



## Mémoire de Master

Présenté par :

-M<sup>elle</sup> BELAID Fatsiha

-M<sup>elle</sup> DJOUAD Lamia

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

*Spécialité : Analyses*

**Thème :**

Application électrocatalytique des couches minces de  
Cu<sub>2</sub>O vis - à- vis de l'oxydation du fructose et des ions  
sulfites

**Soutenu le : 29 /06 /2016**

**Devant le jury composé de :**

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M <sup>me</sup> AIT BRAHAM Laila	Chimie	Présidente
M <sup>me</sup> ZAIDI Nabila	Génie des procédés	Examinatrice
M <sup>me</sup> IMLOUL Tayakout	Chimie	Encadreur
M <sup>me</sup> MAKHLOUFI Houa	Génie des procédés	Co-Encadreur

**2015-2016**



# Remerciements

*Nous souhaitons manifester nos sincères remerciements à :*

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

*Nos vifs remerciements accompagnés de toute notre gratitude vont notamment à nos promotrices Mme Tayakout Imloul et Mme Houa Mekhloufi, de nous avoir proposées ce sujet*

*Nous le reconnaissons pour leurs entières disponibilités et surtout pour la confiance*

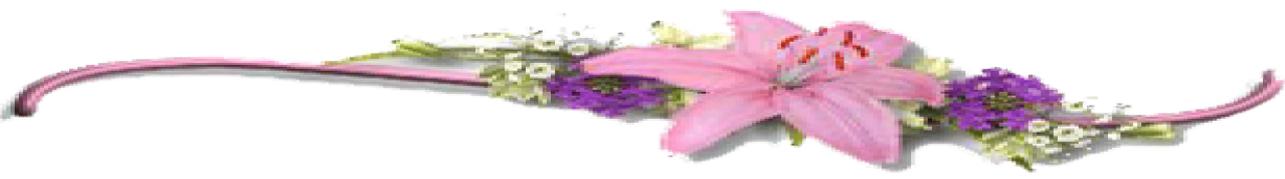
*Nous tenons aussi à remercier les techniciens et les techniciennes du laboratoire*

*de chimie. Leurs gentillesse, leurs disponibilités et leurs bonnes humeurs ont été*

*des facteurs qui ont largement Contribué à l'élaboration de ce mémoire.*

*Nous adressons également nos remerciements aux membres de jury qui ont accepté d'examiner ce mémoire.*

*A toute l'équipe du laboratoire et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Toute ma familles et particulièrement mes chère parents,*

*les deux être qui illuminent ma vie.*

*Mes sœurs : Rabiha, Chafia, Rahima.*

*Mes frères : Djamel et Hakim.*

*Mon Cher fiancé : Kassa, ainsi que toute sa famille.*

*Mes amis (e)s : NAWEL, SADJIA, Lynda, Fouzia*

*A tous ma famille*

*Sans oublier ma binôme : Lamia et sa famille.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Toute ma familles et particulièrement mes chère parents,  
les deux être qui illuminent ma vie.*

*Ma sœur : Sabiha.*

*Mes frères : Moumouh, Bibouh.*

*Mes amis (e)s : Zineb, Nabila, Nihad, Mouloud, Fatahet  
Norddine*

*Sans oublier ma binôme : fatsihaet sa famille.*

## Liste des figures

### Chapitre I : Recherches bibliographiques

*Figure I-1 : Représentation schématique de la maille élémentaire de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Page 4*

*Figure I-2 : Représentation schématique de la maille élémentaire de  $\text{CuO}$ . Page 8*

*Figure I-3 : Mailles cristallines du titane  $\alpha$ (a) et du titane  $\beta$  (b). Page 11*

### Chapitre II : Conditions et méthodes expérimentales

*Figure II-1: Cellule électrochimique. Page14*

*FigureII-2 : Électrode de travail. Page15*

*FigureII-3 : Electrode de référence. Page16*

*Figure II-4 : Contre électrode. Page16*

*Figure II-5 : Montage global de l'installation. Page18*

*Figure II-6 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs. Page20*

*Figure II-7 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination Tridimensionnelle (3D). page21*

*Figure II-8: Photo d'un microscope électronique à balayage. Page22*

### Chapitre III : Résultats et discussion

*Figure III-1 : Courbe voltampérométrique relative à l'électrodéposition des oxydes de cuivre dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0.01\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane. Page25*

*FigureIII-2 : Chronoampérogramme d'électrodéposition d'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0.01\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $t = 10\text{min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$ , sur une électrode de titane  $E_d = -150\text{mV/ECS}$  titane. Page26*

**Figure III-3 : Image MEB du substrat en titane. Page27**

**Figure III-4 : Images MEB des dépôts élaborés à partir de solutions de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,2M et  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  0,01M à pH=6 durant 5 min (à et b), 10 min (c et d) et 15 min (e et f) à 55 °C et à -150 mV/ECS. Page28**

**Figure III-5 : Voltampérgramme de l'oxydation de fructose à 3mM à différentes concentrations de NaOH sur  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0,2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]=0,01\text{M}$ ,  $t_{\text{dépôts}}=10\text{min}$ ,  $T=55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane,  $E_d=-150\text{ mV/ECS}$  en fonction des concentrations de NaOH.(a): Variation du courant du pic d'oxydation du fructose en fonction de la concentration de NaOH. Page31**

**Figure III-6-. : Voltampérgramme de l'oxydation du fructose à 3Mm sur l'oxyde cuivreux élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0,2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]=0,01\text{M}$ ,  $t_{\text{dépôt}}=10\text{min}$ , pH=6,  $T=55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d=-150\text{mV/ ECS}$ . Page32**

**Figure III-7- : Voltampérgramme de l'oxydation de fructose à différentes concentration, sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}]$  à 0,2M,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]=0,01\text{M}$ , pH=6,  $t_{\text{dépôt}}=10\text{min}$   $T=55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d=-150\text{mV/ECS}$ ,(a) : Variation du courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration de fructose. Page34**

**Figure III-8- : Voltampérogramme de l'oxydation de fructose , sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0,2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]=0,01\text{M}$ , pH=6,  $t_{\text{dépôt}}=10\text{min}$ ,  $T=55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d=-150\text{mV/ECS}$  à différentes vitesse de balayage.(a) : variation du courant du pic en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage,(b) : variation du courant du pic en fonction de logarithme de la vitesse de balayage. Page36**

**Figure III-9 : Chronoampérogramme de l'oxydation de fructose à différents concentration, sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0,2$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]=0,01\text{M}$ , pH=6,  $t_{\text{dépôt}}=10\text{min}$   $T=55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d=-150\text{ mV/ECS}$ .(a) : courbe de cote de l'oxydation de fructose à différentes concentration. Page38**

**Figure III-10 : Structure chimique des sulfites. Page39**

**Figure III-11 : Voltampérgramme de l'oxydation des sulfites a 3 Mm sur l'oxyde cuivreux élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]=0.01\text{M}$ ,  $t_{\text{depot}}=10\text{min}$ , pH=6,  $T=55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d=-150\text{mV/ECS}$ . Page42**

**Figure III-12 : Voltampérgramme de l'oxydation des sulfites a différentes concentrations, sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]=0.01\text{M}$ , pH=6  $t_{\text{depot}}=10\text{min}$ ,  $T=55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d=-150\text{mV/ECS}$ . (a) : Variation du courant du pic d'oxydation en fonction de concentration des sulfites. Page43.**

**Figure III-13 :** Voltampérgramme de l'oxydation des sulfites, sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0.01\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $t_{\text{dépôt}} = 10\text{min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d = -150\text{mV}/\text{ECS}$  à différentes vitesses de balayage. **Page44**

**Figure III-14 :** Chronoampérogramme de l'oxydation des sulfites a différentes concentrations, sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0.01\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $t_{\text{depo}} = 10\text{min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d = -150\text{mV}/\text{ECS}$ . (a) : Courbe de COTTRELL d'oxydation des sulfites a différentes concentration. **Page46**

**FigureIII-15:** Voltampérgrammecycle de l'oxydation des sulfites sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0.01\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $t_{\text{depo}} = 10\text{min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d = -150\text{mV}/\text{ECS}$ . **Page48.**

## **LISTE DES TABLEAUX**

**Tableau I-1** : Données cristallographiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à température ambiante.**Page 4**

**Tableau I-2** : Propriétés physiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .**Page5**

**Tableau I-3** : Les principales caractéristiques de  $\text{CuO}$ .**Page8**

**Tableau I-4** : Propriétés physiques de  $\text{CuO}$ .**Page9**

**Tableau I-5** : Propriétés physico-chimique du titane.**Page11**

**Tableau III-1** : Caractéristiques des sulfites.**Page40**

**Tableau III-2** :Le courant et le potentiel de pic d'oxydation.**Page 49**

# Glossaire

$^{\circ}\text{C}$	dégréé Celsius
$\text{\AA}$	Angstron
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	fructose
CE	contre électrode
$\text{cm}^2/\text{s}$	Centimètre carré / Seconds
$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	Centimètre carré / Volte .Seconds
$\text{Cm}^3/\text{mol}$	Centimètre cube /Mole
$\text{Cp}$	Capacité thermique spécifique
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Acétate de cuivre
$\text{Cu}_2\text{O}$	oxyde cuivreux
$\text{CuO}$	oxyde cuivrique
D	coefficient de diffusion
$E^{\circ}$	Potentiel libre
ECS	Electrode Au Calomel A KCl Saturée
$E_g$	Energie de bande interdite à température ambiante (énergie degapp)
ENH	Electrode normale a hydrogène
$E_{pa}, E_{pc}$	Potentiel de pic anodique et cathodique
ER	Electrode de Référence
ET	Electrode de Travail
eV	Electron Volt
F	le Faraday (69500C/mol)
g	gramme
$\text{g}/\text{cm}^3$	Gramme / centimètre cube
$\text{H}_2\text{O}_2$	l'eau oxygénée
HCl	acide chlorhydrique
I	Intensité de courant
i	densité du courant

J/ (K mol)	joule / Kelvin mole
K	kelvin
KCl	Chlorure de potassium
mA/cm <sup>2</sup>	milliampère/centimètre
m <sub>e</sub>	masse de l'électron
MEB	Microscopie à balayage électronique
mM	Milli- mole/L
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfate de sodium
NaOH	la soude
NaOOCCH <sub>3</sub>	acétate de de sodium
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	sulfite
V	volt
V <sub>b</sub>	vitesse de balayage
Z	nombre de mailles
μ	mobilité

# Sommaire

## **Introduction**

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

## **Chapitre I : Recherches bibliographiques**

I-1-Généralités sur l'oxyde de cuivre.....	3
I-1-1-Propriétés des oxydes de cuivre.....	3
I-1-2- Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu <sub>2</sub> O).....	3
I-1-2-1- Propriétés cristallines.....	3
I-1-2-2- Propriétés physiques.....	5
I-1-3- Magnétisme et conduction électrique la cuprite.....	6
I-1-4-Applications d'oxyde cuivreux Cu <sub>2</sub> O.....	6
I-2 Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO).....	7
I-2-1- Propriétés structurales.....	7
I-2-2-Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO).....	9
I-3- Propriétés des couches minces.....	10
I-3-1- Définition d'une couche mince.....	10
I-4-Le substrat.....	10
I-4-1-Définition de titane.....	10
I-4-2- Propriétés Cristallographie de titane.....	10
I-4-3- Propriétés physico-chimiques de titane.....	11
I-5- Electrodeposition.....	12
I-5-1- L'électrodeposition des oxydes.....	13
I-6- Généralités sur les semi-conducteurs.....	13
I-6-1-Définition d'un semi-conducteur.....	13
I-6-2- La conductivité électrique d'un semi-conducteur .....	13

## **Chapitre II : Conditions et méthodes expérimentales**

II-1-Conditionsexpérimentale .....	14
II-1-1- Cellule électrochimique.....	14
II-1-2- Les électrodes.....	14
II-1-2-1-Électrode de travail.....	14
II-1-2-2-Électrode de référence.....	15
II-1-2-3- Electrode auxiliaire ou contre électrode.....	16
II-1-3- Milieu électrolytique.....	17
II-1-3-1- Réactifs utilisées .....	17
II-1-3-2-Préparation des solutions.....	17
II-1-3-2-1- Solutions électrolytiques.....	17
II-1-3-2-2- Solution des tests d'oxydation.....	17
II-2- Le montage .....	18
II-3-Méthodes expérimentales.....	19
II-3-1- Voltampérométrie cyclique.....	19
II-3-1-1-Principe.....	19
II-3-2- Chronoampérométrie.....	20
II-4- Méthodes de caractérisations.....	22
II-4-1- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	22
II-5-Critère pour définir les systèmes électrochimiques.....	23

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

III-1- Elaboration de l'oxyde cuivreux.....	24
III-1-1- Caractéristique par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition des Oxydesde cuivre sur un substrat de titane.....	25
III-1-2-Elaboration du dépôt d'oxyde cuivreux $Cu_2O$ sur l'électrode de titane par la Méthode chronoampérométrie.....	25

III-1-3- Caractérisation des dépôts d'oxydes cuivreux par la microscopie à Balayage(MEB) .....	26
III-2-Oxydation du fructose .....	28
III-2-1- Etude bibliographique .....	28
III-2-1-1- Structure et propriétés du fructose.....	28
III-2-1-2-Etude bibliographique de l'oxydation électrochimique du fructose .....	30
III-2-2-Etude de comportement électro catalytique de l'oxyde cuivreux Cu <sub>2</sub> O vis-à vis de fructose.....	30
III.2.2.1. Effet de la concentration de NaOH.....	31
III-2-2-2-Etude de comportement électrocatalytique de l'électrode Cu <sub>2</sub> O/Ti vis-à-vis du fructose.....	32
III-2-2-3-Effet de la concentration de fructose.....	33
III.2.2.4.Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation du fructose .....	34
III-2-2-5- Détection Chronoampérométrie du fructose .....	37
III-3-Oxydation des sulfites.....	39
III-3-1-Etudes bibliographique.....	39
III-3-1-1- Structure et propriétés des sulfites.....	39
III-3-1-2-Étude bibliographique de l'oxydation électrochimique des sulfites.....	40
III-3-2-Étude du comportement électrocatalytique de l'électrode de titane recouverte de l'oxyde cuivreux vis-à-vis de l'oxydation des ions sulfites....	41
III-3-3-effet de la concentration des sulfites.....	42
III-3-4-Etude cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode Cu <sub>2</sub> O/Ti vis-à-vis de l'oxydation des sulfites.....	43
III-3-4-1-Influence de la vitesse de balayage.....	43
III-3-4-2-Détection chronoampérométrie des sulfites.....	45
III-3-5-: Reproductibilité et la stabilité de la réponse électrocatalytique des sulfites sur l'oxyde cuivreux Cu <sub>2</sub> O/Ti.....	47

**Conclusion générale.....50**

**Références bibliographique**

## Introduction Générale

La détection et le dosage d'une espèce chimique ou biochimique sont réalisés à l'aide des instruments d'analyse tels que les chromatographes et les spectromètres. Ces instruments sont généralement complexes, coûteux, volumineux et sont souvent difficiles à mettre en œuvre.

Le développement, l'élaboration et les applications de nouveaux matériaux particulièrement de type nanométriques ont fait l'objet d'une intense activité de recherche au cours de ces dernières années.

Le développement de cet axe de recherche s'explique à la fois par le progrès des techniques de dépôts et par les propriétés physiques nouvelles de ces structures artificielles intéressantes aussi bien du point de vue fondamental que du point de vue applications, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie <sup>[1]</sup>.

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....).

L'objectif de notre étude porte, dans un premier temps, sur la préparation et la caractérisation des films d'oxydes métalliques de type  $Cu_2O$  sur un substrat en titane par la méthode d'électrodéposition. 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 <sup>[2]</sup>.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement de l'oxyde cuivreux élaboré vis-à-vis de l'oxydation du fructose  $C_6H_{12}O_6$  et des ions sulfites  $SO_3^{2-}$ .

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

Le premier chapitre expose, en premier lieu, quelques définitions sur les oxydes métalliques de cuivre avec quelques applications de ces oxydes dans la technologie.

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties :

# Introduction générale

---

Dans la première partie, nous décrivons les différentes techniques d'élaboration des oxydes cuivreux et nous présenterons le protocole de préparation des échantillons et le détail des conditions de dépôt.

Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos oxydes.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et leur interprétation.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur l'oxyde de cuivre, suivi de quelques définitions, sur le substrat de titane sur lequel on a déposé les couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

## **I-1-Généralités sur l'oxyde de cuivre**

### **I-1-1-Propriétés des oxydes de cuivre**

L'oxyde de cuivre a deux phases thermodynamiquement stables. Il s'agit de l'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$  – la cuprite à l'état naturel) et de l'oxyde cuivrique ( $\text{CuO}$  – la ténorite à l'état naturel). Cela a été la première substance connue, avec le sélénium, à se comporter comme un semi-conducteur.

Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre qui correspond à une valence mixte de cuivre  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ . Il est métastable et donc très peu observé<sup>[3]</sup>.

#### **a- Oxydation du cuivre en $\text{Cu}_2\text{O}$**

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. Le cuivre s'oxyde en  $\text{Cu}_2\text{O}$  sous air entre 170 et 200°C<sup>[4, 5, 6]</sup>.

La phase cubique ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène<sup>[7]</sup>.

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

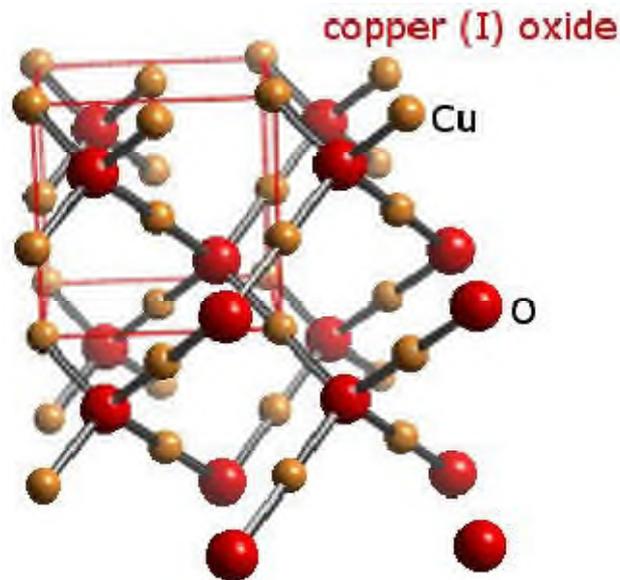
L'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  est obtenu par l'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à partir de 300°C<sup>[5, 6]</sup>. Il se forme toujours par oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et jamais par oxydation directe du cuivre métallique. Il y a thermodynamiquement une impossibilité de coexistence du cuivre avec  $\text{CuO}$ , car quel que soit la température, l'enthalpie de formation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de  $\text{CuO}$ .

### **I-1-2- Propriétés de l'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )**

#### **I-1-2-1-Propriétés cristallines :**

L'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace  $\text{Pn}3\text{m}$ . Il a une structure cubique assez simple (Figure. I.1). Il peut-être décrit comme une cellule cubique avec une constante de réseau  $a = 0,427$  nm, dont des atomes d'oxygène sont aux angles avec une unité tétraédrique  $\text{Cu}_4\text{O}$  au centre.

Dans le réseau, chaque atome de cuivre est coordonné linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre, ce qui rend la stœchiométrie de 2:1<sup>[8]</sup>.



**Figure I-1 :** Représentation schématique de la maille élémentaire de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Les caractérisations 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<sup>[9]</sup>.

$\text{Cu}_2\text{O}$	
Groupe d'espace	Pn3m
Paramètre de maille (Å)	a=4.2696
Volume(Å <sup>3</sup> )	77.83
Volume molaire (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	23.44
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	6.106
Z	2

**I -1-2-2-Propriétés physiques**

L'oxyde cuivreux est un solide rougeâtre avec une densité de  $6,0 \text{ g/cm}^3$ . Il a un point de fusion de  $1235^\circ \text{C}$  et ne se dissout pas dans l'eau <sup>[10]</sup>. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques,  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un semi-conducteur de type p<sup>[11]</sup>. Il a une bande d'énergie interdite directe de  $1,9 \sim 2,1 \text{ eV}$  <sup>[10]</sup> et peut être préparé par oxydation thermique<sup>[12,13]</sup> par oxydation anodique<sup>[14]</sup> dépôt par pulvérisation <sup>[15]</sup> et par déposition électrochimique<sup>[16]</sup>.

Les propriétés électriques des films d'oxyde cuivreux varient considérablement avec les méthodes de préparation. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques,  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un semi-conducteur qui résulte de la grande variation de la résistivité des films  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[11]</sup>. En outre, il présente des propriétés intéressantes comme une riche structure excitonique, qui permet l'observation d'une série bien définie des caractéristiques excitoniques dans le spectre d'absorption et de photoluminescence de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en vrac<sup>[10]</sup>. D'autres propriétés physiques du matériau sont données dans le tableau I-2 :

**Tableau I-2** : Propriétés physiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[10]</sup>.

Densité	6.0
Masse moléculaire	143.092 g/mol
Constantes de réseau à température ambiante	4.27 Å
point de fusion	1235 °C
permittivité relative	7.5
Masse de la 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
longueur de la liaison O-O	3.68 Å
longueur de la liaison Cu-Cu	3.02 Å
Énergie de bande interdite à température ambiante ( $E_g$ )	2.09 eV

Capacité thermique spécifique (Cp)	70 J/(K mol)
La conductivité thermique (k)	5.5 W/(K m)
Diffusivité thermique ( $\alpha$ )	0.015 cm <sup>2</sup> /s

### I-1-3-Magnétisme et conduction électrique la cuprite Cu<sub>2</sub>O

La conductivité électrique de la cuprite Cu<sub>2</sub>O est généralement expliquée par la présence d'un excès d'oxygène liés à la formation de lacunes de cuivre ou d'oxygène interstitiels ; ces défauts confèrent au Cu<sub>2</sub>O une conduction électrique de type p présentant une large mobilité de porteurs positifs à température l'ambiante,  $\mu_p \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en forme de couche mince <sup>[17]</sup> La configuration électronique du Cu<sup>+</sup> en (4s<sup>0</sup>, 3d<sup>10</sup>) implique que tous les électrons soient appariés rendant le composé diamagnétique à température ambiante. La présence d'une hystérésis, observée parfois à basse température dans Cu<sub>2</sub>O, caractéristique d'un ordre

Ferromagnétique, a été attribuée à du Cu<sup>2+</sup> (d<sup>9</sup>) magnétique. Ce Cu<sup>2+</sup> serait dû à la formation de lacunes dans le sous réseau anionique. Des cristaux de Cu<sub>2</sub>O utilisés pour des jonctions Cu/Cu<sub>2</sub>O sont obtenus par une oxydation totale de lames de cuivre suivie d'un recuit prolongé à haute température afin d'augmenter la taille des domaines monocristallins. Un traitement thermique à basse température permet ensuite d'abaisser la résistivité jusqu'à  $5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  <sup>[18]</sup>.

### I-1-4-Applications d'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie ; notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie <sup>[1]</sup> .... Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Le Cu<sub>2</sub>O a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses applications possibles dans des divers domaines grâce à son inertie chimique, sa non-toxicité, facteur important en termes de développement durable, l'abondance naturel de ses matériaux de bases qui permet de le produire en masse, son faible coût de production, son indice de réfraction élevé et en raison d'avantages liés aux propriétés de sa surface. La bande

interdite de ce matériau favorise son utilisation dans les applications orientées vers la photoconduction, la photo catalyse et les cellules solaires<sup>[2,19]</sup>

Dans des études récentes, Hara et al. <sup>[19]</sup> ont rapporté que le Cu<sub>2</sub>O est utilisé pour la décomposition photo catalytique de l'eau en H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous irradiation visible. Plusieurs auteurs ont aussi examiné des films minces de Cu<sub>2</sub>O comme des photos électrodes dans les cellules solaires <sup>[20,21]</sup>

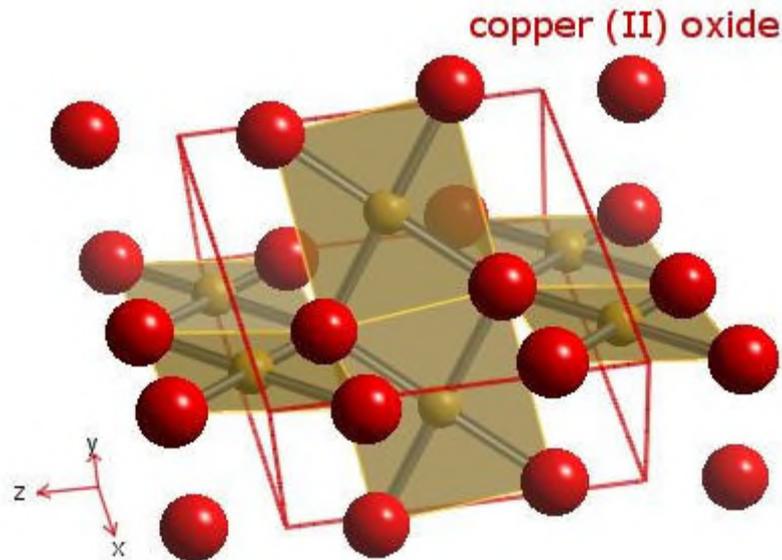
## I-2 Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO)

### I-2-1- Propriétés structurales :

L'oxyde cuivrique forme un cristal tétrorite beaucoup plus compliqué. La maille monoclinique de groupe d'espace C2/c contient quatre molécules CuO. Ces constantes de réseau sont :  $a = 0,47 \text{ nm}$ ,  $b = 0,34 \text{ nm}$ ,  $c = 0,51 \text{ nm}$  et  $\beta = 99,54^\circ$  (*Figure I-2*).

Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé <sup>[10]</sup>.

L'oxyde cuivrique (CuO) est un semi-conducteur naturellement de type p avec une bande interdite de 1,4 eV. Il est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de  $0,60 \text{ A} \cdot \text{m}^2$ . Le CuO est utilisé dans les capteurs de gaz, dans les piles solaires, comme catalyseur <sup>[22]</sup> À cause de sa faible symétrie, CuO présente des propriétés ferroélectriques <sup>[23]</sup> Il est encore utilisé comme agent de polissage de verres optiques comme pigment.



**Figure I-2 :** Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO.

Les principales caractéristiques cristallographiques de CuO sont regroupées dans le tableau I-3 :

**Tableau I-3:** les principales caractéristiques de CuO<sup>[24]</sup>.

Structure	Monoclinique
Groupe spatial	C2/c
Paramètres de maille	$a=4,69 \text{ \AA}$ $b=3,42 \text{ \AA}$ $c=5,13 \text{ \AA}$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=99,57^\circ$
Z	4

**I-2-2-Propriétés physiques de l'oxyde cuivrique (CuO)**

L'oxyde cuivrique est un solide noir avec une densité de  $6,4 \text{ g/cm}^3$ . Il dispose également d'un point de fusion élevé ( $1330^\circ \text{C}$ ) et est insoluble dans l'eau de même que l'oxyde cuivreux, il constitue un semi-conducteur de type p. Contrairement à l'oxyde cuivreux, il dispose d'une large bande d'énergie ( $1,4 \text{ eV}$  à  $1,9 \text{ eV}$ ) [25,26].

Nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitations, pulvérisation et déposition électrochimique [25,27]

D'autres propriétés physiques du matériau sont indiquées dans le tableau I-4 :

**Tableau I-4:** Propriétés physiques de CuO [10].

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

### I-3- Propriétés des couches minces

#### I-3-1- Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un empilement d'atomes dont l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que la distance entre deux surfaces limites reste de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ce qui confère à la couche la quasibidimensionnalité, entraînant une perturbation de la majorité des propriétés physiques <sup>[28]</sup>. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans le premier, on néglige généralement le rôle des surfaces limites dans les propriétés, tandis que dans la deuxième, ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur est faible plus cet effet bidimensionnel est important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif <sup>[29]</sup>.

#### I-4-Le substrat

Afin de pouvoir caractériser les films électro chimiquement, le choix du substrat est primordial. Les types de substrats ont été utilisés pour élaborer les dépôts de l'oxyde cuivreux  $Cu_2O$ , une électrode en titane. 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.

##### I-4-1-Définition de titane

Le titane est le vingt-deuxième élément de la classification périodique, il est également le neuvième élément le plus abondant sur terre après l'oxygène <sup>[3031]</sup>

Le titane est un métal de transition de couleur blanc argent, est connu pour sa solidité et sa légèreté.

##### 1-4-2- Propriétés Cristallographie de titane

Le titane possède deux structures thermodynamiquement stables :

- le titane  $\alpha$  possédant une structure hexagonale compacte (Figure I.3.a) et il existe à basse température.
- le titane  $\beta$  possédant une structure cubique centrée (Figure I.3.b) et il présente à haute température.

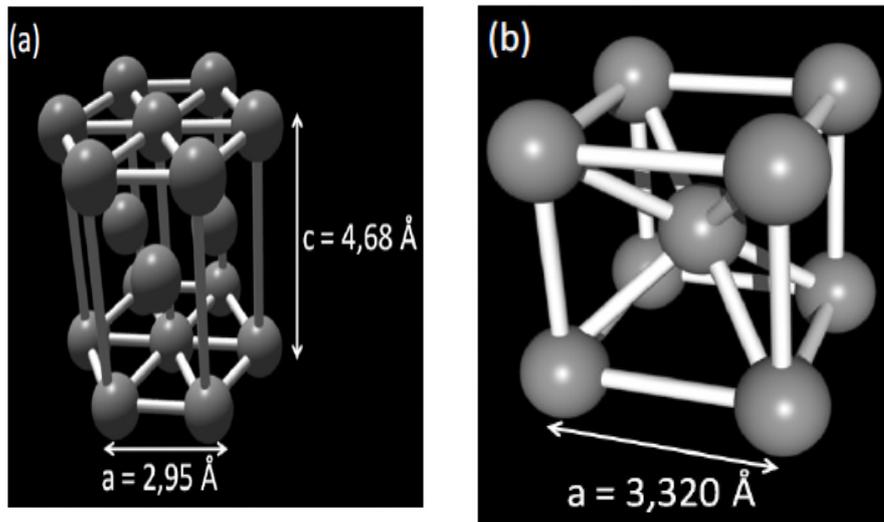


Figure I-3 : Mailles cristallines du titane  $\alpha$ (a) et du titane  $\beta$  (b).

#### 1-4-3- Propriétés physico-chimiques de titane :

Les propriétés du titane sont regroupées dans le tableau I-5 :

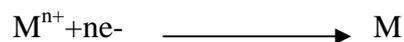
**Tableau I-5** : Propriétés physico-chimique du titane <sup>[30,31]</sup>.

Point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	1670
Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4,51
Résistivité( $\Omega^{-1}$ )	$4,78.10^{-9}$
Conductivité thermique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	16,7
Potentiel d'électrode normal (V)	-1,75
Susceptibilité magnétique ( $10^{-6}$ unités c.g.s. /g)	+3,43
Réactivité avec l'oxygène	Très élevée
Résistance à la corrosion	Très élevée
Coefficient de dilatation linéaire ( $\text{K}^{-1}$ )	$8,5.10^{-5}$

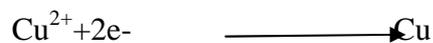
#### I-5- Electrodeposition

Le but de l'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 est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baignent les ions métalliques  $M^{n+}$  de charge positive.

La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



A titre d'exemple :



Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de solutions 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 :

$$m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F$$

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 :  $96500 C \cdot mol^{-1}$ .

### I-5-1-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 :

$P(M) \text{ solution} + P(O) \text{ solution} + e^- \text{ substrat} \leftrightarrow (MO) \text{ substrat} + \text{produits solubles}$

Avec P (M) : précurseur de métal

P (O) : précurseur de l'oxygène.

Ces derniers doivent être dissous dans une solution.

## **I-6- Généralités sur les semi-conducteurs**

### **I-6-1-Définition d'un semi-conducteur**

Un semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide qui conduit l'électricité à température ambiante mais moins aisément qu'un métal conducteur. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants ; à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux <sup>[32]</sup>

### **I-6-2- La conductivité électrique d'un semi-conducteur**

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

Ce deuxième chapitre a pour but de décrire les matériaux, les électrolytes, les dispositifs et les différentes techniques électrochimiques utilisés pour l'élaboration des couches minces d'oxydes de cuivre ainsi que les différentes méthodes d'analyse de surface qui permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimique.

## II-1-Conditions expérimentales

### II-1-1- Cellule électrochimique

L'électrodéposition de l'oxyde de cuivre est réalisée dans une cellule en verre à doubleparois entre lesquelles, est maintenue une circulation d'eau thermostatée. La cellule contient une solution dit électrolyte et trois électrodes ; l'électrode de travail(ET), l'électrode de référence (ER) et l'électrode auxiliaire ou la contre électrode (CE). (*Figure II.1*).

Ces systèmes sont définis le plus souvent comme deux électrodes séparées par au moins un électrolyte. En général il existe une différence de potentiel (ddp) mesurable entre lesdeux électrodes qu'un courant circule dans la cellule ou non<sup>[33]</sup>.



*Figure II-1 : Cellule électrochimique.*

### II-1-2- Les électrodes

#### II-1-2-1-Électrode de travail

C'est une électrode en plaque de titane dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente la surface d'étude à 4 cm<sup>2</sup> où les dépôts dont on veut connaître les caractéristiques sont

effectués. L'électrode de travail sert pour la réaction de transfert d'électrons et pour réaliser le processus d'électrodéposition.

Avant chaque utilisation, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier abrasif de 400 et 800 et 1200, nettoyée avec une solution de HCl diluée puis rincée à l'eau distillée<sup>[34]</sup>.



*Figure II-2 : Électrode de travail.*

### II-1-2-2-Électrode de référence

L'électrode de référence possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrode de référence que nous avons utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS) :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$  dont le potentiel est de 0.245 V/ENH. C'est une électrode de mercure (Hg) enrobée de calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), difficilement soluble en contact avec une solution saturée de KCl<sup>[35]</sup>.



*Figure II-3 : Electrode de référence.*

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

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite.

Cette dernière est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.



*Figure II-4 : Contre électrode.*

### II-1-3- Milieu électrolytique

#### II-1-3-1- Réactifs utilisés

Dans notre travail nous avons utilisé différentes solutions préparées à partir de produits pur tels que :

- Acétal de cuivre  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$
- Acétate de sodium  $(\text{NaOOCCH}_3)$
- Hydroxyde de sodium  $(\text{NaOH})$
- Fructose  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$
- Sulfite  $(\text{SO}_3^{2-})$
- Chlorure de potassium  $(\text{KCl})$
- Acide chlorhydrique  $(\text{HCl})$

Et toutes les solutions sont préparées en utilisant une eau distillée préparée au laboratoire.

#### II-1-3-2- Préparation des solutions

Nous avons utilisés deux types de solution, la première est employée pour préparer l'oxyde de cuivre et la seconde pour le test d'oxydation réalisé dans un milieu basique.

##### II-1-3-2-1- Solutions électrolytiques

D'après la littérature, l'électrodéposition des couches minces d'oxydes de cuivre se fait dans une solution aqueuse contenant 0,2M d'acétate de sodium et 0,01M d'acétate de cuivre. 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 pour la 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  $\text{Cu}^{[36]}$ .

##### II-1-3-2-2- Solution des tests d'oxydation

Les solutions de sulfite et de fructose sont préparées dans une solution de  $\text{NaOH}$  à 0,1M.

## II-2- Le montage

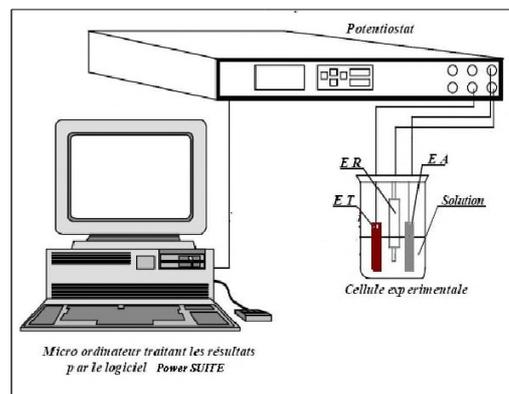
Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de cuivre ainsi que leurs études électrochimiques est représenté sur la figure II-5

Ils s'agit d'un montage à trois électrodes contrôlé par un Potentiostat (P)/Galvanostat (G), de type P/G 201 Radiomètre, permettant d'imposer selon la fonction du temps.

Les électrodes de travail (ET), référence (ER), et l'électrode auxiliaire (ou contreélectrode (CE)), sont reliées au potentiostat/Galvanostat avec les pinces métalliques et des fils. Le tout est piloté par un microordinateur, grâce à un logiciel d'application (Volta Master).

Ce 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 des résultats et à des courbes stockées.



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

### II-3-Méthodes expérimentales.

Les connaissances des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie), ou par la variation du courant en fonction du temps (chronoampérométrie) aux bornes d'une cellule d'électrolyse. Dans ce paragraphe, nous allons présenter le principe de fonctionnement de ces deux techniques.

### II-3-1- Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est la technique la plus utilisée pour acquérir des informations à propos des réactions électrochimiques. La puissance de cette technique provient du fait qu'elle permet, par exemple, d'obtenir rapidement de l'information sur la thermodynamique des processus redox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques<sup>[37,38]</sup>.

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi le tracé des courbes  $i = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction d'un composé<sup>[39,40]</sup>.

On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte.

Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif.

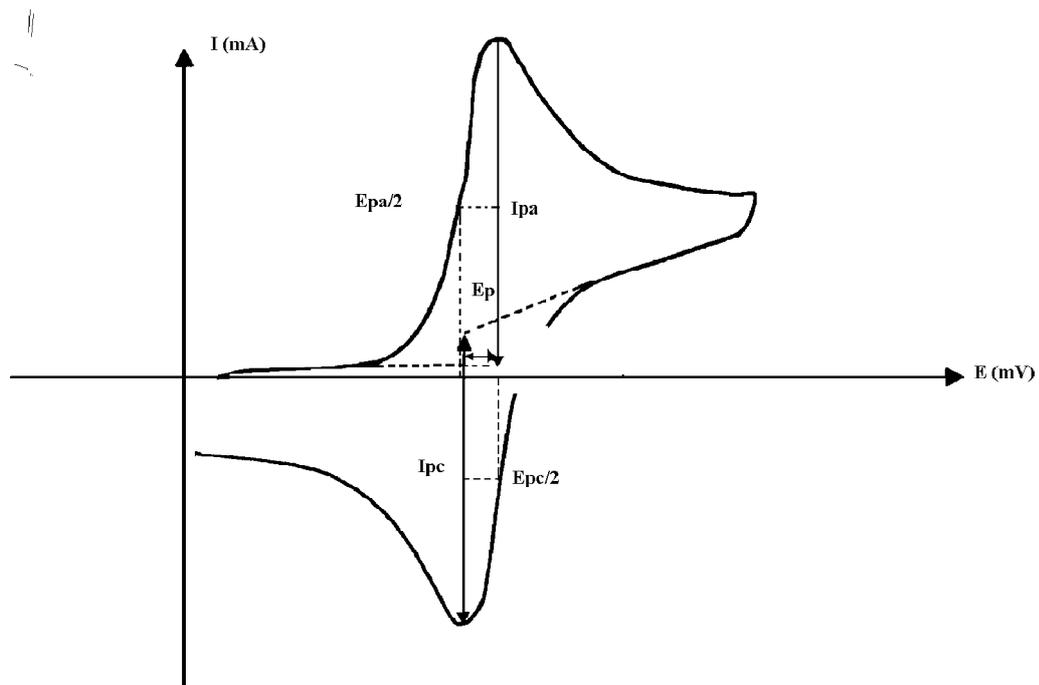
#### II-3-1-1-Principe

En Voltampérométrie 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 toutes 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 la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué, il atteindra le potentiel qui ré-oxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage.

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 Voltampérgramme sont données sur la Figure II-6.



**FigureII-6 :** Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques.

**Avec :**

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

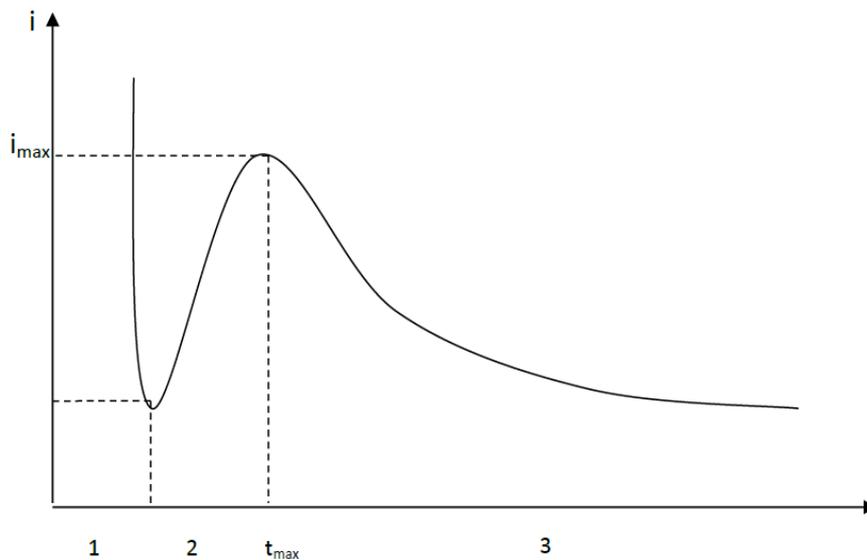
$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiel de pics anodique et cathodique

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

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

### II-3-2-Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou à 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 <sup>[41]</sup>



**Figure II-7 :** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

La figure II.7 comprend trois zones distinctes :

**Zone 1 :** correspond à la charge 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 :** correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

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

#### II-4- Méthodes de caractérisations

Pour caractériser les dépôts réalisés on a opté pour la méthode de la microscopie à balayage électronique (MEB).

**II-4-1- Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electro Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électro-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon<sup>[42]</sup>.

Le principe balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface en utilisant un faisceau d'électrons<sup>[43]</sup>.



*Figure II-8 : Photo d'un microscope électronique à balayage.*

**II-5-Critère pour définir les systèmes électrochimiques :**

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ( $i_{pic} = f(vb)^{1/2}$  et  $E_{pic} = f(\ln(vb)^{1/2})$ ) peut nous informer sur la nature de l'étape limitant un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode à savoir<sup>[35]</sup>.

1<sup>er</sup> cas :

$I_{pic} = f(vb)^{1/2}$  est une droite passant par l'origine.

$E_{pic} = f(\ln(vb)^{1/2})$  est une droite de pente nulle.

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

Si  $i_{pic} = f(vb)^{1/2}$  est une courbe concavité 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 [44,45].

2eme cas

$i_{pic} = f(vb)^{1/2}$  est une droite passant par l'origine.

$E_{pic} = f(\ln(vb)^{1/2})$  est une droite.

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



Dans ce chapitre, nous allons présenter l'ensemble des résultats obtenus pendant toute notre étude. En effet, ce chapitre est divisé en trois parties essentielles ; la première consiste à l'élaboration et caractérisation de l'oxyde cuivreux. Dans la deuxième partie, on présente les différents résultats concernant l'oxydation électrocatalytique du fructose et en terminera par les résultats obtenus sur l'oxydation électrocatalytique des sulfites.

### III-1- Elaboration de l'oxyde cuivreux

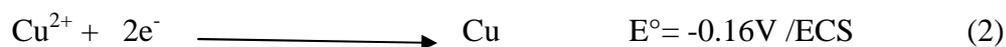
#### III-1-1- Caractéristique par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition des oxydes de cuivre sur un substrat de titane

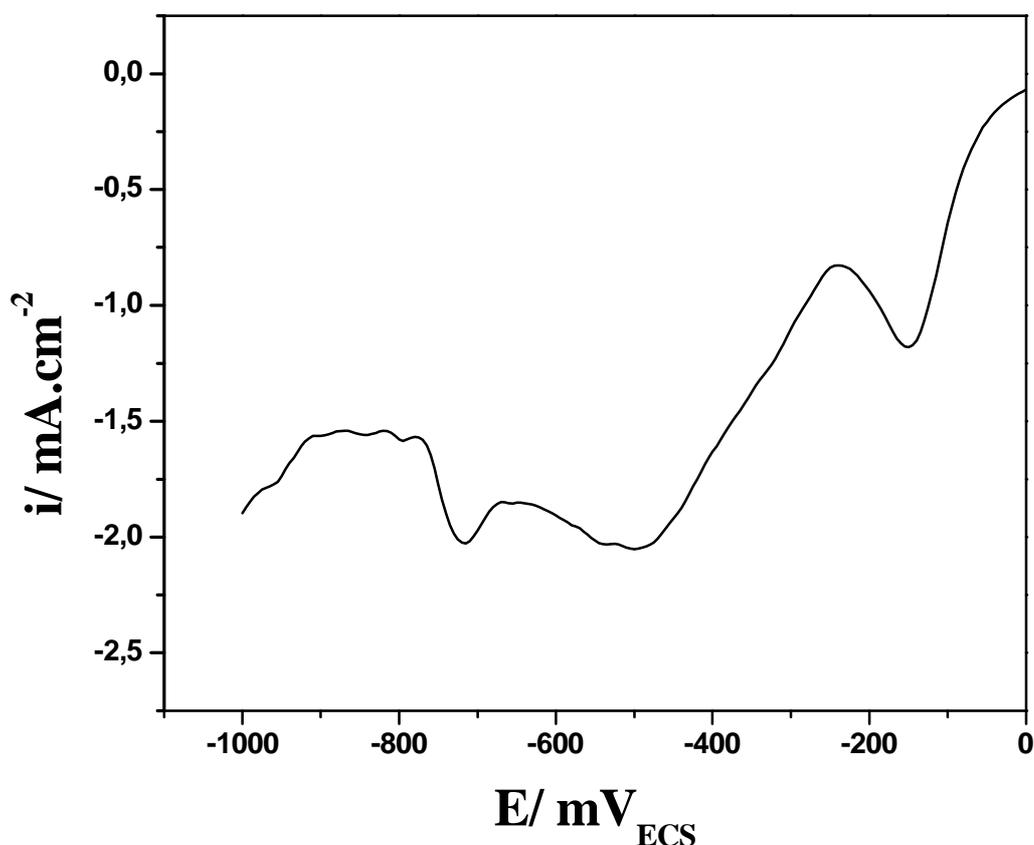
Afin de déterminer le potentiel de formation des oxydes de cuivre, nous avons effectué une caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique, la figure III-1 représente la courbe obtenue dans une solution contenant 0.2M d'acétate de sodium et 0.01M d'acétate de cuivre à la température de 55°C et un pH de 6<sup>[46]</sup>.

On fait un balayage dans le sens des potentiels cathodiques partir de potentiel d'abondant ; Un premier pic de réduction est observé à environ -150mV/ECS qui peut être attribué à la formation de Cu<sub>2</sub>O selon la réaction suivante<sup>[46]</sup>:



Un second pic est enregistré à -720 mV/ ECS, qui peut être attribué à la formation de Cu sur le substrat selon la réaction suivante<sup>[47]</sup>:





**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 .

### III-1-2-Elaboration du dépôt d'oxyde cuivreux $Cu_2O$ sur l'électrode de titane par la méthode chronoampérométrie

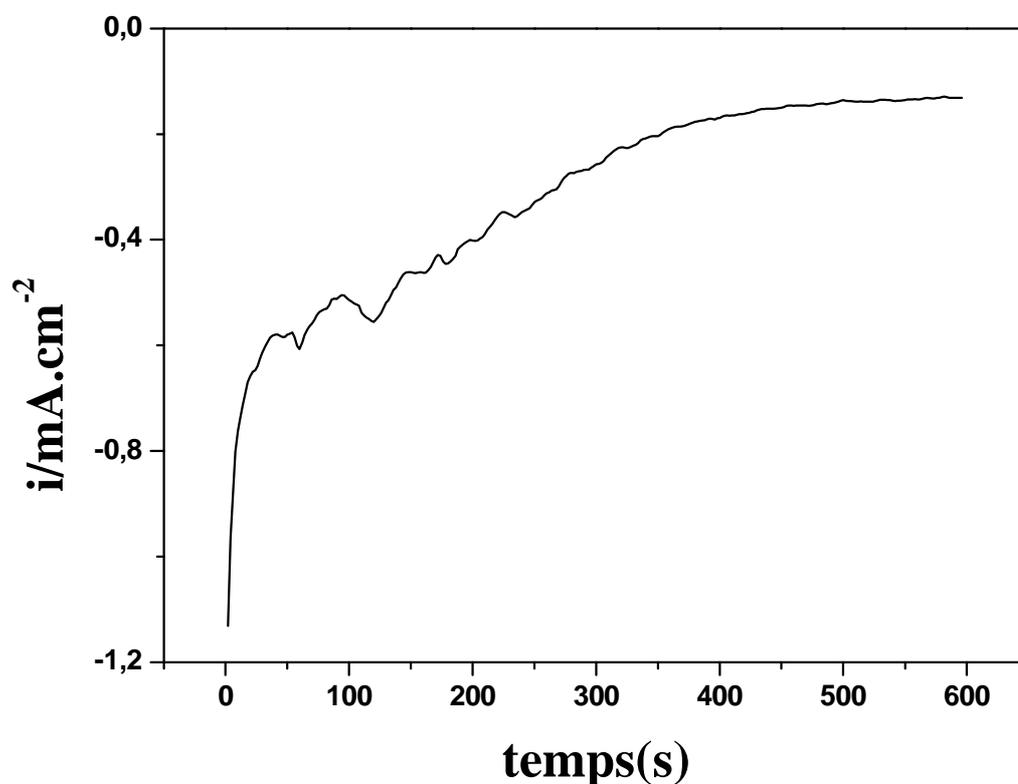
Selon les résultats de la voltampérométrie (figure III-1) le potentiel de formation de l'oxyde cuivreux  $Cu_2O$  est environ de  $-150mV/ECS$ .

En appliquant ce potentiel, les résultats chronoampérométriques sont présentés 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  $0.2M$  pendant 10 min et à la température  $55^\circ C$ .

La formation des couches de l'oxyde cuivreux se fait en deux étapes, la première est une augmentation de courant de façon brutale qui correspond à la charge de la double couche

jusqu'à une valeur limite de  $-0.25\text{mA/cm}^2$  qui correspond au stade de germination, dans la seconde étape le courant varie très peu ceci est due au recouvrement progressif du substrat de titane par le  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

On peut déduire que notre dépôt devient de plus en plus important avec le temps et que l'électrode de titane se recouvre entièrement de l'oxyde cuivreux. Les films de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenus sont uniformes et adhérents.



**Figure III-2 :** Chronoampérogramme d'électrodéposition d'oxyde de cuivre dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]=0.01\text{M}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $t_{\text{depot}}=10\text{min}$ ,  $T=55^\circ\text{C}$ , sur une électrode en titane,  $E_d=-150\text{mV/ECS}$ .

### III-1-3- Caractérisation des dépôts d'oxydes cuivreux par la microscopie à balayage (MEB)

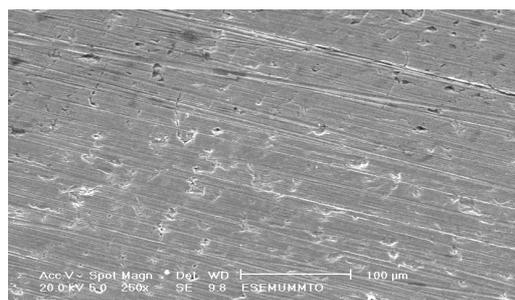
Avant de commencer le dépôt des couches minces de l'oxyde de cuivre, il est intéressant de caractériser le substrat sur lequel il se fait. La figure III-3 présente une image

MEB du substrat en titane qui montre une surface relativement régulière qui fait apparaître les raies de polissage.

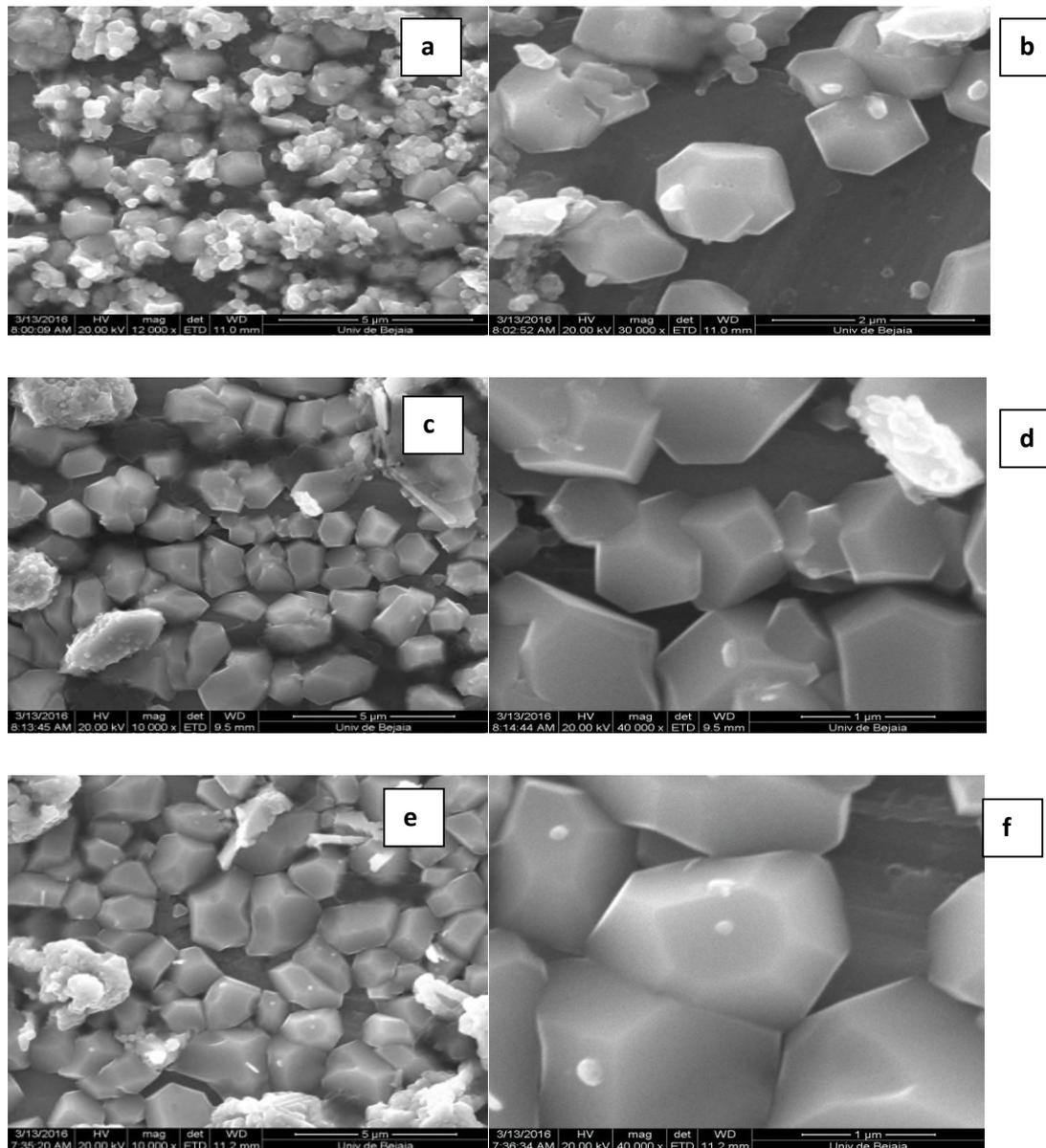
Les clichés de MEB des monocouches d'oxyde de cuivre déposées à partir d'une solution de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  0.01M et de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0.2M pour différents temps d'électrodéposition à une température de  $55^\circ\text{C}$  sont présentés sur la figure III-4. Les dépôts obtenus à un temps de 5min (a et b) sont discontinus et ne recouvrent pas toute la surface de l'échantillon, on note la présence de nodules ou particules sphériques attachées sur la surface des cristaux cubiques. Cependant, les dépôts obtenus à 10 min (c et d) et 15 min (e et f) sont continus, homogènes, recouvrant toute la surface de l'échantillon et sont caractérisés par des gros cristaux de formes cubiques. Ceci est en accord avec les résultats des travaux de Wijesundera *et al*<sup>[19]</sup> qui ont montré que des films minces polycristallins de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec des grains cubiques peuvent être obtenus pour un potentiel appliqué environ de  $-200$  mV/ECS.

Tang et al ont aussi démontré qu'à une température de  $30^\circ\text{C}$  et un potentiel appliqué de  $-245$  mV/ECS et en variant le pH entre 3 et 8, des films de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , de  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$  et des films de Cu peuvent être déposés en nanocristallins sur des substrats en  $\text{TiO}_2$ <sup>[48]</sup>.

Néanmoins nous distinguons que la couche élaborée à 10 min est plus dense, plus uniforme et plus compacte. A cet effet, on peut dire que 10 min représente le temps optimum pour l'obtention d'un revêtement de meilleure qualité et donc sera pris pour le test électrocatalytique.



**Figure III-3 :** image MEB du substrat en titane.



**Figure III-4 :** Images MEB des dépôts élaborés à partir de solutions de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,2M et  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  0,01M à pH=6 durant 5 min (a et b), 10 min (c et d) et 15 min (e et f) à 55 °C et à  $E_d = -150$  mV/ECS.

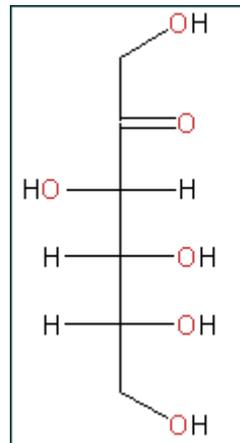
## III-2-Oxydation du fructose

### III-2-1- Etudes bibliographique

#### II-2-1-1- Structure et propriétés du fructose

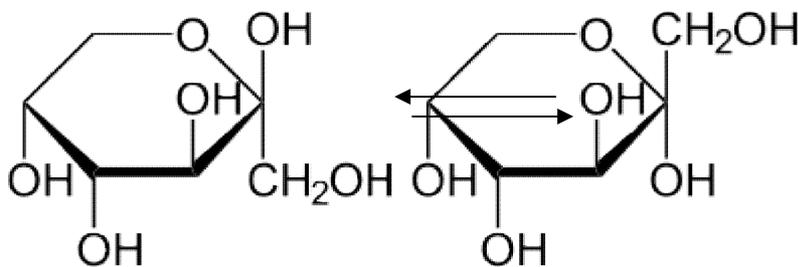
Le fructose appartient au groupe des glucides. Le fructose ou lévulose est un ose du groupe des cétooses, que l'on trouve en abondance dans les fruits et le miel. C'est un hexose à six atomes de carbone qui présente la même formule brute que ses isomères, en particulier le

glucose :  $C_6H_{12}O_6$ . Sa formule semi-développée est  $CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CO-CH_2OH$ .



D-fructose

Le fructose a tendance à se cycliser sous sa forme pyranose (cycle à 5 atomes de carbone et 1 oxygène) plutôt que sous sa forme furanose (cycle à 4 atomes de carbone et 1 atome d'oxygène).

 $\alpha$ -D-fructopyranose $\beta$ -D-fructopyranose

Il est le monomère de l'inuline et est attaché au fructose par une liaison osidique pour former le sucre de table (saccharose). On le trouve aussi dans d'autres osides comme le lactulose , l'erlose et le raffinose ainsi que le stachyose . Le fructose a un pouvoir sucrant supérieur au saccharose, de 20 à 40 % selon les conditions, ce qui explique que son utilisation était initialement préconisée dans les régimes.

### III-2-1-2-Etude bibliographique de l'oxydation électrochimique du fructose

Dans cette partie, nous effectuerons une petite revue bibliographique des différents matériaux d'électrodes utilisés pour oxyder le fructose. Depuis quelques années, l'électro oxydation des glucides est devenue un sujet de recherche auquel beaucoup de chercheurs consacrent leurs travaux.

Le fructose est largement distribué en fruits et nourritures des diabétiques [49]. La prise excessive de fructose est néfaste, donc un analyste d'intérêt pour l'industrie alimentaire et les diagnostics cliniques [50] est nécessaire. Le platine est le matériau d'électrode le plus étudié [49-51]. En effet, l'oxydation du fructose sur des électrodes de platine a lieu à très bas potentiels (i.e. Inférieur à 0,3 V /ENH). L'étude de l'oxydation du fructose sur une électrode d'or nanostructurée a également été réalisée. En effet, dans un article, Tominaga et col. [52] étudient le comportement voltammétrique et chronoampérométrique de nanoparticules d'or en milieu neutre et alcalin, en présence de fructose. Les auteurs précisent que l'allure des voltammogrammes obtenus avec ces nanoparticules est conforme à celui obtenu sur une électrode d'or massive. Dans une autre étude, S. M. Chen [53] a étudié l'électrooxydation de fructose sur un catalyseur à base de Ni(II). Cependant, la fabrication des anodes et les représentations détaillées d'analyse n'ont pas été étudiées.

Avec une grande variété de structures et de propriétés, les oxydes de cuivre ont de nombreuses applications intéressantes dans les batteries, en microélectronique, les piles solaires [1]. Dans la catalyse et la détection, les oxydes de cuivre, à notre connaissance, ne sont pas cités dans la littérature en outre pour la détection de glucides. A cet effet, l'objectif principal de notre étude est d'appliquer des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  réalisées sur le titane par chronoampérométrie vis-à-vis de l'oxydation du fructose.

### III-2-2-Etude de comportement électro catalytique de l'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}$ vis-à-vis de fructose

L'optimisation des différents paramètres sur la réalisation du meilleur dépôt de l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été réalisée dans une étude antérieure. Les résultats ont montré que le meilleur dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été obtenu pour un temps de 10 mn, à une température de 55 °C et à pH 6. Dans ce qui suit, nous étudierons l'influence de la concentration de NaOH sur la réponse électrocatalytique du fructose.

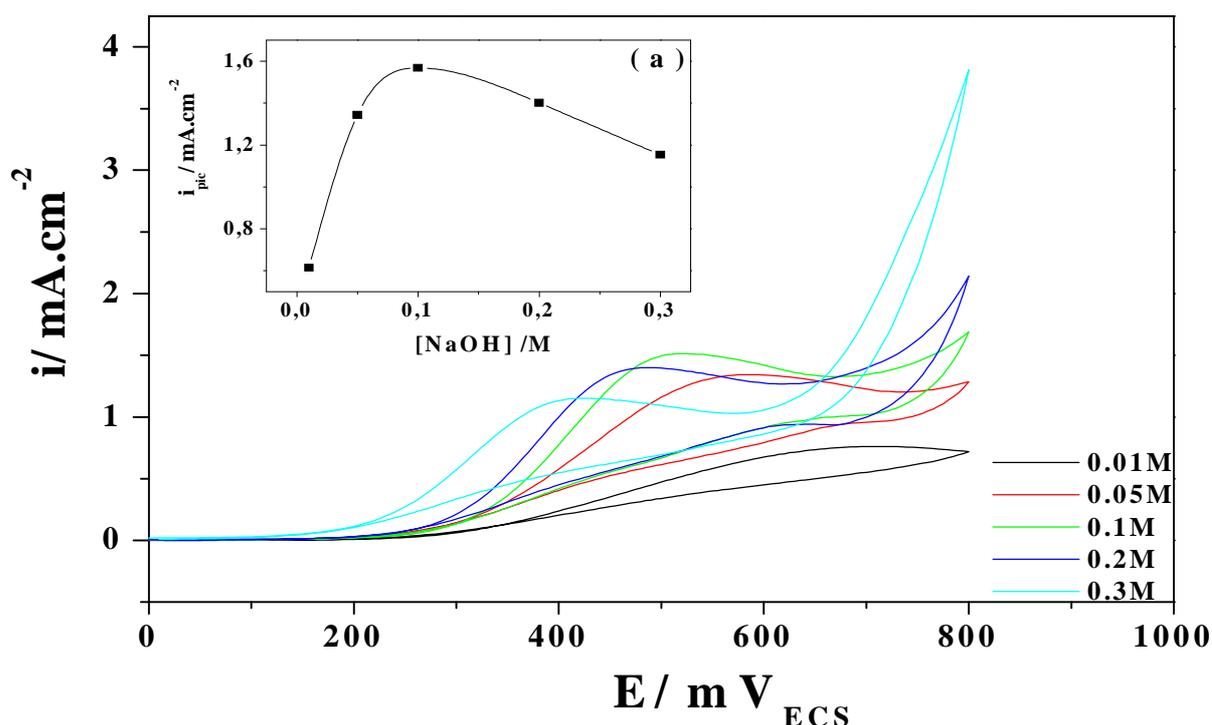
### III-2-2-1-Effet de la concentration de NaOH

D'après la littérature <sup>[54]</sup>, 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 électrocatalytique du glucose sur la surface du film Cu<sub>2</sub>O/Ti (figureIII-5).

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 <sup>[55, 56]</sup>.

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.

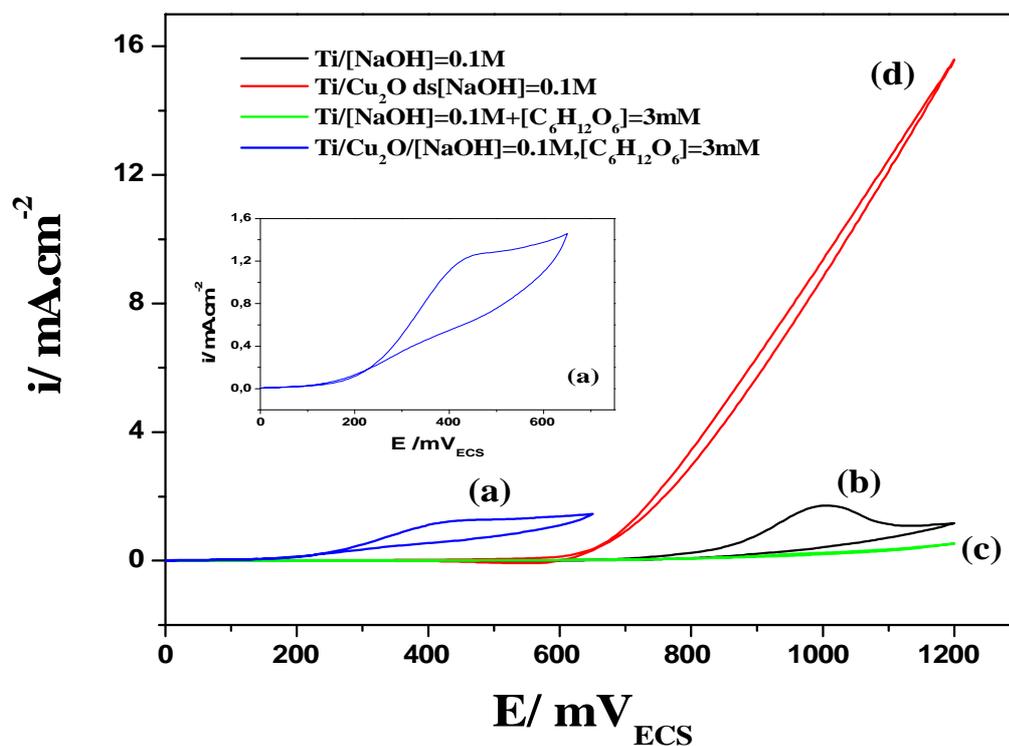


**Figure III-5 :** Voltampérgramme de l'oxydation de fructose à 3mM à différentes concentrations de NaOH sur Cu<sub>2</sub>O/Ti élaboré dans [CH<sub>3</sub>COONa]=0,2M, [(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu]=0,01M,  $t_{dépôts}$ =10min, T=55°C sur une électrode en titane.  $E_d$ =-150 mV/ECS (a) : Variation du courant du pic d'oxydation du fructose en fonction de la concentration de NaOH.

### III-2-2-2-Etude de comportement électrocatalytique de l'électrode Cu<sub>2</sub>O/Ti vis-à-vis du fructose

Le comportement électrocatalytique du film Cu<sub>2</sub>O/Ti déposée par mode chronoampérometrique, dans les conditions fixées  $E_{\text{dépôt}}=-150 \text{ mV/ECS}$ ,  $T=55^\circ\text{C}$ ,  $t=10\text{min}$ , a été testé vis-à-vis de l'oxydation de fructose à 3mM préparé dans une solution de NaOH à 0,1M avec une vitesse de balayage de 500 mV/min.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-6



**Figure III-6:** Voltampéramme de l'oxydation du fructose à 3mM sur l'oxyde cuivreux élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0,2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]=0,01\text{M}$ ,  $t_{\text{dépôt}}=10\text{min}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $T=55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d=-150\text{mV/ ECS}$ .

La courbe (a) représente le comportement de film de Cu<sub>2</sub>O dans la solution de NaOH 0,1M en présence du fructose à 3mM. On observe un large pic d'oxydation à un potentiel

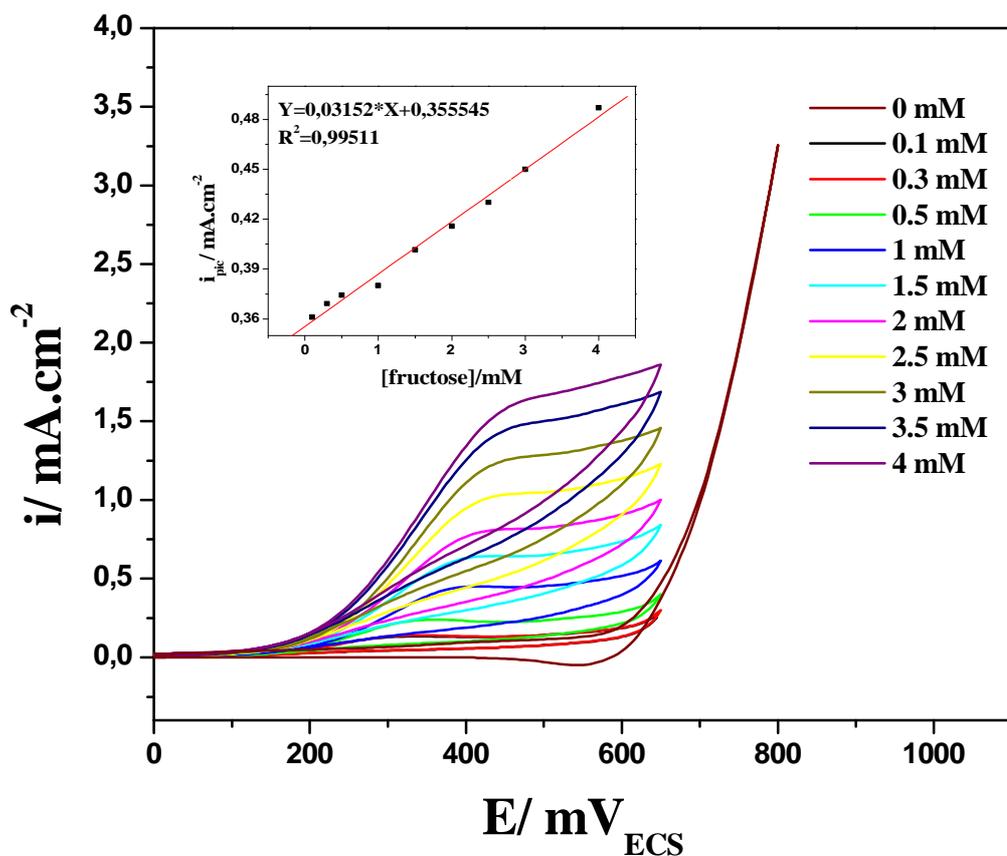
d'environ de 450 mV/ECS, En effet, le courant d'oxydation commence à augmenter rapidement à partir de potentiel de 300mV/ECS et atteint son maximum au potentiel de 450mV/ECS. La courbe (b) (l'électrode de titane dans la solution de NaOH 0,1M), on observe un pic à un potentiel de 1000mV/ECS qui correspond à l'oxydation de l'électrode de titane dans le milieu basique.

La courbe (d) représente le résultat du comportement de l'électrode de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  dans une solution de NaOH 0,1M en absence du fructose. On remarque que la courbe ne présente aucun pic et qu'il y a augmentation du courant d'oxydation à partir d'un potentiel d'environ de 650 mV/ECS.

On remarque aussi sur la courbe (c) en absence de l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  le comportement de titane dans 3 mM de fructose n'excite aucun pic. Cependant, l'activité électrocatalytique de l'électrode de  $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$  est confirmée.

### III-2-2-3-Effet de la concentration de fructose

L'effet de la concentration de fructose sur les réponses voltampérométrique des films  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  a été étudié. Les résultats obtenus montrent des pics d'oxydation de fructose à la surface du film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  est proportionnel à sa concentration (figure III-7).



**Figure III-7 :** Voltampérgramme de l'oxydation de fructose à différentes concentration, sur le film Cu<sub>2</sub>O/Ti élaboré dans [CH<sub>3</sub>COONa]= à 0,2M, [CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu]=0,01M, pH=6,  $t_{dépôt}=10min$   $T=55^{\circ}C$  sur une électrode en titane  $E_d=-150mV/ECS$ , (a) : Variation du courant du pic d'oxydation en fonction de la concentration de fructose.

La courbe (a) montre que le courant catalytique varie linéairement avec la concentration de fructose dans l'intervalle allant de 0.1mM à 4 mM avec un coefficient de corrélation de 0.9951 et une limite de détection de 0 .1mM.

#### III-2-2-4- Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation du fructose

Nous avons suivi l'influence de la vitesse de balayage sur le courant de l'oxydation de fructose, comme montre la figure III-8 l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement positif du potentiel d'oxydation de fructose.

Le courant du pic d'oxydation (correspondant au potentiel de 450mV/ ECS), augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage suivant la droite  $i_p= 0,14788 v^{1/2} +$

0,8525 avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.99475$  (figure III-8- (a)). Cela suggère que la réaction est contrôlée par un transfert de masse.

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel (b) est évaluée en utilisant l'équation III.1ci –dessous valable pour des processus contrôlés par diffusion <sup>[57]</sup>. En effet, le tracé du courant d'oxydation de fructose croît linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III-8-(b)), ce qui suggère que la réaction est sous contrôle diffusionnel

$$E_p = b/2 \ln v_b + \text{constante III-1}$$

Où b : pente de Tafel.

$v_b$  : vitesse de balayage (mV/s).

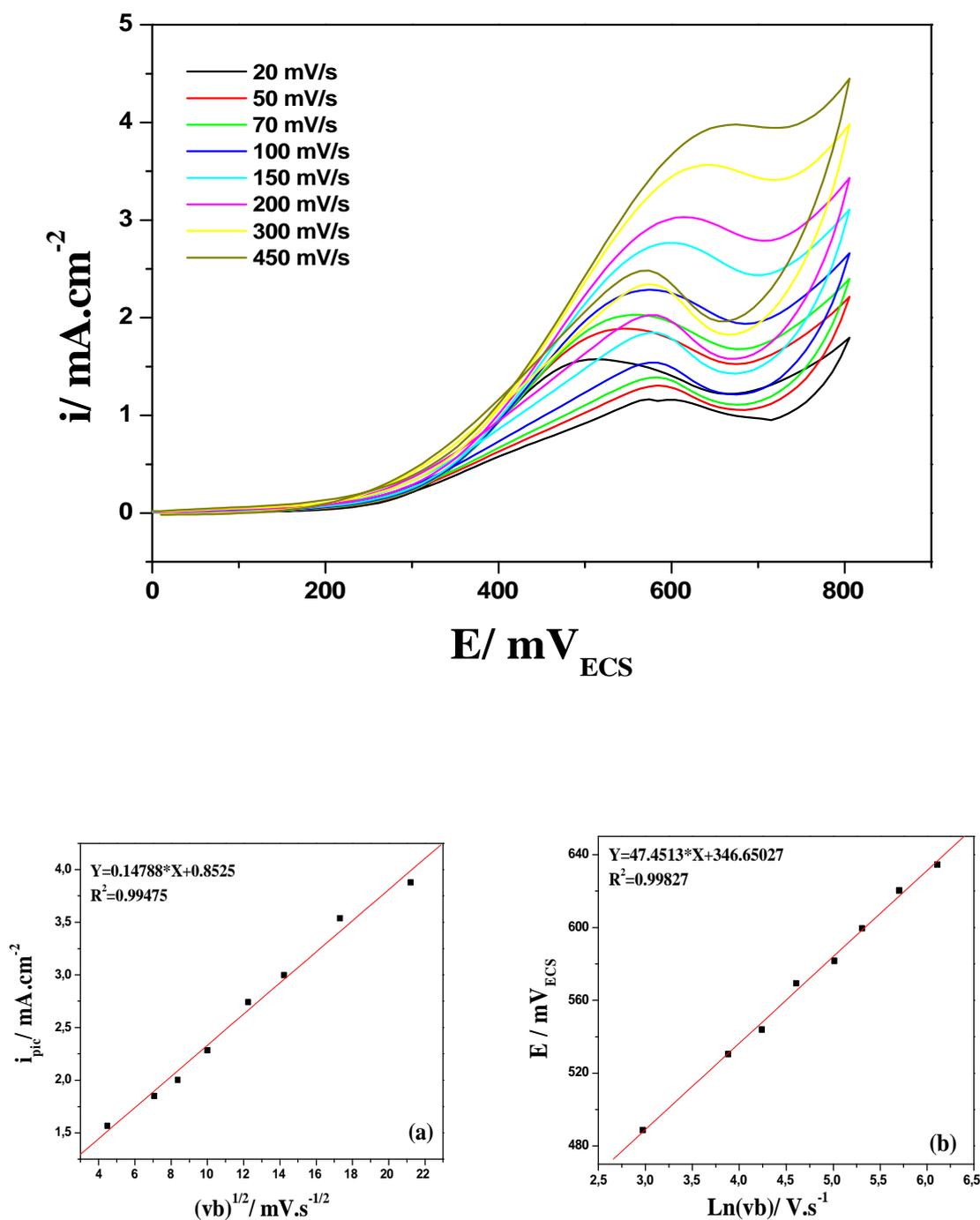
La courbe  $E_p = f(\ln v_b)$  (figure III-8-b) est une droite de la forme :

$$Y = 47,4513 \cdot X + 346,6502$$

$$b/2 = 47,4512 \text{ donc } b = 94,9026 \text{ Avec } b = 2,303 RT/\alpha nF$$

D'après la littérature, l'oxydation de fructose sur beaucoup de matériaux s'effectue avec un échange d'un électron <sup>[45]</sup>. En supposant que  $n = 1$ , la valeur du coefficient de transfert de charge  $\alpha$  est égale à 0,68.

L'ordre de grandeur de coefficient de transfert est dans la gamme admise dans la littérature <sup>[45,58]</sup>.



**Figure III-8 :** Voltampérogramme de l'oxydation de fructose sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}]=0,2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]=0,01\text{M}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $t_{\text{dépot}}=10\text{min}$ ,  $T=55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d=-150\text{mV}/\text{ECS}$  à différentes vitesses de balayage.

(a) : variation du courant du pic en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage,

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

**III-2-2-5- Détection Chronoampérométrie du fructose**

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 -9 l'évolution du courant en fonction du temps à une tension imposée de 450 mV /ECS(correspondant au potentiel d'oxydation du fructose).

L'allure des courbes montre à des temps courts une chute brutale du courant qui peut être accompagnée par l'absorption de fructose à l'interface. Après cette chute, le courant enregistre des paliers correspond à l'oxydation de fructose.

On remarque aussi une augmentation des paliers d'oxydation avec la concentration de fructose. 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 <sup>[59]</sup>

$$i(t)=n \cdot f \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot t^{-1/2}$$

$i(t)$  : densité de courant (A/cm<sup>2</sup>).

$n$  : nombre d'électrons d'échange.

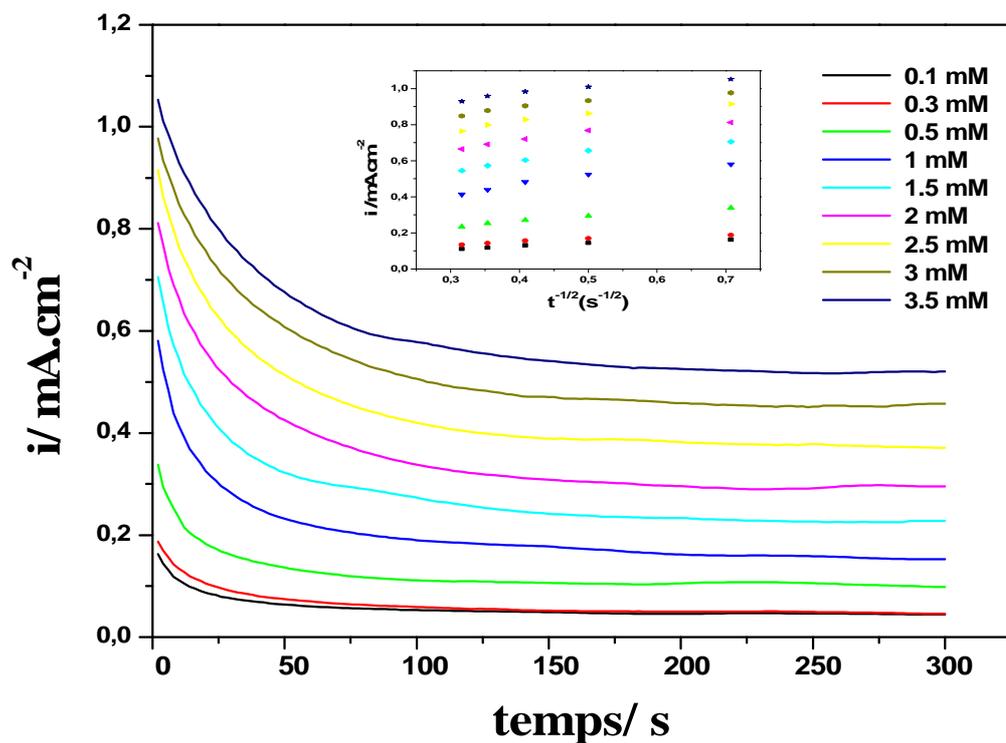
$D$  : constante de diffusion (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

$C$  : concentration (mol/cm<sup>3</sup>).

$F$  : constante de Faraday (C .mol<sup>-1</sup>).

$t$  : temps (s).

À partir de cette équation, pour une concentration de 3mM de fructose le coefficient de diffusion  $D= 4,878 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figure III-9 :** Chronoampérogramme de l'oxydation de fructose à différentes concentration, sur le film Cu<sub>2</sub>O/Ti élaboré dans [CH<sub>3</sub>COONa]=0,2, [(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu]=0,01M, pH=6,  $t_{\text{dépôt}}=10\text{min}$   $T=55^{\circ}\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d=-150\text{ mV/ECS}$ .

(a) : courbe de Cottrell d'oxydation de fructose à différentes concentrations.

### III-3-Oxydation des sulfites

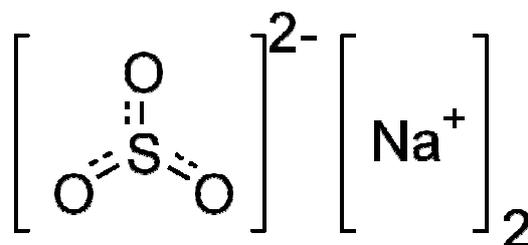
#### III-3-1-Etudes bibliographique

##### III-3-1-1- structure et propriétés des sulfites

Les sulfites sont les sels de l'acide sulfureux  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . La formule des anions sulfites est  $\text{SO}_3^{2-}$ . Les sulfites ont des propriétés antioxydants et antibactériennes. Ils sont utilisés par l'homme comme conservateurs, ajoutés dans certains aliments pour leurs propriétés antioxydantes, et dans certains médicaments pour leurs propriétés antiseptiques <sup>[60]</sup>.

Certaines personnes peuvent développer une réaction inflammatoire lorsqu'elles consomment une certaine quantité de sulfites, généralement dans la demi-heure après l'ingestion. Ces réactions sont caractérisées par des éternuements, des démangeaisons...

D'autre part, une trop forte dose d'ions sulfite  $\text{SO}_3^{2-}$  occasionne des céphalées aussi longues que douloureuses. De plus, il faut prendre en compte le fait qu'il existe une dose mortelle d'autant plus difficile à déceler que les sulfites sont contenus dans de nombreux aliments. Les sulfites émis par les industries chimiques telles que les fabriques de papier et les raffineries jouent un rôle important dans la pollution de l'air et mènent à la production des pluies acides ainsi que l'acidification des sols, lacs et causes des dommages sur les cultures, bâtiments ainsi que la vie aquatique (diminution du taux d'oxygène) <sup>[61]</sup>.



*Figure III-10 : Structure chimique des sulfites.*

Les propriétés physiques des sulfites sont regroupées dans le tableau III-1 :

**Tableau III-1** : Caractéristiques des sulfites<sup>[62]</sup>.

Nom IUPAC	sulfite de sodium
Masse molaire	126,06 g/mol
Aspect	cristaux blancs ou poudres
Point de fusion	600 °C
Solubilité dans l'eau	Forte

### III-3-1-2–Etude bibliographique de l'oxydation électrochimique des sulfites

De nombreux matériaux d'électrodes ont été envisagés depuis près d'un siècle tel que les métaux précieux ou de transition, matériaux carbonés bruts ou imprégnés de substances métalliques pour l'oxydation électrochimique des sulfites.

Un important travail entrepris par LU et AMMON<sup>[63]</sup> sur un grand nombre des métaux comme Pd ; Pt ; Au ; Ru ; Re ; Ir ; Rh et aussi sur du graphite ont aidé à quantifier les paramètres cinétiques. Dans le cas de l'oxydation de SO<sub>2</sub> en milieu acide sulfurique à 25°C sur une électrode en platine, ils ont trouvé une pente de TAFEL de 67 mV/décade ( $\alpha = 0,88$ ).

Parmi tous les métaux étudiés, ils ont identifié le palladium comme le métal possédant les caractéristiques les plus intéressantes pour l'oxydation de SO<sub>2</sub> en acide sulfurique.

Les matériaux carbonés ont trouvé une grande application comme matière première dans le domaine de l'électrochimie à cause de leur relative activité électrocatalytique, leur sélectivité dans quelques réactions électrochimiques<sup>[63]</sup>.

HUNGER et col<sup>[64]</sup>, ont examiné la faisabilité de l'oxydation préparatoire des ions bisulfite et sulfite en sulfate à la surface d'une électrode de graphite.

La réaction de l'oxydation électrocatalytique des sulfites sur graphite a été étudiée de manière extensive afin de développer des anodes très actives sur la base de catalyseurs peu coûteux, pour l'utilisation dans des milieux très acides<sup>[65]</sup>. Beaucoup d'autres travaux ont été réalisés, on peut citer :

Electrode de pâte de nanotubes de Carbone modifiée avec du Férocène<sup>[61]</sup>.

Electrode de carbone vitreux modifiée avec un film de polymère de Fe-tetra-4 aminophnylporphyrine<sup>[66]</sup>.

Electrode de pâte de carbone graphite modifié avec du cobalt hexacyanoferrate<sup>[67]</sup>.

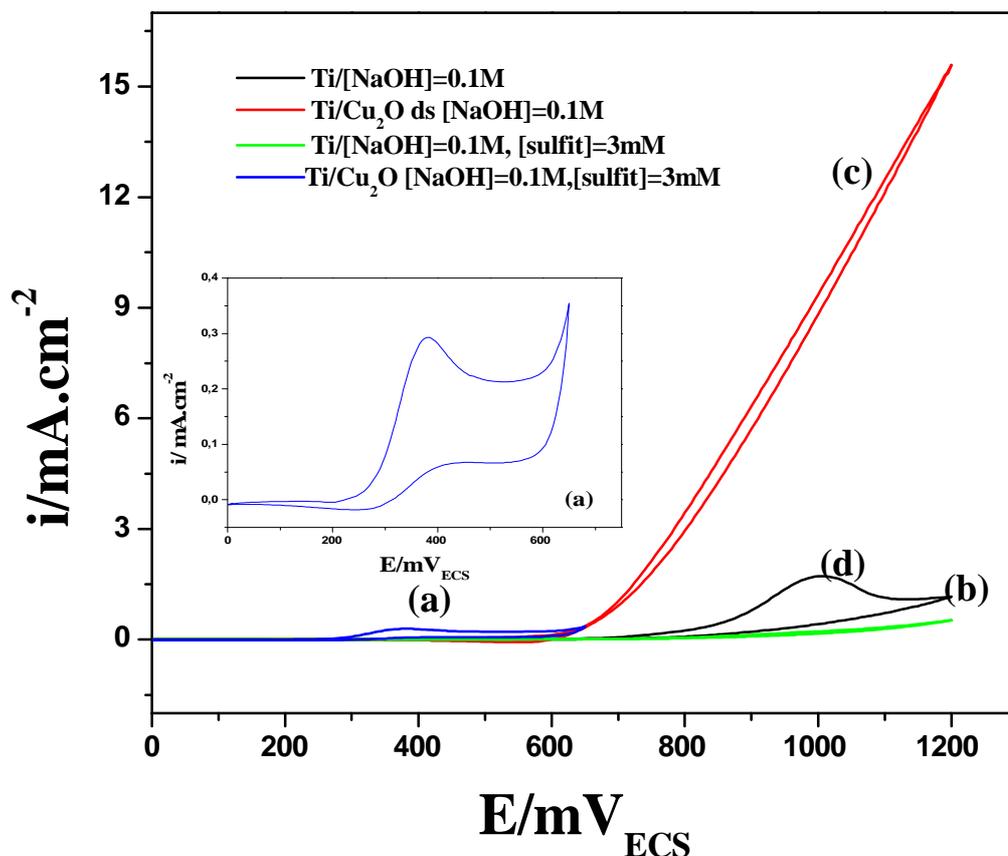
Notre étude se borne essentiellement à l'oxyde cuivreux, matériaux que nous avons préparé expérimentalement au laboratoire.

### III-3-2-Étude du comportement électrocatalytique de l'électrode de titane recouverte de l'oxyde cuivreux vis-à-vis de l'oxydation des ions sulfites

La réaction d'oxydation des sulfites a été testée sur différentes électrodes dans le milieu NaOH à 0,1M avec une vitesse de balayage  $v = 500$  mV/min, la concentration en sulfites est de 3mM et la surface mise en contact des électrodes est  $S = 4$  cm<sup>2</sup>. La variation de la densité du courant d'oxydation en fonction du potentiel des électrodes de travail est représentée sur la figure III-11.

Les résultats montrent que l'électrode de Ti/Cu<sub>2</sub>O présente une bonne activité électrocatalytique envers l'oxydation des sulfites, le pic d'oxydation est observé aux alentours de 400 mV/ECS avec une densité de courant de 0.282 mA/cm<sup>2</sup> (figure III-11-(a)), comparativement à celle de Ti seule qui présente pic (Figure III-11-(b)).

Afin de s'assurer que la réponse de l'électrode Ti/Cu<sub>2</sub>O correspond à l'oxydation des sulfites, un test a été effectué en absence des sulfites c'est à dire dans le milieu NaOH seul (Figure III-11-(c)). On remarque que l'électrode n'enregistre aucun pic.



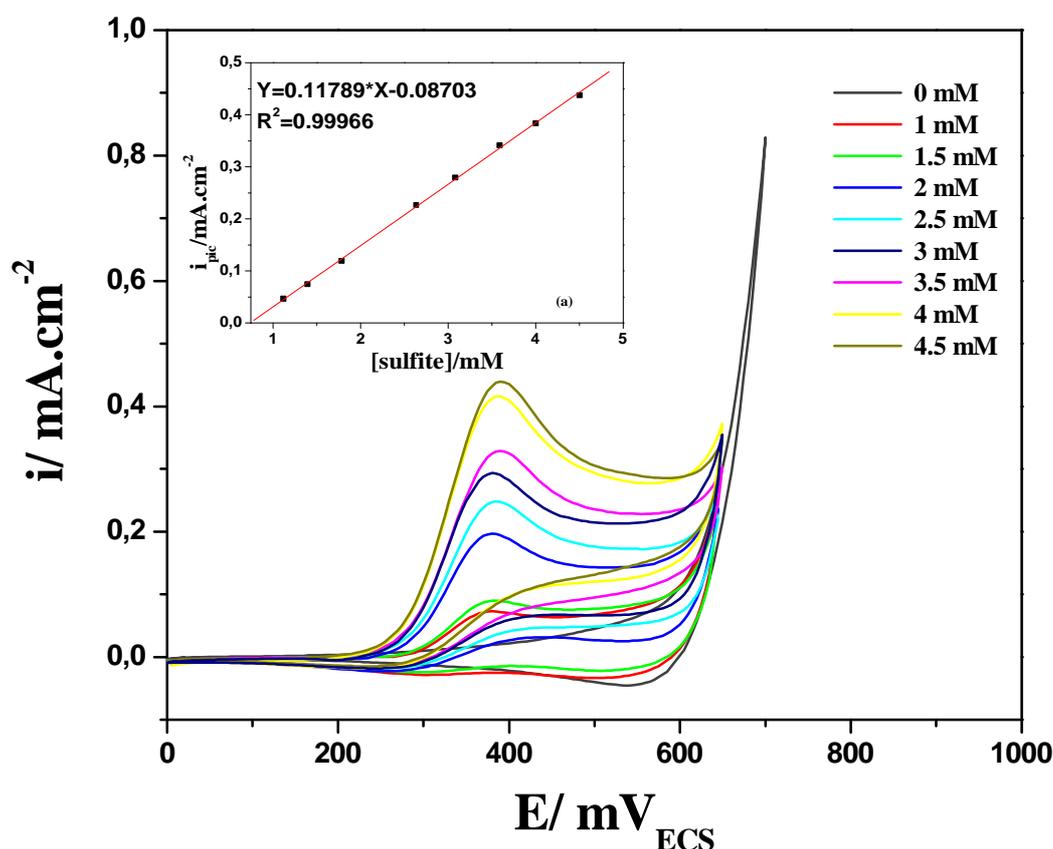
**Figure III-11 :** Voltampérométrie de l'oxydation des sulfites à 3 mM sur l'oxyde cuivreux élaboré dans  $[CH_3COONa]=0.2M$ ,  $[(CH_3COO)_2Cu]=0.01M$ ,  $t_{depot}=10min$ ,  $pH=6$ ,  $T=55^\circ C$  sur une électrode en titane  $E_d=-150mV/ECS$ .

### III-3-3-effet de la concentration des sulfites

L'effet de la variation de la concentration des sulfites sur les couches voltampérométrique est montré sur la Figure.III-12 Nous remarquons que le courant des pics de l'oxydation des sulfites augmente proportionnellement à sa concentration de  $1.10^{-3}M$  à  $4.10^{-3}M$ .

Pour démontrer cette proportionnalité, nous avons tracé la variation des courants des pics d'oxydation des sulfites 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 0.99966 et une pente de 0.11789 voir Figure.III-12

Enfin, nous pouvons conclure que l'électrode modifiée  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  peut être utilisée pour la détection des sulfites.



**Figure III-12 :** Voltampérométrie de l'oxydation des sulfites à différentes concentrations, sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0.01\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $t_{\text{depoi}} = 10\text{min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d = -150\text{mV}/\text{ECS}$ .

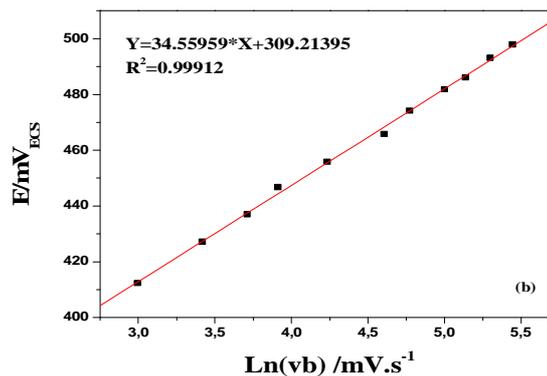
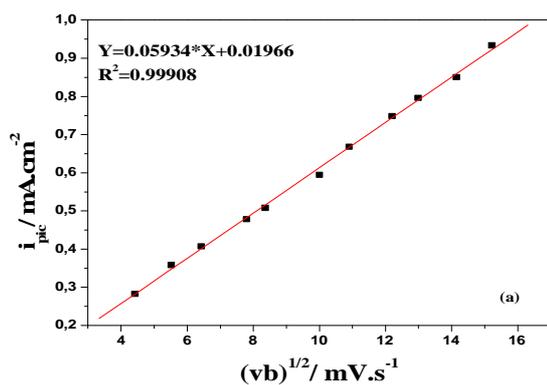
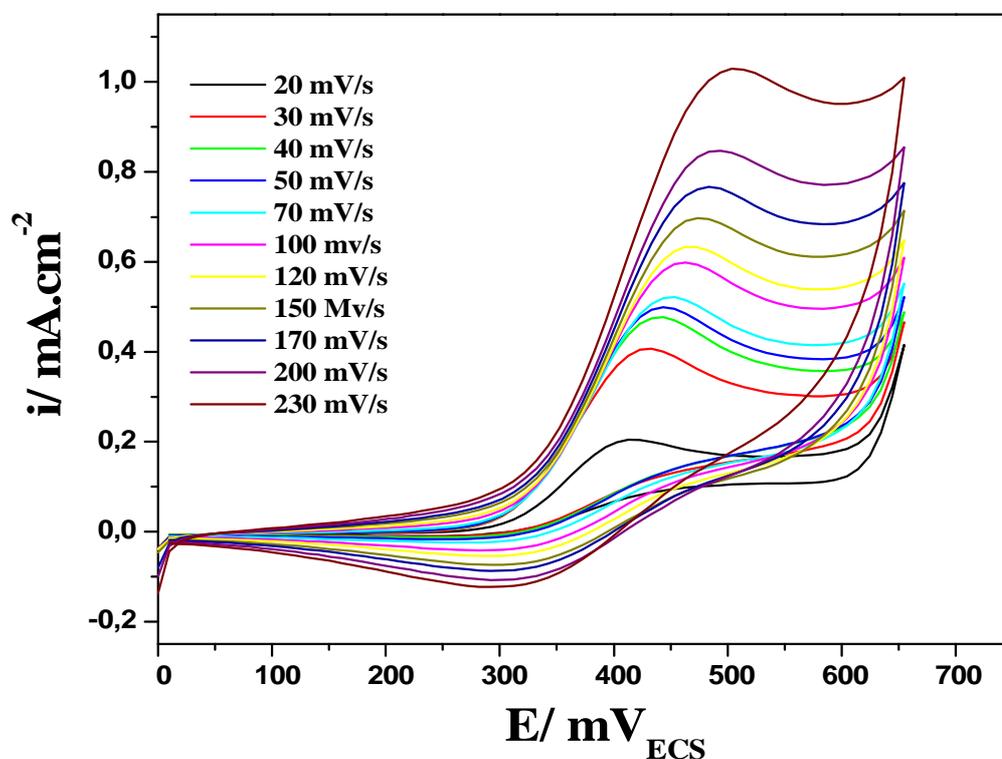
(a) : Variation du courant du pic d'oxydation en fonction de concentration des sulfites.

### III-3-4-Etude cinétique de l'activité électrocatalytique de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ vis-à-vis de l'oxydation des sulfites

#### III-3-4-1-Influence de la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique de l'électrode  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  vis-à-vis de l'oxydation des sulfites a été étudié. Comme le montre la figure III-

13) l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement positif du potentiel d'oxydation des sulfites.



**figure III-13** : Voltampérgramme de l'oxydation des sulfites, sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CHCOO})_2\text{Cu}] = 0.01\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $t_{\text{dépôt}} = 10\text{min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d = -150\text{mV}/\text{ECS}$  à différentes vitesses de balayage.

La densité de courant d'oxydation des sulfites augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III-13-(a)) suivant la droite  $i_{pic} = 0.05934 v^{1/2} + 0.01966$  avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.99908$ . Cela suggère que la réaction est contrôlée par un transfert de masse.

Afin de déterminer les propriétés de l'étape limitante de cette réaction, la pente de Tafel «b» est évaluée en utilisant l'équation III-1 valable pour des processus totalement irréversibles contrôlés par diffusion.

$$E_p = b/2 \ln v_b + \text{constante III-1}$$

Où  $b$  : pente de Tafel

$v_b$  : vitesse de balayage (mV/s).

D'après le tracé  $E_p = f(\ln(v_b))$  (figure III-13-(b)) on obtient une droite de la forme

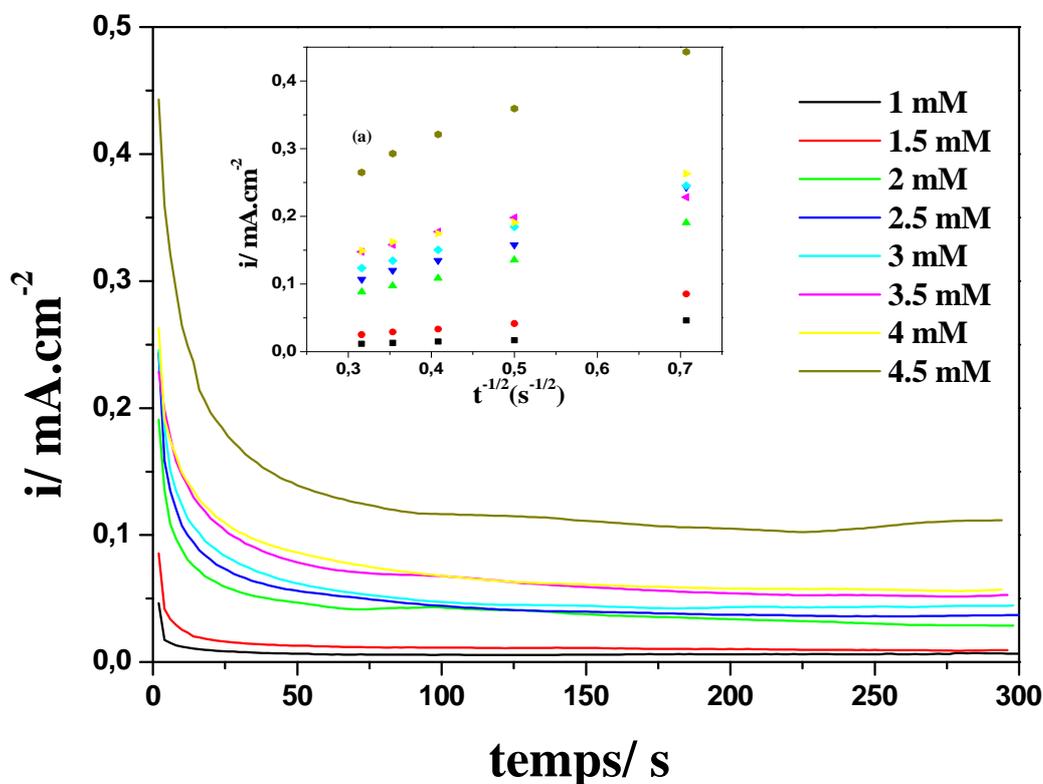
$$E_p = 34.55959 \log v + 309.21395 \text{ avec un coefficient de corrélation } R^2 = 0,99912.$$

Il est connu que la cinétique d'oxydation des sulfites sur beaucoup de matériaux s'effectue avec un échange de deux électrons ; En supposant que  $n_a = 2$ , la valeur du coefficient de transfert de charge ( $\alpha$ ) est égale à 0.47. L'ordre de grandeur du coefficient de transfert de charge est dans la gamme des valeurs [0,25 ; 0,75] admise dans la littérature.

### III-3-4-2-Détection chronoampérométrique des sulfites

La chronoampérométrie comme les autres méthodes électrochimiques est employée pour l'investigation du processus electrocatalytique sur les électrodes modifiées. Nous observons sur la Figure III-14-(a) l'évolution du courant en fonction du temps à une tension imposée de 400 mV/ECS (correspondante au potentiel d'oxydation optimal des sulfites sur notre électrode modifiée  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$ ). La chute du courant caractéristique obtenu à des temps courts, est due à la charge de la double couche qui peut être accompagnée par l'adsorption des sulfites à l'interface. Après cette chute, le courant enregistre des paliers correspondants à l'oxydation de l'espèce à la surface de l'électrode. On remarque aussi une augmentation du courant des paliers d'oxydation avec la concentration en sulfites.

On vérifie que pour les portions décroissantes (pour  $[\text{SO}_3^{2-}] = 1 \text{ à } 4.5 \text{ mM}$ ) la variation du courant  $i = f(t^{-1/2})$  est linéaire (Figure-III-14-(a)).



**Figure III-14 :** Chronoampérogramme de l'oxydation des sulfites à différentes concentrations, sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0.01\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $t_{\text{depo}} = 10\text{min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d = -150\text{mV}/\text{ECS}$ . (a) : Courbe de COTTRELL d'oxydation des sulfites à différentes concentrations.

Pour un système sous contrôle diffusiel, le courant correspondant à la réaction électrochimique (sous un contrôle de diffusion pure) est décrit par la loi de Cottrell (équation III-2).

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

$i(t)$  : 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).

Pour  $n_{\alpha}=2$

Pour C = 2mM  $\rightarrow D = 1.47. 10^{-6} \text{cm}^2 .\text{s}^{-1}$

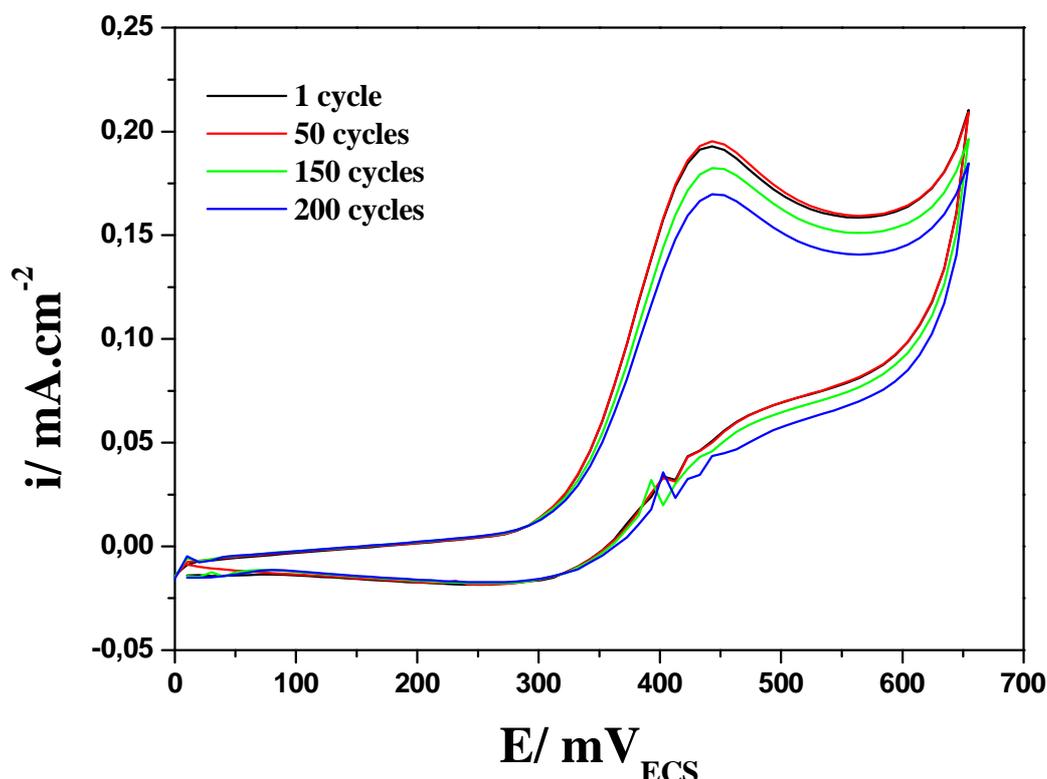
Pour C = 3mM  $\rightarrow D = 0.93. 10^{-6} \text{cm}^2 .\text{s}^{-1}$

Pour C = 4mM  $\rightarrow D = 0.42. 10^{-6} \text{cm}^2 .\text{s}^{-1}$

$D_{\text{Moy}} = 0.94 .10^{-6} \text{cm}^2 .\text{s}^{-1}$

### **III-3-5 : Reproductibilité et la stabilité de la réponse électrocatalytique des sulfites sur l'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$**

La reproductibilité et la stabilité de réponse des sulfites sur l'électrode  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont été testées en mesurant le courant durant plusieurs cycles, les résultats obtenus sont représenté sur la figure III-15 :



**Figure III-15 :** Voltampérgramme cyclique de l'oxydation des sulfites sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  élaboré dans  $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.2\text{M}$ ,  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}] = 0.01\text{M}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $t_{\text{depo}} = 10\text{min}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$  sur une électrode en titane  $E_d = -150\text{mV}/\text{ECS}$  pendant 200 cycles.

La figure III-15 montre la réponse électrocatalytique de l'électrode de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans une solution de sulfite à 3 mM avec une vitesse de balayage de 50 mV, dans la gamme de potentiel de 0 à 650 mV/ECS. Nous avons effectué 200 cycles pour déterminer la reproductibilité des résultats électrocatalytique et la stabilité du nanocomposites de l'électrode modifiée Ti/ $\text{Cu}_2\text{O}$ .

On remarque que les courants de pic d'oxydation restent constants après 50 cycles puis une légère diminution est observée après 100 cycles. Néanmoins, la diminution du courant n'est que de 10 % après 200 cycles.

Le tableau ci-dessous résume les différents résultats obtenus en termes de courant de pic d'oxydation et de potentiel de pic d'oxydation :

**Tableau III-2** : le courant et de potentiel de pic d'oxydation.

	1 <sup>er</sup> cycle	50 cycles	100 cycles	200 cycles
$i_{pic}(mA/cm^2)$	0.19	0.19	0.18	0.17
$E_{pic}$ (mV/ECS)	442	442	442	442

Nous pouvons mentionner que l'électrode de  $Cu_2O/Ti$  a montré une bonne stabilité à long terme, Ceci peut être attribué à la stabilité de l'oxyde cuivreux  $Cu_2O$  sur la surface de l'électrode de titane.

On peut conclure, que l'électrode  $Cu_2O/Ti$  peut être utilisée pour des mesures répétées dans la détermination analytique des sulfites.

## Conclusion générale

---

L'objet de cette étude était dans un premier temps de préparer des couches minces d'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  par voie électrochimique sur un substrat en titane. Le second objectif était d'étudier les performances catalytiques de ces nanomatériaux vis-à-vis de l'oxydation du fructose et des ions sulfites.

La réalisation du travail expérimental a nécessité l'emploi de différentes techniques, telles que les méthodes électrochimiques stationnaires (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie) pour suivre la cinétique de la réaction et caractériser l'interface électrode/solution.

Les résultats ont montré que la meilleure réponse électrocatalytique est obtenue sur le dépôt de  $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$  élaboré selon les paramètres expérimentaux suivants :

- Un temps de dépôt = 10 min
- Une température de système de  $55^\circ\text{C}$
- Une concentration de 0,1 M de NaOH

Les résultats expérimentaux ont de même montré que l'électrode  $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$  présente une bonne activité électrocatalytique sur l'oxydation de fructose et des ions sulfites. Le pic d'oxydation de fructose sur le film  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  est situé aux environs de 450 mV/ECS, et le pic d'oxydation des sulfites est aux environs de 400 mV/ECS.

L'étude de la cinétique d'oxydation du fructose sur l'électrode  $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$  a montré que la tension des pics d'oxydation du fructose 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 ( $D$ ) égale à  $4,878 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et un coefficient de transfert de charge ( $\alpha$ ) pour les processus irréversibles sous contrôle diffusionnel égale à 0,68.

Dans le cas de l'oxydation des sulfites sur l'électrode  $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$ , la cinétique de la réaction suit aussi un régime diffusionnel avec un coefficient de diffusion  $D = 0,94 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  estimé par la méthode Cottrell et un coefficient de transfert de charge égale à 0,47.

## Conclusion générale

---

Le courant des pics d'oxydation du fructose et des sulfites varie linéairement avec la concentration de ces deux espèces sur une large gamme de concentration et avec un bon coefficient de corrélation.

Nous pouvons mentionner aussi que l'électrode de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  a montré une bonne stabilité à long terme. Ceci peut être attribué à la stabilité de l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur la surface de l'électrode de titane.

Finalement, l'oxyde cuivreux semble être un meilleur catalyseur dans les réactions d'oxydation de fructose et de l'ion sulfite.

## ***Référence bibliographique***

- [1] Yong Qian, Fucheng Ye, Jianping Xu, Zhang-Gao Le, *J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012)10063 - 10073
- [2] T. Brouri, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011
- [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 (1991) 2820-2827. [6]Y.S. Gong, C. Lee, C.K. Yang. *J. Appl. Phys.* 77 10 (1995) 5422-5425.
- [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.Hasida,Y.Takita.*J.Electrochem.Soc.*138 (1991) 173-176
- [9] H.E.Swanson, R.K.Fuyat,*Natl.Bur.Stand. (US)*, 5 392 (1953) 23.
- [10]D.D. Arhin, Thèse de doctorat, Université de Trento, Italie, 2006.
- [11]M.F. Al-Kuhaili, *Vacuum*, Volume 82, Issue 6, 19 February 2008, Pages 623–629
- [12]V. Figueiredoa, E. Elangovana, G. Gonçavesa, P. Barquinhaa, L. Pereiraa, N. Francob, E. Alvesb, R. Martinsa and E. Fortunato, *Applied Surface Science* Volume 254, Issue 13, 30April 2008, Pages 3949–3954
- [13] M. Kaur, K.P. Muthe, S.K. Despande, S. Choudhury, J.B. Singh, N.Verma, S.K. Gupta,J.V. Yakhmi, *Journal of Crystal Growth* Volume 289, Issue 2, 1 April 2006, Pages 670–675
- [14]L. Zhang, J. Li, Z. Chen, Y.Tang, Y. Yu, *Applied Catalysis A : General* Volume 299, 17January 2006, Pages 292–297
- [15]S. Ghosh, D.K Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, W. Assmann, *Vacuum* Volume 57, Issue 4, June 2000, Pages 377–385
- [16]X.M. Liu and Y.C. Zhou, *Applied Physics A : Materials Science & Processing* Volume 81, Number 4 (2005), 685-689
- [17]A. Mittiga, E. Salza, F.Sarto, M. Tucci, and R. Vasanthi, *Applied physics letters*, Vol. 88, 2006, 163502 (1-2).

- [18]M. Tapiero, J. P. Zielinger, C. Noguét, *Physica status solidi (a)*, Vol.12, **1972**, 517-520.
- [19]M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanake, J.N. Kendo, K. Domen, *Chem. Commun.* (1998) 357.
- [20]K.H. Yoon, W.J. Choi, D.H. Kang, *Thin Solid Films* 372 (2000) 250.
- [21]T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, G. Ravi, J.P. Chu, P.J. Sebastian, *Surf. Coat. Technol.* 168 (2003) 111.
- [22]P.A. Paredes, J. Parellada, V.M. Fernández, I. Katakis, E. Domínguez, *Biosens.Bioelectron.* 12 (1997) 1233.
- [23] M. Dirlwanger, P. Schneiter, E. Jequier, L. Tappy, *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.* 279 (2000) E907.
- [24] A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido. *Acta Materialia* 53 (2005) 5151-5159
- [25] L. Wang, Thèse de doctorat, Université de Texas Arlington, 2006.
- [26] K. Woo, D. Kim, J. Sub Kim, S. Lim and J. Moon, *Langmuir*, 2009, 25 (1), pp 429–433
- [27] F. Bayansal, S. Kahraman, G. Çankaya, H.A. Çetinkara, H.S. Güder, H.M. Çakmak, *Journal of Alloys and Compounds* Volume 509, Issue 5, 3 February 2011, Pages 2094–2098
- [28] S. Hariech, Thèse de magister, Université Constantine, 2009
- [29] L. Fouzia, Thèse de magister, Université de Constantine, 2009
- [30]J.Lachnitt, le titane et ses applications, Paris, 1964
- [31]Kamel Moussaoui, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2013.. Foudil, Thèse de magister, Université de M'sila, 2009
- [32]R. Foudil, Thèse de magister, Université de M'sila, 2009
- [33]A. J. Bard, L. R. Folkner, *Electrochimie principes, méthodes et applications*, Ed.Masson, Paris, 1983
- [34]M .Kaur, K.P.Muthe, S.K.Despande, S .Choudhury, J.B.Singh, N.Verna, S.K.Gupta, J.V.Yakhmi, *journal of Crystal Growth* 289, (2006),670-675.

- [35] N.Mimi, Mémoire de magister, Université de Bejaia, 2006.
- [36] Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages 17, Rue Hamelin ; 75016 PARIS.
- [37] H. Mayet. Etude de la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium par l'analyse des fluctuations de courant et de potentiel à l'abandon. Thèse Science et Génie des Matériaux. Grenoble : Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992, 172 p.
- [38] Gabriel B.L. SEM : A user's Manual for Materials Science, Ohio : American Society for Metals, 1992, 23 p.
- [39] Joseph Wang, Analytical electrochemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc ; 2006.
- [40] J. Bosson et J. Guitton, Manipulations d'électrochimie, MASSON ; 1972.
- [41] D.Samake, thèse de doctorat, Université de Bamako, 2009.
- [42] N.labjar, Université Mohammed- Agdal – Rabat, Maroc ,2010.
- [43] Khaniche brahim, thèse. Université de M'sila, (2009)
- [44] A.J.Bard, L.R.Faulkner, Electrochimie : Principes, Edit. Masson, (1983).
- [45] R.P .Wijesundera, M.Hidaka, K, Koga, M, Sakai, W.Siripala, 500(2006) ,241-246
- [46] J.chen, W.D.Chang, J.S.Ye, Electrochem .Commun 10 (2008) 1268
- [47] P.A. Paredes, J. Parellada, V.M. Fernández, I. Katakis, E. Domínguez, Biosens.Bioelectron. 12 (1997) 1233.
- [48] M. Dirlwanger, P. Schneiter, E. Jequier, L. Tappy, Am. J. Physiol. Endocrinol.Metab. 279 (2000) E907.
- [49] Y. Sun, H. Buck, T. E. Mallouk, *Anal. Chem.* 2001, 73, 1599. 1909.
- [50] K. B. Kokoh, J.-M. Léger, B. Beden, C. Lamy, *Electrochim. Acta* 1992, 37, 1333 1909.
- [51] M. Dirlwanger, P. Schneiter, E. Jequier, L. Tappy, Am. J. Physiol. Endocrinol.Metab. 279 (2000) E907
- [52] K. B. Kokoh, J.-M. Léger, B. Beden, C. Lamy, *Electrochim. Acta* 1992, 37, 1333.
- [53] M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, I. Taniguchi, *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 189.

- [54] M.Y. Elahi, M.F. Mousavi, S. Ghasemi, *Electrochim. Acta* 54 (2008) 490.
- [55] J. Yang, W.D. Zhang, S. Gunasekaran, *Biosens. Bioelectron.* 26(2010)279-284
- [56] J. ang, W.D. Zhang, *Electrochim. Acta* 56(2011)7510-7516
- [57] S. Cherevko, C.H, C.H, C.H; Chung, *talanta*80 (2010)13711377
- [58] M. Mazloun Ardakaoui, Z. Akrami, M. Kazemian, H. R. Zare, *J. Electroanal. Chem.* 31 (2006), 586]
- [70] M. Hosseini, M. Faraji, M. M. Moumeni. 519(2011)3457-3461].
- [60] H. Karimi-Maleh & A. A. Ensafi & H. Beitollahi & V. Nasiri & M. A. Khalilzadeh & Pourya Biparva, *Ionics* (2012) 18:687–694 DOI 10.1007/s11581-011-0654-z.
- [61] T. Khajvand, R. Ojani\* and J. B. Raouf, *Anal. Bioanal. Electrochem.* Vol. 6, No. 4, 2014, 501-514.
- [62] J. H. Vélez<sup>1,\*</sup>, J. P. Muen<sup>1</sup>, M. J. Aguirre<sup>1</sup>, G. Ramírez<sup>2</sup>, Francisco Herrera, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 3167 – 3177.
- [63] Lu et R. L. Ammon, " *J. Electrochem. Soc.*, 127(12), 2610 (1980).
- [64] F. Hine, M. Yasuda et M. Iwata, *J. Electrochem. Soc.*, 121(6), 749 (1974).
- [65] T. Hunger et F. Lapique, "Electrochemistry of the Oxidation of Sulfite and Bisulfite at Graphite Surface : An Overall Approach," *Electrochimica Acta*, (1991)
- [66] K. Wiesener, *Electrochim. Acta*, 18, 185 (1973).
- [67] H. HELI, I. ESKANDARI, N. SATTARAHMADY,, A.A. MOOSAVI-MOVAHEDI, *Electrochimica Acta* 77 (2012) 294– 301.