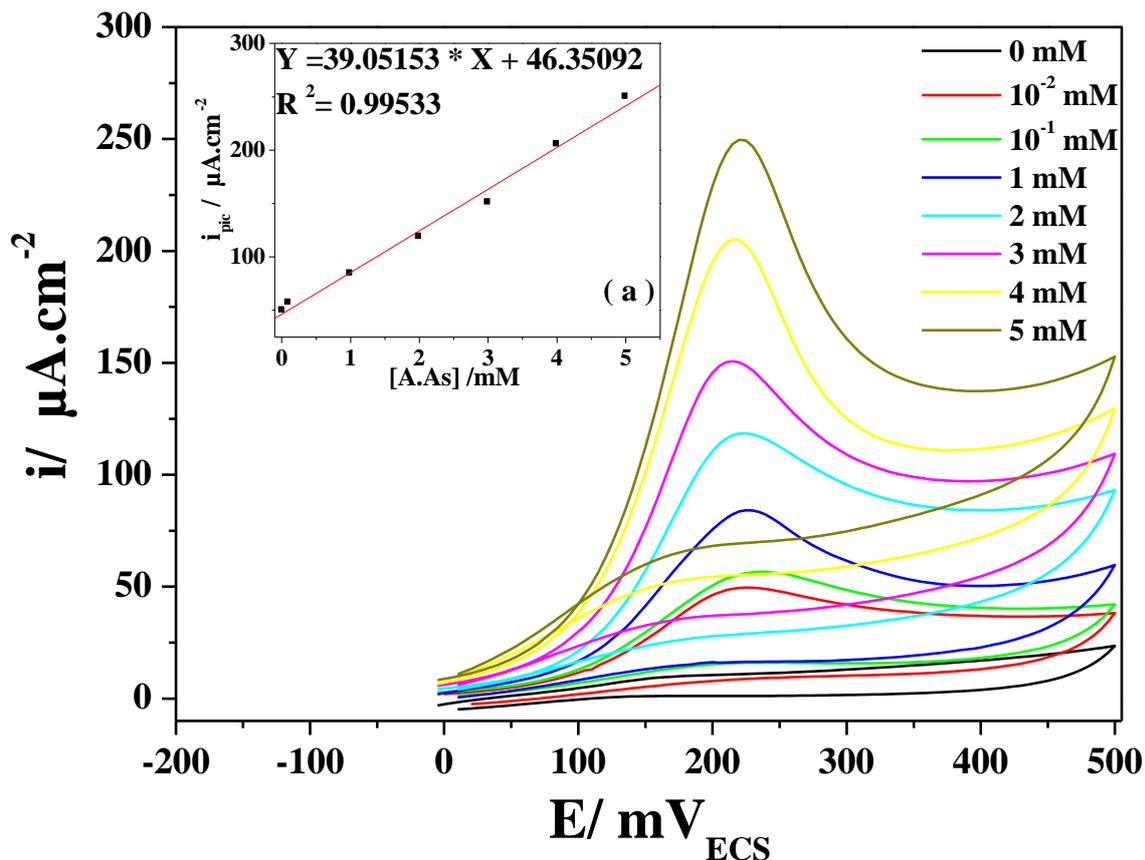
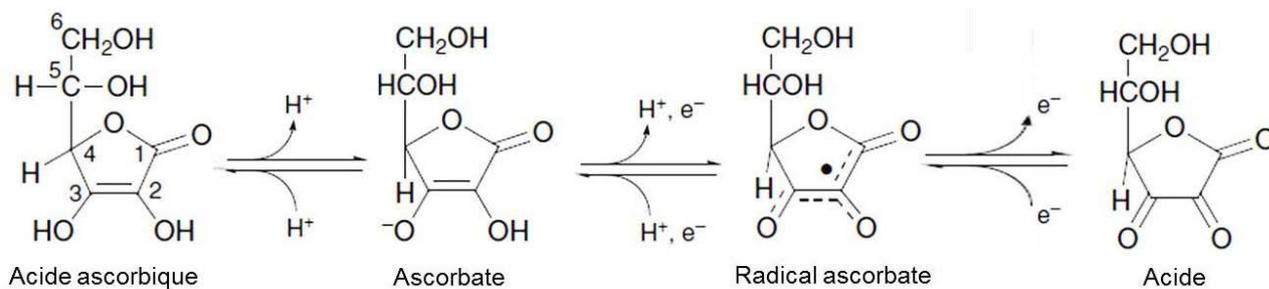


Figure III-12 : Voltampéromme de l'oxydation d'acide ascorbique à différentes concentrations, sur le film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ élaboré dans $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,2\text{M}$, $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0,01\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $t_{\text{dépôt}} = 8\text{min}$, $T = 55^\circ\text{C}$ sur une électrode en titane $E_d = -160\text{ mV/ECS}$. (a). Variation du courant de pic d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction de la concentration.

De ces résultats nous pouvons conclure que l'oxydation électrocatalytique de l'acide ascorbique peut être utilisée par la détermination quantitative de l'acide ascorbique dans les échantillons. Ces résultats proches de ceux trouvés dans la littérature [66, 67].

Le processus électro-oxydation de l'acide ascorbique peut être illustré comme suit [43]:



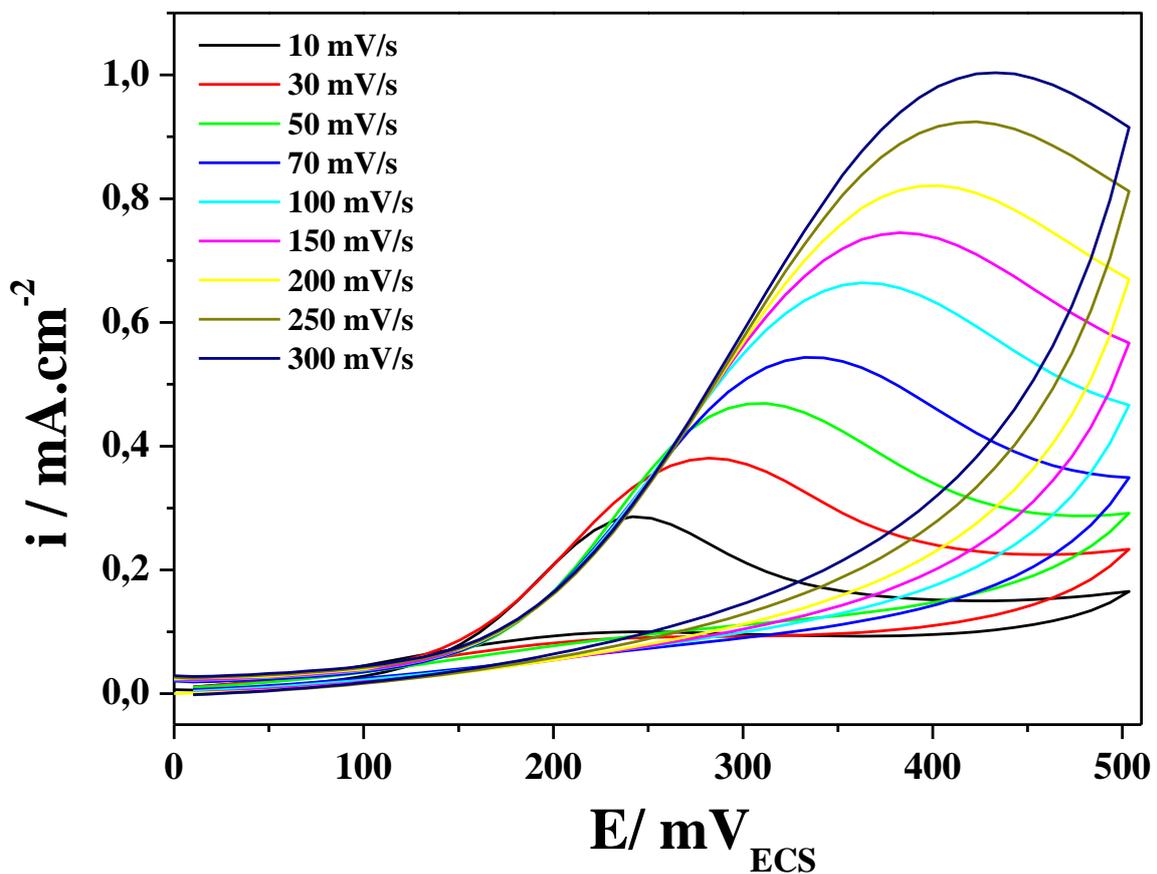
Le mécanisme d'oxydation d'acide ascorbique

III- 6-2-Effet de la vitesse de balayage

Comme le montre la figure III-13, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque une augmentation du courant anodique et un déplacement positif du potentiel d'oxydation de l'acide ascorbique.

Ces résultats sont accord avec la littérature [63,65]. La variation du potentiel du pic ce manifeste généralement pour des réactions électrochimique irréversibles [63].

Ce résultat suggère à déterminer l'étape limitante de la cinétique de la réaction entre les sites redox $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ et l'acide ascorbique.



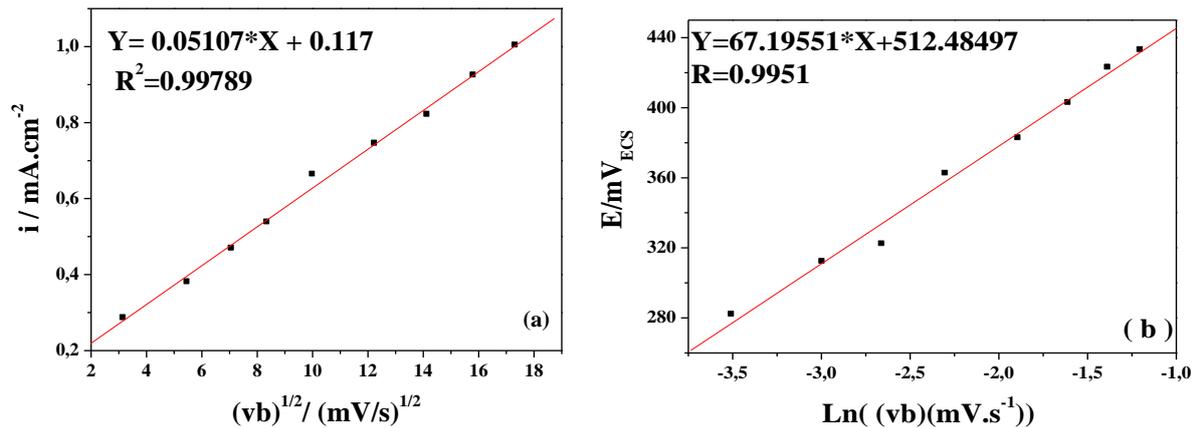


Figure III-13: Voltampérogramme de l'oxydation d'acide ascorbique, sur le film Cu_2O/Ti élaboré dans $[CH_3COONa]=0,2M$, $[(CH_3COO)_2Cu]=0,01M$, $pH=6$, $t_{dépôt} = 8min$, $T=55^{\circ}C$ sur une électrode en titane $E_d=-160 mV/ECS$ à différentes vitesses de balayage.

- (a) : Variation du courant du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.
- (b) : Variation du courant du pic en fonction de logarithme de la vitesse de balayage.

En effet, le tracé du courant d'oxydation de l'acide ascorbique croît linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage courbe (a) ce qui suggère que la réaction est sous contrôle diffusionnel.

Le tracé $E_p = \frac{b}{2} \ln v + \text{constante}$ courbe. b est une droite de la forme :

$$Y = 67.19551.X + 512.48497$$

$$b/2 = 67.19551 \text{ donc } b = 134,39102$$

$$b = 2,3RT / nF\alpha$$

$$\alpha = 2,3RT / n. F. b$$

Il est connu que la cinétique d'oxydation de l'acide ascorbique sur beaucoup de matériaux s'effectue avec d'échange d'un électron [51].

En supposant que $n = 1$, le coefficient de transfert de charge α a une valeur de $\alpha = 0.48$. Ce résultat est en accord avec la littérature [51, 63]

III-6-3- Détection chronoampérométrique de l'acide ascorbique

L'oxydation catalytique d'acide ascorbique a été aussi étudiée par chronoampérométrie.

La figure III-14 montre les chronoampérogrammes obtenus avec une tension imposée de 200mV (correspondant au potentiel d'oxydation de l'acide ascorbique) sur l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ à différentes concentrations en acide ascorbique.

Nous observons que l'évolution du courant en fonction du temps est semblable à celle du glucose figure III-10. On vérifie que pour les portions décroissantes la variation du courant $i = f(t^{-1/2})$ est linéaire figure III-14.a. Pour un système sous contrôle diffusional, le courant correspond à la réaction électrochimique est décrit par la loi de Cottrell [65].

À partir de cette l'équation, pour une concentration de 3mM de l'acide ascorbique le coefficient de diffusion $D = 0,6710^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

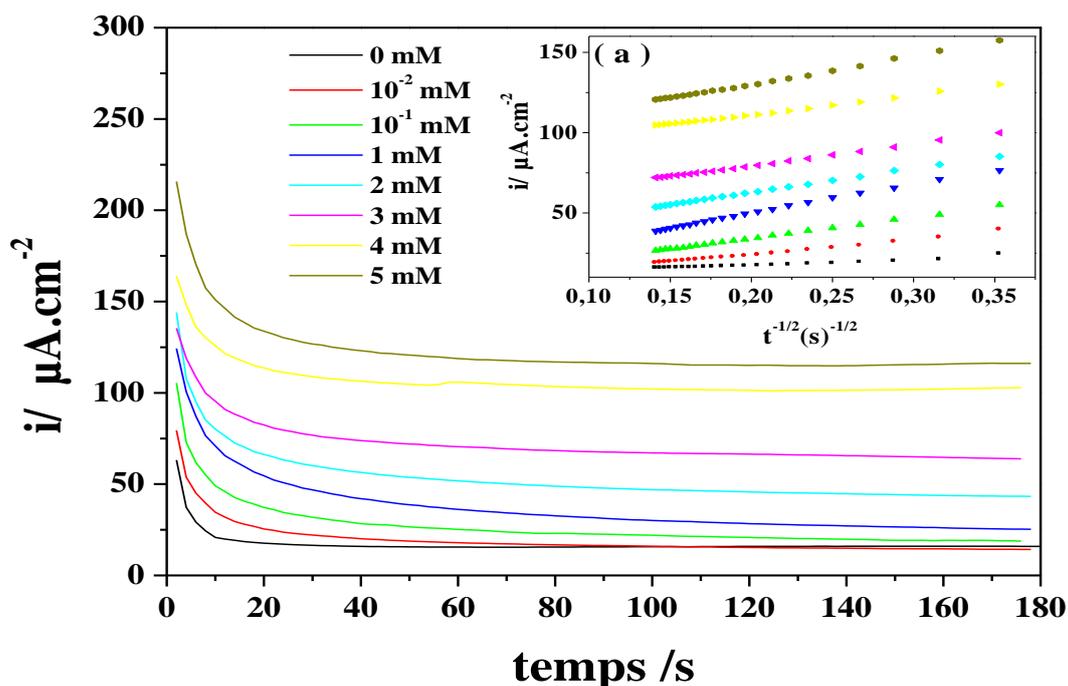


Figure III-14 : Chronoampérogramme de l'oxydation d'acide ascorbique à différentes concentrations, sur le film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ élaboré dans $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,2\text{M}$, $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0,01\text{M}$, $\text{pH} = 6$, $t_{\text{dépôt}} = 8\text{min}$, $T = 55^\circ\text{C}$ sur une électrode en titane $E_d = -160 \text{mV}/\text{ECS}$. (a). Courbe de Cottrell tracée à partir des chronoampérogrammes de l'oxydation d'acide ascorbique à différentes concentrations.

III -7 - Reproductibilité et Stabilité de la réponse électrocatalytique du glucose et de l'acide ascorbique sur l'oxyde cuivreux Cu₂O/Ti

La reproductibilité et la stabilité du courant de réponse du glucose et de l'acide ascorbique sur l'électrode Cu₂O/Ti ont été testés.

La stabilité de l'électrode Cu₂O/Ti a été examinée en mesurant le courant de réponse durant plusieurs cycles.

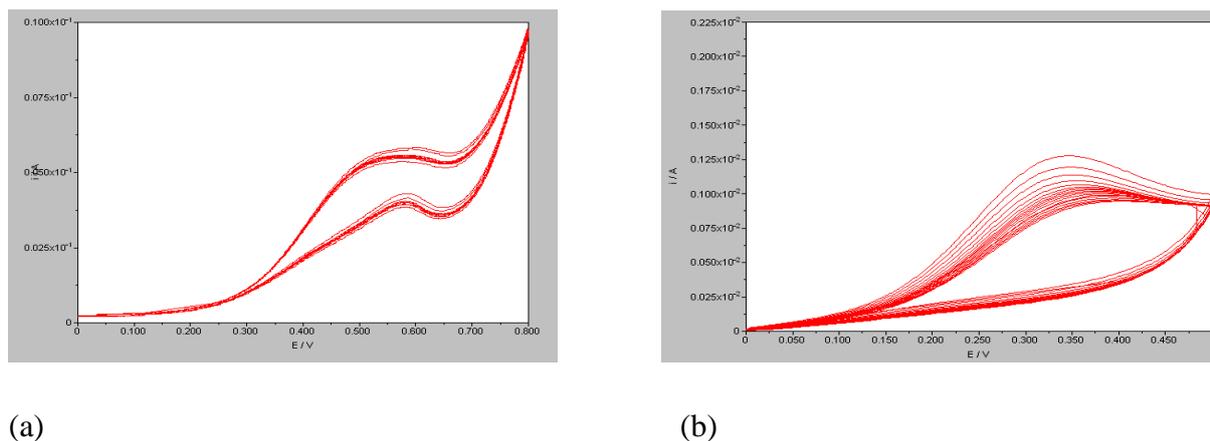


Figure III-15 : Voltampérogrammes cycliques (a) de l'oxydation de glucose et (b) de l'acide ascorbique sur le film Cu₂O/Ti élaboré dans [CH₃COONa]=0,2M, [(CH₃COO)₂Cu]= 0,01M, pH = 6, t_{dépôt} = 8min, T = 55°C sur une électrode en titane E_d = -160 mV/ECS.

Les courbes (a) et (b) montrent la réponse électrocatalytique de l'électrode de Cu₂O/Ti dans une solution de glucose et de l'acide ascorbique à 3mM respectivement, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s, pendant 20 cycles, dans la gamme de potentiels de 0 à 800 mV/ECS pour le glucose et de 0 à 500 mV/ECS pour l'acide ascorbique. On remarque qu'en premier cycle les courants sont élevés, on remarque que le courant se stabilise à partir du deuxième cycle pour le glucose. Dans le cas de l'acide ascorbique, le courant diminue et ne commence à se stabiliser qu'à partir du cinquième cycle. Néanmoins, la diminution du courant n'est que de 10 %.

Nous voudrions mentionner aussi que l'électrode de Cu₂O/Ti a montré la bonne stabilité à long terme, même après un mois d'utilisation. Ceci peut être attribué à la stabilité de l'oxyde cuivreux Cu₂O sur la surface de l'électrode de titane.

On peut conclure, que l'électrode Cu₂O/Ti peut être utilisée pour des mesures répétées dans la détermination analytique de glucose et de l'acide ascorbique.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Conclusion Générale

Dans notre travail, nous avons élaboré une couche mince d'oxyde cuivreux Cu_2O sur une électrode en Titane par voie électrochimique puis nous l'avons testée vis-à-vis de l'oxydation de glucose et de l'acide ascorbique.

Dans un premier temps nous avons déterminé les conditions optimales de synthèse en relation avec la détection du glucose et de l'acide ascorbique.

En effet, une meilleure détection est enregistrée dans les conditions suivantes :

- Une concentration de 0,1M en NaOH.
- Une température de synthèse de 55°C.
- Un temps de dépôt de 8min.

Dans ces conditions, le pic d'oxydation de glucose sur le film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ est situé aux environs de 550mV/ECS.

L'étude de la cinétique d'oxydation de glucose sur l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ a montré que la tension des pics d'oxydation de glucose augmente et se déplace vers des potentiels plus positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Aussi i_{pic} varie linéairement avec $v^{1/2}$ ce qui confirme que la réaction est régie par un transfert de matière sous contrôle diffusionnel avec un coefficient de charge $\alpha = 0,56$.

Le courant des pics d'oxydation de glucose varie linéairement avec sa concentration dans la gamme de 0,3 à 4 mM avec un coefficient de corrélation de 0,9987 et une limite de détection 3σ d'environ de 0,3mM.

Enfin, la cinétique de la réaction suit un régime diffusionnel avec un coefficient de diffusion D , estimé par la méthode de Cottrell de $1,91 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Dans le cas de l'acide ascorbique, l'étude de la cinétique d'oxydation a montré aussi que la tension catalytique se déplace vers des valeurs plus positives avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

La variation linéaire i_{pic} avec $v^{1/2}$ confirme que la réaction d'oxydation est régie par un transport de matière sous contrôle diffusionnel avec un coefficient de transfert de 0,48.

Aussi l'étude cinétique de l'acide ascorbique a montré par la méthode de Cottrell que la réaction d'oxydation est régie par un processus diffusionnel dont le coefficient de diffusion est de $0,678 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Finalement, le courant des pics d'oxydation de l'acide ascorbique varie linéairement avec sa concentration dont la gamme de 0,01 à 5 mM avec un coefficient de corrélation de 0,99533 et une limite de détection de 0,01 mM.

Conclusion générale

Enfin, la bonne reproductibilité et la stabilité à long terme de courant de réponse de glucose et de l'acide ascorbique peuvent être attribuées à la bonne stabilité de l'électrode de Cu₂O/Ti.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] S. Chervko, C. H. Chung, *Sensor and Actuators B: chemical*. 142 (2009) 216-223.
- [2] S. Luo, F. Su, C. Liu, J. R. Liu, Y. Xiao, Y. Li, X. Liu, Q. Cai, *Talanta* 86(2011) 157 -163.
- [3] A. Thobor, J.F. Pierson, *Mater. Lett.* 57 22-23 (2003) 3676-3680.
- [4] M. O'Keeffe, F.S. Stone. *The Royal Society*, (1962) 501-517.
- [5] J. Li, J.W. Mayer. *J. Appl. Phys.* 70 5 (1991) 2820-2827.
- [6] Y.S. Gong, C. Lee, C.K. Yang. *J. Appl. Phys.*, 77 10 (1995) 5422-5425.
- [7] K. Hauffe, *ézWerkst. Korros.* 169 (1965) 791-798.
- [8] T. Ishihara, K. Kometani, M. Hasida, Y. Takita. *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 173-176
- [9] H.E. Swanson, R.K. Fuyat, *Natl. Bur. Stand. (US)*, 539 2 (1953) 23.
- [10] D.D.Arhin, *Thèse de doctorat, Université de Trento, Italie*, 2006.
- [11] A.E. Rakhshani, *J. Appl. Phys.* 69 (1990) 2365-2369.
- [12] M.T.S. Nair, L. Guerrero, O.L. Arenas, P.K. Nair, *Appl. Surf. Sci.* 150 (1999) 143-151.
- [13] A.O. Musa, T. Akomolafe, M.J. Carter. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 51 (1998) 305-316.
- [14] O. Porat, I. Riess, *Solid State Ionics* 81 (1995) 29-38.
- [15] A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido. *Acta Materialia* 53 (2005) 5151–5159.
- [16] www.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [17] T. Ait Ahcene. *Thèse de magister, Université de Constantine*, (1992).
- [18] J. Lachnitt, *le titane et ses applications*, Paris, 1964.
- [19] Kamel Moussaoui , *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*, 2013.
- [20] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, *Phys. Status Solidi a*, 148, 485 (1995).
- [21] T. Suntola, *Thin Solid Films* 1, 216, 84 (1992).
- [22] J. Aronovich, A. Ortiz, R.H. Bube, *J. Vac. Sci. Technol. L. Dghoughi, Phys. Chem. News*, 13, 36 (2003).
- [23] D. Perednis, and L.J. Gauckler, *J. of Electroceramics*, 14, 103 (2005).
- [24] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 121-294 (1994).
- [25] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, *MF, materials today*, (2004).
- [26] C.C.Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, *J. Electrochem.Soc.*12,140,3555 (2003).
- [27] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin Solid Films*,1,201,97,(1991).
- [28] R. Foudil, *Thèse de magistère, Université de M'sila*, 2009.

- [29] S.Karuppuchamy, M. Iwasaki,H. Minoura, *Vaccum*, 81(2007)708.
- [30] C.Badre, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie curie 2007.
- [31] Louise – Hortense. Doctorat, Université de Poitiers (1984).
- [32] L.C. Clark Jr., C. Lyons, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 102 (1962) 29-45.
- [33] P.W. Barone, R.S. Parker, M.S. Strano, *Anal. Chem.* 77 (2005) 7556-7562.
- [34] J.B.Raof, R.Ojani ,A.Kitani,*J.Electroanal. Chem.*515(2001) 45 .
- [35] J.M.Zen, D. M.Tsai,A.S. Kumar, V. Dharuman *Electrochem. Commun.*2(2000) 782.
- [36] M. J. Amiot-Carlin, F. Caillavet, M. Causse, P. Combris, J. Dallongeville, M. Padilla, C. Renard. Expertise scientifique collective, INRA France, (2007).
- [37] S. S. Mirvish. *Cancer*, 58 (1986) 1848-1852.
- [38] Niki, E. *American Journal of Clinical Nutrition* 54(1991)1119-1124.
- [39] S. J, A. Katz, Y. H. Wang, P. Eck, O. Kwon, J. H. Lee, S. L. Chen, C. Corpe, A. Dutta, S. K. Dutta et M. Levine *Journale de l'American College of Nutrition* 22(2003)18-35.
- [40] A. Renaud. *Journal de pédiatrie et de puériculture*, 16 (2003) 281-283.
- [41] G. R, B. A. Jurkiewicz .*Radiation Research* 145 (1996)532-541.
- [42] G. R. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 300(1993) 535-543.
- [43] Ball, G. F. M. Editeurs: Taylor & Francis: (2005) 289-305.
- [44] M.V. Reddy, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 409-415.
- [45] Guilong Feng, Yun Xiong, HongWang, Yajiang Yang *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8253-8257.
- [46] A. Tallec, *Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes*, Edit. Masson, (1985).
- [47] B. Le Gorrec *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale* Janvier (2005).
- [48] K. Arzki, B . Athmane, mémoire de master. Université de Bejaia (2011-2012).
- [49] L. Kamel, B. Akil, mémoire de master.Université de Bejaia (2010).
- [50] Khaniche Brahim, thèse.Université de M'sila,(2009).
- [51] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes*, Edit. Masson, (1983).
- [52] R.P.Wijesundera, M.Hidaka, K, Koga,M.Sakai, W.Siripala,500(2006),241-246.
- [53] L.M.Lu, X-B. Zhong, G.L.Shen, R.GYu, *Analytica chimica Acta*, 715(2012) 99-104.
- [54] J.Yang, W.D.Zhang, S. Gunasekaran, *Biosens. Bioelectron.* 26(2010)279-284.
- [55] J.ang, W.D.Zhang, *Electrochim. Acta* 56(2011)7510-7516.
- [56] S.Cherevko, C.H. Chung, *Talanta*80 (2010) 1371 – 1377.
- [57] S.T. Farrell, C. B. breslin, *Electrochim.acta* 49 (2004) 4497.

- [58] X. H. Kang, Z-B. Mai, X. Y. Zou, P. X. Cai, J. Y. Mo, *Anal. biochem.* 363 (2007) 143.
- [59] H. B. Hassan, Z. Abdel Hamid, *Int. J. Electrochem. Sui*, 6(2011) 5741-5758.
- [60] K. M. Hassan, G.M. Elhaddad, M. Abdel Azzem, *J. Electrocal. chem*, 728 (2014) 123-129.
- [61] J. Chen, W. D. Chang, J. S. Ye, *Electrochem. Commun* 10 (2008) 1268.
- [62] J. A. Harrison, Z. A. Khan, *J. Electroanal. Chem.* 28 (1970) 131-138.
- [63] M. Mazloun Ardakaoui, Z.Akrami,M.Kazemian, H.R.Zare, *J.Electroanal. Chem.* 31 (2006),586
- [64] E. Hermlin, j.Petitjean, S. Aeiyaeh, J.C. Lacroix. *La revue de métallurgie-CIT/Science et genie des matériaux* (2000)1501.
- [65] M .G .Hosseini, M. Faraji, M .M. Moumeni. 519(2011)3457-3461.
- [66] D.Oukil, L .Makhloufi, B. Saidaui, *Science direct* 123(2007) 1083-1089.