

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité : Génie chimique

**Élaboration par électrodéposition d'un
photocatalyseur à base de Cu_2O pour des
applications environnementales**

Présenté par :

HAMDANI Nora

MAZOUZ Naouel

Encadré par :

Mr AOUDJ. S

Année universitaire 2018/2019.



Remerciements

On remercie Allah tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour réaliser et accomplir à terme ce modeste travail.

À nos familles pour tout le soutien qu'elles nous ont apporté.

Nous exprimons nos remerciements et notre profonde gratitude à notre promoteur Monsieur Salahddine AOUJ Professeur de l'Université de blida pour avoir accepté de nous encadrer, et de nous diriger avec ses précieux conseils, ses critiques judicieuses.

On tient à remercier monsieur KHLIFA et Mme Bahlou Kenza pour leurs précieux conseils, leurs soutien set surtout leurs sympathies.

Nous adressons toute notre gratitude aux membres de jury, pour avoir accepté de consacrer un peu de leur précieux temps afin de juger ce travail.

Finalement, il nous est agréable d'adresser nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail





Dédicaces

À Dieu qui m'a donné la force, la santé et la volonté pour réaliser ce travail.

À mes chers parents qui m'ont toujours soutenue, je vous dis : vous avez été pour moi ma meilleure école et mon meilleur professeur, MERCI MAMAN, MERCI PAPA, pour toutes les valeurs que vous m'avez inculquées.

À mes sœurs qui sont très chères à mon cœur Imen et Sirine et mon frère Riad. À ma douce et adorable sœur Ibtissem.

À toute la famille MAZOUZ et DECOUCHE et SOUAMI grande et petite sans exception.

À mes chère amis Fairouz et Youcef que j'ai vécu avec eux des beaux moments au cours de mon cursus à l'université. Que dieu les protège.

À tous ceux qui m'ont aidé de proche ou de loin.

À mon binôme nora.





Dédicaces

Que ce travail témoigne de mes respects :

A mes parents : Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

A mes sœurs, à leurs maris, à leurs enfants et à mes frères. A la famille HAMDANI et SEMIANE, Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.

A mon fiancé Fayçal :

Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance envers lui.

A toutes mes amies : Rima, Chahrazed, Fairouz A toute la promotion master 2019 génie chimique.

A mon binôme : Nawel.



Liste des Abréviations

- A : Absorbance.
- C : Concentration à l'instant t.
- C₀ : Concentration initiale .
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- eV : électron volt .
- h⁺:Trous positifs.
- I : Longueur du chemin optique.
- I₀ : Intensité de la lumière monochromatique incidente
- L : litre.
- min : minute.
- mL : Millilitre.
- nm : Nanomètre.
- POA : Procédé d'Oxydation Avancée
- R· : Radical organique.
- RB : Rhodamine B.
- BM : Blue de méthylène
- T : Température (°C).
- t : Temps de dégradation exprimé en minute.
- UV- Vis : Ultraviolet- Visible.
- V : volt.
- V : Volume de la solution.
- ε : Coefficient d'absorption molaire.
- λ: Longueur d'onde de la radiation (nm).

Listes des figures

Figure 1.1: Bandes d'énergies pour les matériaux Isolant, Semi-conducteur et Conducteur	3
Figure 1.2: Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces	6
Figure 1.3: Illustration des différentes étapes du transfert de charge.	10
Figure 2.1: Principe de la photocatalyse.	17
Figure 2.2: Schéma explicatif du phénomène de photocatalyse.	17
Figure 2.3 : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O .	20
Figure 2.4 : Formation de la bande de valence et de la bande de conduction de Cu_2O .	22
Figure 3.1 : Polissage mécanique.	27
Figure 3.2 : Le substrat utilisé.	28
Figure 3.3 : Cellule électrochimique thermostatée	28
Figure 3.4 : Montage de dépôt électrochimique.	30
Figure 3.5 : Schéma de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle	30
Figure 3.6: La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.	30
Figure 3.7 : La courbe d'étalonnage de la rhodamine b.	33
Figure 4.1 : Diagramme de pourbaix du Cuivre	34
Figure 4.2: Courbe Chronoampérométrique $i = f(t)$ pour le dépôt de Cu_2O .	35
Figure 4.3: Processus de dégradation du colorant.	36
Figure 4.4 Effet de temps d'électrodéposition de Cu_2O	37
Figure 4.5 Effet de temps sur la dégradation le bleu de méthylène et la rhodamine b	37
Figure 4.6 : Effet de la concentration C_0 sur la dégradation du bleu de méthylène	38
Figure 4.7: Effet de la concentration C_0 sur la dégradation du la rhodamine b	39
Figure 4.8 : Effet de pH sur la dégradation du bleu de méthylène	40
Figure 4.9 : Effet de pH sur la dégradation du la rhodamine	41
Figure 4.10 : Effet de H_2O_2 sur la dégradation du bleu de méthylène	42
Figure 4.11: Effet de H_2O_2 sur la dégradation du la rhodamine	42
Figure 4.12 : Effet de rapport V/S sur la dégradation du bleu de méthylène	44
Figure 4.13: Effet de rapport V/S sur la dégradation du la rhodamine b	44
Figure 4.14: Effet de la lumière de solaire sur la dégradation du bleu de méthylène	46
Figure 4.15: Effet de la lumière de solaire sur la dégradation de la rhodamine b.	46
Figure 4.16 Effet de dégradation de polluant organique RB	48
Figure 4.17 Effet de dégradation de polluant organique BM	48

Liste des tableaux

Tableau 1. 1 : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements.....	11
Tableau 2. 1: Energies de la bande interdite de plusieurs photocatalyseurs.....	18
Tableau 2. 2 : Propriétés physiques Cu ₂ O	19
Tableau 2. 3:caractéristiques structurales du Cu ₂ O	20
Tableau 3. 1:Tableau des produits utilisé et leurs fournisseurs et pureté.	24
Tableau 3. 2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	25
Tableau 3. 3: caractéristiques physicochimiques de la rhodamine B.	25
Tableau 3. 4: Composition chimique du bain d'électrodéposition et conditions opératoires d'obtention un dépôt de Cu ₂ O.	26
Tableau 3. 5 : les valeurs d'étalonnage pour bleu de méthylène.	32
Tableau 3. 6 : les valeur détalonnages pour la rhodamine B	33
Tableau 4. 1: Rendements de dégradation du BM et RB par le procédé photocatalyse en fonction de la concentration initial C ₀ à (t = 180 min).....	39
Tableaux 4. 2 : Rendements de dégradation du MB et RB par le procédé photocatalyse en fonction du pH à (t = 180 min)	41
Tableaux 4. 3 : Rendements de dégradation du MB par le procédé photocatalyse en fonction du volume de H ₂ O ₂ ajouté à (t = 180 min)	43
Tableaux 4. 4 : Rendements de dégradation du BM et de RB par le procédé photocatalyse en fonction du volume d'après 2 heure d'irradiation.....	45
Tableaux 4. 5: Rendements de dégradation du BM et de RB en fonction de hν seul, hν+ H ₂ O ₂ , SC+ hν et Cu ₂ O+ hν+1mL H ₂ O ₂ d'après 3 heure d'irradiation de solaire.....	47

Sommaire

Introduction générale	1
Partie 1 : Synthèse bibliographique	
Chapitre 1 :Généralité sur les Semi-conducteurs et l'électrodéposition	
1.1Notions fondamentales	3
1.1.1 Introduction.....	3
1.1.2 Classification des semi-conducteurs.....	4
1.1.3 Différents types de dopage	5
1.2 Définition d'une couche mince.....	5
1.2.1 Techniques de dépôt des couches minces.....	6
1.3 L'électrodéposition des semi-conducteurs.....	8
1.3.1 Principe de la déposition électrochimique	8
1.3.2 Mécanismes d'électrodéposition	9
1.3.3 Influence des divers facteurs sur l'électrodéposition	11
1.3.4 Avantages de la technique l'électrodéposition	11
Chapitre 2 : pollution et dépollution	
2.1 Les sources de la pollution des eaux.....	13
2.1.1 Les eaux usées naturelles	13
2.1.2 Les eaux usées domestiques	13
2.1.3 Les eaux usées industrielles	13
2.1.4 Les eaux agricoles.....	14
2.2. Les type de pollutions des eaux	14
2.2.1La pollution microbiologique	14
2.2.2 La pollution physique	14
2.3 Les procédés de traitement	15
2.3.1 Procédés biologiques	15
2.3.2 Procédés physiques	15
2.3.3 Les procédés chimiques	15
2.3.4 Procédés photochimiques d'oxydation avancés	15
2.4 La Photocatalyse	16
2.4.1 Définition de la photocatalyse	16
2.4.2 Le principe de la photocatalyse	16
2.4.3 Les semi-conducteurs pour la photocatalyse :	18

2.4.4	Avantage de la photocatalyse	18
2.4.5	Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	19
2.5	Présentation des matériaux étudiés	19
2.5.1	Généralités sur le Cu ₂ O.....	19
2.5.1.1	Propriétés physiques Cu ₂ O	19
2.5.1.2	Structure cristalline	20
2.5.1.3	Magnétisme et conduction électrique	21
2.5.1.4	Propriétés électriques	21
2.5.1.5	Propriétés optoélectroniques	22
2.5.1.6	Application de l'oxyde de cuivre.....	22

Partie 2 : Matériels et Méthodes, Résultats et Discussions

Chapitre 1 : Matériels et méthodes

3.1	Matériels et produits utilisés	24
3.1.1	Produits chimiques.....	24
3.1.2	Matériel utilisés.....	24
3.1.3	Bain d'électrodéposition	26
3.1.4	Le substrat.....	26
3.2	Montage d'électrodéposition	28
3.2.1	Cellule électrochimique.....	28
3.2.2	Les électrodes	29
3.3	procédure d'électrodéposition de Cu ₂ O	31
3.4	Cellule de photocatalyse	31
3.5	Techniques d'analyses	31

Chapitre 2 : Résultats et discussions

4.1	L'électrodéposition de Cu ₂ O	34
4.2	Dégradation du bleu de méthylène et de rhodamine b sur Cu ₂ O.....	35
4.3	Essai de traitement par visible (lampe).....	36
4.3.1	Effet de temps pour d'électrodéposition de Cu ₂ O	36
4.3.2	Effet de temps :	37
4.3.3	Effet de la concentration initial C ₀ de polluant.....	38
4.3.4	Effet de pH initial	40
4.3.5	Effet de la quantité H ₂ O ₂	42

4.3.6 Effet de rapport V/S	43
4.4 Essai de traitement par solaire	44
4.5 Comparaison entre la lumière de solaire et la lumière de lampe:	48
Conclusion et perspective	50

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير المحفز الضوئي أكسيد النحاس الذي تم ترسيبه كهربائيا على ركيزة صلبة غير قابلة للصدأ للتطبيقات البيئية كعملية أكسدة متقدمة لتحفيز الضوئي الغير متجانس لمعالجة المياه الملوثة بالأصبغ. يمكن تحسين تدهور صبغة الميثيلين الأزرق ورودامين ب من خلال تغيير العوامل التجريبية المختلفة (pH، تركيز الصبغة الأولية، إضافة حجم H_2O_2).

الكلمات المفتاحية: ترسيب الكهربي، Cu_2O ، التحفيز الضوئي الغير المتجانس، رودامين ب، الميثيلين الأزرق

Résumé

Ce travail a pour but d'élaboration d'un photocatalyseur d'oxyde cuivreux qui a été déposé électrochimiquement sur un substrat d'acier inoxydable pour les applications environnementales. Deux colorants distincts ont été séparément testés à savoir le méthylène bleu et la rhodamine B. Une comparaison a été faite sur le comportement photocatalytique de l'oxyde cuivreux vis-à-vis de deux colorant à savoir bleu de méthylène et la rhodamine b. La dégradation des colorants bleu de méthylène et rhodamine b a été étudié, par variation des différents paramètres expérimentaux (pH initial, concentration initiale de colorant, le volume de H_2O_2 ajouté.....). Les meilleurs résultats de la dégradation de bleu de méthylène sont à Ph =9, volume de H_2O_2 =2ml et la concentration initiale =5mg/l donne un taux de dégradation total (100%), et pour la rhodamine b pour un Ph =9(taux de dégradation 53%), volume de H_2O_2 =5ml (taux de dégradation 100%) et la concentration initiale =5mg/l (taux de dégradation 42%).

La photodégradation par irradiation visible /solaire de ces polluants en présence de l'oxyde de cuivreux est efficace.

Mots-clés : Electrodeposition, Cu_2O , photocatalyse hétérogène, rhodamine B, bleu de méthylène

Abstract

The aim of this work is to elaborate a cuprous oxide photocatalyst that has been electrochemically deposited on a stainless steel substrate for environmental applications. Two different dyes were separately studied. A photocatalytic activity comparison was achieved. The degradation of the methylene blue and rhodamine B dyes was studied by varying the different experimental parameters (pH, initial dye concentration, added H_2O_2 volume/area ratio).

Keywords: Electrodeposition, Cu_2O , heterogeneous photocatalysis, rhodamine B, methylene blue

Introduction générale

De nos jours, le développement technologique et industriel de la société moderne dans plusieurs domaines exprime un besoin croissant en matériaux élaborés sous forme de couches minces avec différentes propriétés physico-chimiques pour une multitude d'applications. Ceci est justifié par les efforts consentis ces dernières années dans des domaines divers à savoir, la microélectronique [1], l'industrie pétrolière [2], l'optoélectronique [3], le photovoltaïque et l'environnement [4,5].

A l'heure actuelle, les semi-conducteurs jouent un rôle capital dans cette industrie vu leurs propriétés physico-chimiques très remarquables. Les semi-conducteurs les plus couramment employés sont (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , Cu_2O ) parmi ces matériaux, l'oxyde cuivreux (Cu_2O) présente les avantages d'une faible consommation d'énergie, non toxique et efficacité de conversion relativement supérieure [6]. Par conséquent, il est largement utilisé dans les cellules solaires, batteries lithium-ion, capteurs biologiques, gaz capteurs, stockage magnétique, microdispositifs et électrodes négatives.

Par ailleurs, les bonnes propriétés électro-optiques de Cu_2O le rendent utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation de polluants organiques et dans le dégagement de H_2 de la photoélectrolyse de l'eau sous un éclairage visible. De loin, beaucoup de méthodes de déposition ont été étudiées pour préparer des couches minces de Cu_2O , tels que la pulvérisation cathodique, oxydation thermique, dépôt chimique en phase vapeur, oxydation anodique, pyrolyse pulvérisée, oxydation chimique et l'électrodéposition [6]. Parmi ces techniques, l'électrodéposition est une solution peu coûteuse et pratique. C'est un moyen efficace de préparer des couches d'oxydes semi-conducteurs sur des substrats conducteurs. La morphologie de surface et propriétés physiques des couches dérivés de l'électrodéposition est principalement déterminée par des paramètres de dépôt tels que potentiel appliqué, concentration d'électrolyte, température bain et le pH du bain. Plusieurs études ont traité l'application de Cu_2O pour la dégradation de polluant organique tels que bromure de méthyle [7], bleu de méthylène [8], méthyl orange [9].

L'objectif principal de notre travail est de déposer électrochimiquement l'oxyde de cuivre sur un substrat d'acier inoxydable. L'intérêt ultime de l'étude réside dans la dégradation des deux polluants organiques à savoir la rhodamineB et le bleu de méthylène. L'influence de certains paramètres a été étudiée.

Pour atteindre cet objectif, nous avons divisé notre travail en deux parties :

-Partie théorique qui contient :

Le Chapitre 1 englobant des généralités sur les semi-conducteurs et aussi des généralités sur l'électrodéposition.

Le Chapitre 2 présentant des généralités sur les procédés d'oxydation avancée notamment la photocatalyse et des généralités sur le Cu_2O .

-Partie pratique elle est essentiellement constituée de :

Chapitre 3 : il est consacré à la description du matériel, des méthodes d'analyse et des protocoles expérimentaux utilisés.

Chapitre 4 : qui rassemble les principaux résultats dégagés de l'étude du procédé de dégradation photocatalytique et on termine par une conclusion générale.

Chapitre 1 : Généralité sur les Semi-conducteurs et l'électrodéposition

1.1 Notions fondamentales

1.1.1 Introduction

Pendant très longtemps les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes : conducteurs et diélectriques (isolants). Cependant, vers 1830 on a découvert des matériaux dont les propriétés ne permettaient de les classer dans aucune de ces catégories. A l'état pur, ces matériaux étaient à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants, or leurs propriétés électriques, notamment la résistivité, variaient très sensiblement sous influence des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression...), de la présence des impuretés, de la lumière, etc... En occupant une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants, ces matériaux ont les appellés « semi-conducteurs » [10]. Les trois types de matériaux contiennent :

- Une bande basse en énergie appelée bande de valence c'est la bande qui correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons.
 - Une bande haute d'énergie appelée bande de conduction est définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités [11].
- La différence entre les trois types de matériaux est la distance qui sépare le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ou ce qu'on appelle la bande interdite « **band gap** ». La figure 1.1 présente la structure de bande d'énergie.

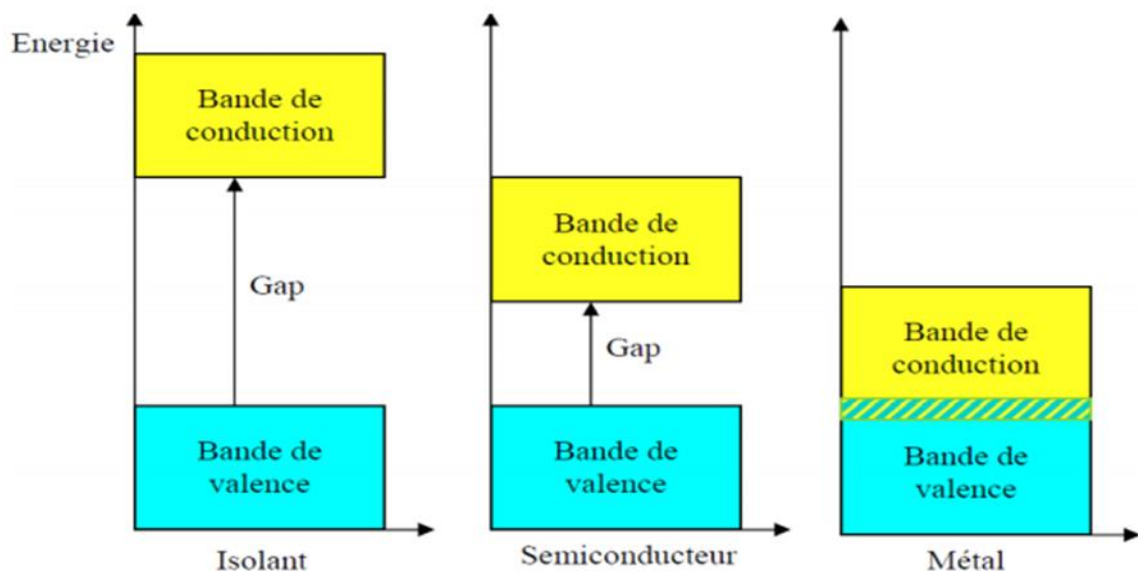


Figure 1. 1 : Bandes d'énergies pour les matériaux isolant, semi-conducteur et conducteur(métal).

-Pour un matériau isolant dont la bande d'énergie interdite est importante (> 6 eV), l'agitation thermique à 300K n'est pas suffisante pour faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

-Pour un matériau conducteur, en revanche, les bandes de conduction et de valence se chevauchent, permettant de remplir partiellement la bande de conduction même à basse température.

-Les semi-conducteurs de leur côté possèdent une énergie de bande interdite (E_g) suffisamment faible (≈ 1 eV) pour que l'agitation thermique à 300K suffise à faire passer quelques électrons de la bande de valence à la bande de conduction [12].

Les matériaux qui nous intéressent sont les semi-conducteurs.

1.1.2 Classification des semi-conducteurs

1.1.2.1 Les Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques

a. Le semi-conducteur intrinsèque

Des semi-conducteurs absolument purs, c'est-à-dire sans aucune impureté à l'intérieur du réseau cristallin, s'appellent intrinsèques. La caractéristique fondamentale d'un semi-conducteur pur est l'égalité absolue du nombre d'électrons libres et de trous libres à n'importe quelle température. [13] Son comportement électrique ne dépend alors que de sa structure et de l'excitation thermique à 0 K, le matériau est isolant, plus on chauffe, plus le nombre d'électrons arraché à la bande de valence augmente et plus le matériau est conducteur.

Un semi-conducteur intrinsèque simple est constitué d'un seul élément tels que les semi-conducteurs de la colonne IV de la classification périodique par exemple ; le silicium (Si) et de Germanium (Ge) [14].

b. Le semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées au domaine d'utilisation de ce matériau. L'introduction de ces dopants perturbe les bandes interdites, en créant des états accessibles à l'intérieur de ces bandes et rend le gap plus perméable [15]. Ils sont constitués d'au moins deux types d'atomes différents, les semi-conducteurs binaires de la classe (II-VI) sont constitués d'un élément de la colonne II et d'un autre élément de la colonne VI de la classification périodique. Les semi-conducteurs de la classe (III-V) sont composés d'un élément de la colonne III et d'un autre élément de la colonne V de la classification périodique. De même avec les semi-conducteurs de la classe (IV-VI) [14].

- **L'influence des impuretés**

Les impuretés, avec leur cortège électronique, introduisent au sein du matériau de nouveaux niveaux d'énergie. Si ces niveaux se trouvent dans les bandes permises du semi-conducteur intrinsèque, les impuretés n'ont aucun impact sur les propriétés du semi-conducteur ; tout se passe comme si elles n'existaient pas. En revanche, si les niveaux se trouvent dans la bande interdite, les impuretés modifient considérablement les propriétés du semi-conducteur.

Les dopants sont choisis pour les niveaux électroniques qu'ils introduisent au sein du cristal, et aussi pour leur habilité à ne pas déstabiliser la structure cristalline du matériau et en altérer les propriétés mécaniques. Ainsi, on ne peut pas se permettre d'utiliser des éléments possédant plus d'un électron en plus ou en moins que le silicium.

1.1.3 Différents types de dopage

Les semi-conducteurs intrinsèques n'ont pas une grande utilité en tant que tels ; ils servent de base aux semi-conducteurs dopés : on y rajoute des impuretés pour modifier leur Comportement. Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques :

a) Semi-conducteur dopé N

Un semi-conducteur extrinsèque de type N est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on introduit des impuretés de type donneurs (Sb As P N). Ce genre de dopage consiste à augmenter la densité des électrons dans le semi-conducteur intrinsèque.

b) Semi-conducteur dopé P

Un semi-conducteur extrinsèque de type P est un semi-conducteur intrinsèque où on introduit des impuretés de type accepteurs (se In Ga Al B). Dans ce dopage, on augmente la densité en trous dans le semi-conducteur intrinsèque [16].

Les semi-conducteurs en couches minces ont de multiples applications telle que l'application dans des dispositifs électroniques redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio dans des cellules solaires.... ext , La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches a l'objectif d'un traitement de surface, est de conférer à une surface d'un matériau des propriétés fonctionnelles données ,Selon le type d'application, les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes.

1.2 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 [17].

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 [18].

1.2.1 Techniques de dépôt des couches minces

Le dépôt de couches mince est un processus qui consiste en l'ajout d'une mince couche d'un matériau sur un autre sous-jacent qui est le substrat. La technologie des couches minces est basée sur trois fondements ; fabrication, caractérisation et applications [19].

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur le nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure 1.2).

- Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition) l'ablation laser, l'évaporation thermique et la pulvérisation Cathodique. -
- Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaixie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE) [20].

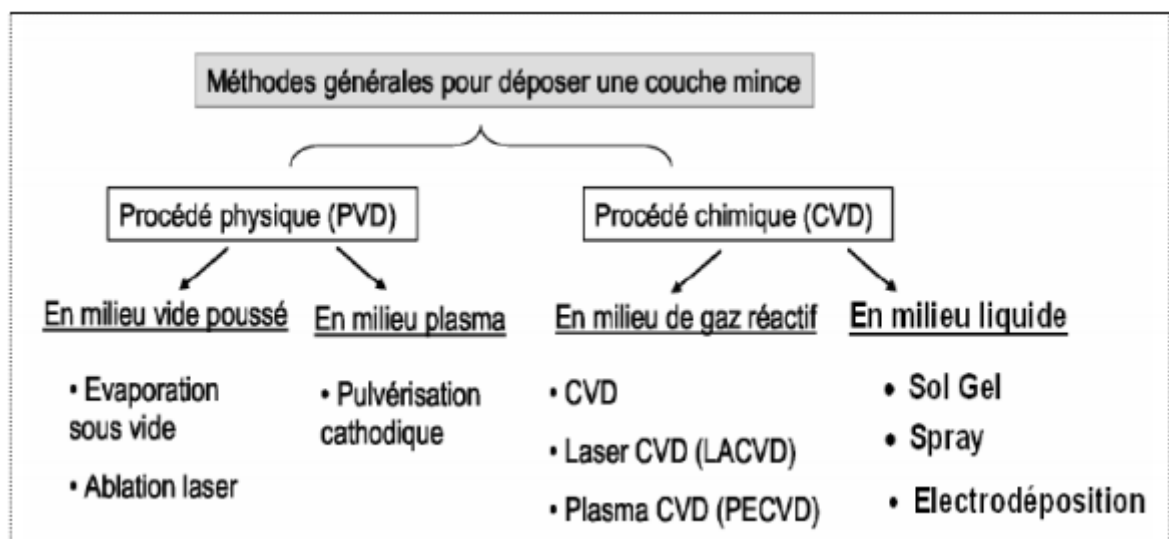


Figure 1. 2 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.

1.2.1.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur reposent sur le transfert d'atomes et des molécules d'un substrat par un procédé qui repose sur des méthodes physiques pour produire des espèces en vapeur. Le dépôt est effectué dans un vide poussé pour éviter toute contamination du film par l'atmosphère ambiante [21].

- **Evaporation thermique**

L'évaporation thermique est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. [22,23].

- **Pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince.

- **Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)**

Cette technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface

Ces procédés présentent l'avantage de pouvoir effectuer des dépôts sur des substrats non conducteurs. Cependant, ces méthodes induisent de nombreux défauts de structure car elles se font à température élevée ainsi un dépôt épais ne peut pas être obtenu et la caractérisation mécanique n'est pas possible puisqu'il faudra quelques dizaines de micromètres. A l'échelle industrielle, ces méthodes sont très onéreuses et nécessitent une mise en œuvre compliquée (condition d'ultravide, température précise et élevées).

1.2.1.2 Dépôts chimiques en phase liquide

Une technique de dépôt, dans laquelle les composants chimiques réagissent sur la surface du substrat pour former un film solide est appelé technique de dépôt chimique.

Contrairement à la technique de dépôt physique, la déposition chimique en fait souvent appel à un gaz inerte et peut être réalisée à pression atmosphérique [21].

- **Dépôts par Spray pyrolyse**

Dans cette technique de dépôt, des précurseurs liquides sont pulvérisés par processus d'atomisation et condensés par décomposition thermique sur des substrats maintenus à des températures élevées. Les micro gouttelettes pulvérisées atteignant la surface du substrat à chaud subissent une décomposition pyrolytique et forment une seule cristallite ou un groupe de cristallites des matériaux projetés [19].

- **La méthode Sol-gel**

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état (gel). Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes :

-Le spin-coating ou centrifugation : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

-Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer [18].

Du point de vue industrielle, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées.

- **La méthode de dépôt électrochimique**

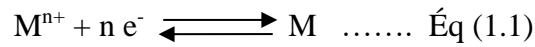
La voie électrolytique est de plus en plus utilisée, à cause de sa grande souplesse ainsi elle est moins coûteuse, moins destructive et présente l'avantage de pouvoir contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en modifiant plusieurs paramètres tels que la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt, la composition du bain, de plus elle permet de travailler à des températures ordinaires [24]. Pour cela nous avons choisie cette méthode de dépôt.

1.3 L'électrodéposition des semi-conducteurs

1.3.1 Principe de la déposition électrochimique

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 (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne 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 [25] :



A titre d'exemple :



La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{\text{éq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \dots\dots \text{Éq (1.3)}$$

Où

E^0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹),

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),

n : le nombre d'électrons mis en jeu,

F : la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),

a : l'activité du réactif ou du produit .

1.3.2 Mécanismes d' électrodéposition

➤ Transfert de masse

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique

Ce mode de transport peut être classé en trois processus différents :

- Le transport par migration : concerne le déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique.
- Le transport par diffusion : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées
- Le transport par convection : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique [26].

➤ Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions.

Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle. La figure 1.3 résume les différentes étapes du transfert de charge [27]

Le transfert de charge peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvate sur le substrat.
- Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvation.
- Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (adion) sur un centre actif de la cathode et agrégation de ces atomes pour constituer un germe de cristallisation

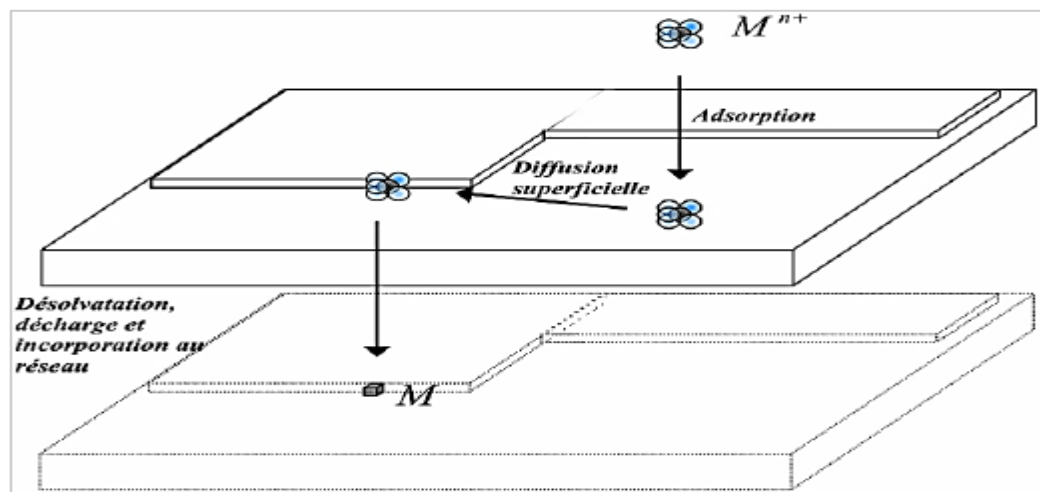


Figure 1. 3 : Illustration des différentes étapes du transfert de charge.

➤ Cristallisation

Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent où se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant

leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables [26].

1.3.3 Influence des divers facteurs sur l'électrodéposition

Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système, tableau 1.1. Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré [28].

Tableau 1. 1 : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements.

Conditions initiales	Conditions temporelles
-Nature du substrat	-Électrolyte (concentration, pH)
- préparation du substrat	- Evolution de la surface
-Type d'anode	- Paramètres électriques
-Electrolyte (concentrations, pH, additifs,	- Réactions parasites
-Pureté des sels, ...)	- Autres conditions
- Paramètres électriques	
- Distance entre cathode et anode	
- Agitation	
- Température du bain	
- Autres conditions	

1.3.4 Avantages de la technique l'électrodéposition

Les avantages de l'électrodéposition Sont nombreux. Le premier d'entre eux réside dans le faible coût de cette technique d'élaboration. Le second est la variété des dépôts possibles. Enfin, les paramètres influençant le dépôt sont nombreux et permettent des dépôts ayant diverses propriétés et diverses microstructures.

- **Le coût**

Cette technique est très peu coûteuse, pour diverses raisons :

- Elle ne nécessite pas de vide poussé.
- Les produits utilisés sont sous forme de poudres (sulfates ou chlorures), qui sont beaucoup moins chères que les solides de très grande pureté utilisés par des techniques physiques de pulvérisation ou d'évaporation.

- La croissance se fait à des températures proches de la température ambiante.

- **La variété des dépôts**

Le dépôt s'effectue à partir d'une solution ionique, ce qui permet de déposer de nombreux éléments du tableau périodique. Les plus courants étant Fe, Co, Ni, Cu, Au, Ag... Mais il est également possible de déposer des oxydes comme ZnO, ou des matériaux semi-conducteurs

-De plus, en jouant sur le potentiel, le courant et la composition du bain électrolytique toutes les compositions d'alliages binaires peuvent être réalisées.

-Les éléments de dépôt étant sous forme ionique en solution aqueuse, le dépôt réalisé sera homogène sur n'importe quelle forme de substrat [29].

Chapitre 2 : Pollution et dépollution

Introduction

La pénurie d'eau dans les années quatre-vingt-dix à obligé le gouvernement à suivre la voie de la réutilisation des eaux usées issues des agglomérations après un traitement efficace afin d'enlever tout ce qui est nocif à la santé humaine. Pour assurer un traitement opérant il faut savoir c'est quoi une eau usée, de quoi elle se compose. Ce chapitre prend en considération ces points pour choisir le mode de traitement favorable.

L'eau usée est l'eau qui a été utilisée et qui doit être traité avant d'être réintroduite vers d'autres sources d'eaux pour qu'ils ne causent pas de pollution de ces autres sources. Appelée encore eau résiduaire ou effluent est une eau qui a subi une détérioration après usage. La pollution des eaux dans son sens le plus large est défini comme « Tout changement défavorable des caractéristiques naturelles (biologiques ou physico-chimiques) Dont les causes sont directement ou indirectement en relation avec les activités humaines » [30].

2.1 Les sources de la pollution des eaux

2.1.1 Les eaux usées naturelles

La pollution naturelle, liée aux surfaces non urbanisées et habitées est essentiellement due aux phénomènes d'érosion et au cycle naturel de la végétation.

Les polluants issus des surfaces non urbanisées sont surtout des particules minérales, de la matière organique et des composés physico-chimiques.

Certains auteurs considèrent que divers phénomènes naturels sont aussi à l'origine de pollution, soit ces marécages qui favorisent la prolifération des vecteurs de maladies telle que les moustiques [31].

2.1.2 Les eaux usées domestiques

Ce sont les eaux de la cuisine, de la salle de bain et des toilettes des particuliers. Elles sont particulièrement porteuses de pollution. Elles sont composées de graisses, détergents, solvants, des déchets organiques azotés ou encore de différents germes [32].

2.1.3 Les eaux usées industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus de matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures, ...etc certaines d'entre elles doivent faire l'objet d'un prétraitement de la part des industriels avant d'être rejetées dans les réseaux de

collecte. Elles sont mêlées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des usines de dépollution [33].

2.1.4 Les eaux agricoles

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses. Les eaux agricoles issues de terre cultivées chargés d'engrais nitrates et phosphates, sous une forme ionique ou en quantité telle, qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol et assimilés par les plantes, conduisent par ruissellement à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des eaux des cours d'eau ou des retenues [34].

2.2. Les type de pollutions des eaux

2.2.1 La pollution microbiologique

Les eaux usées contiennent tous les microorganismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes, par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes [35].

2.2.2 La pollution physique

Elle réduit la transparence de l'eau en présence de matières en suspension. Ou encore la modification de la température qui caractérise la pollution thermique, donc il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision.

Cette pollution modifie les caractéristiques de nature physique : la température, la turbidité, la conductivité, les matières en suspension (La nature et la concentration des matières en suspension jouent un rôle prépondérant dans la formation des couleurs des eaux) [36].

2.2.3 La pollution chimique

Ce type de pollution est classé en deux catégories :

- La pollution biodégradable.
- La pollution non biodégradable.

-Parmi les polluants non biodégradables : les substances minérales et certaines composées organiques telles que les composés aromatiques.

-Les composées biodégradables se composent : de substances organiques de composées azotées et phosphoriques [37].

2.3 Les procédés de traitement

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment pour éliminer les polluants organiques, nous pouvons les regrouper en traitements biologiques, physiques, chimiques :

2.3.1 Procédés biologiques

Cette méthode est basée sur la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes, on trouve deux types de traitement aérobie, qui nécessite la présence d'oxygène et anaérobie qui s'effectue à l'absence d'oxygène [38].

2.3.2 Procédés physiques

Il s'agit principalement de techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple : la décantation, la sédimentation, l'adsorption, la Flocculation. Ces traitements présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables [39].

2.3.3 Les procédés chimiques

Les traitements chimiques peuvent être classés selon deux groupes :

- 1) Les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler (La clarification, La précipitation).
- 2) Les méthodes d'oxydation : Elles incluent les méthodes d'oxydation classiques (La chloration, L'ozonation) [40-41], les procédés d'oxydation avancés POA (POA non photochimiques, POA photochimiques) [42-43].

2.3.4 Procédés photochimiques d'oxydation avancés

Les procédés photochimiques d'oxydation avancés permettent la production des radicaux hydroxyles par la photolyse directe de l'eau (H_2O), ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou par l'excitation d'un semi-conducteur. Les méthodes les plus utilisées pour la génération du radical hydroxyle par les POAs photochimiques [44] sont :

- Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2)
- Photolyse de l'eau (UV/ H_2O) et des substances chimiques
- Ozonation O_3
- Photolyse de l'ozone (UV/ O_3)
- Procédé Fenton et Photo-Fenton
- Procédé UV/ H_2O_2/O_3
- La photocatalyse

2.4 La Photocatalyse

Les recherches sur la photo catalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a tout d'abord été développée pour le traitement de l'eau. De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants...

Vers le milieu des années 80 l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photo catalytique [45].

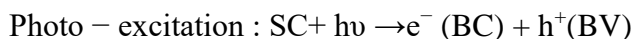
2.4.1 Définition de la photocatalyse

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930 [46]. Elle repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur.

2.4.2 Le principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption par un photocatalyseur généralement un semi-conducteur (SC) d'une radiation lumineuse soit naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe [47] des photons d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite ($h\nu > E_g$).

Cette absorption d'énergie permet le passage des électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) créant des lacunes électroniques appelées « trous » un système oxydo- réducteur est créé un site d'oxydation pour les trous (h^+) dans la bande de valence et un site de réduction pour les électrons (e^-) dans la bande de conduction.



Ces paires électron/trou (e^-/ h^+) peuvent se recombiner ou se séparer, migrer jusqu'à la surface et réagir avec d'autres molécules adsorbées susceptibles de donner ou d'accepter les électrons afin de créer des espèces intermédiaires appelées radicaux libres.

- Les électrons (e^-) : peuvent réagir avec l'oxygène pour former les super oxydes, les hydro peroxydes et les peroxydes d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyle.

- Les trous (h^+) : réagissent avec les réducteurs donnant lieu à des radicaux oxydants très puissants (OH^\bullet) qui sont capables d'oxyder les molécules organiques présentes jusqu'à minéralisation totale en CO_2 et H_2O [48].

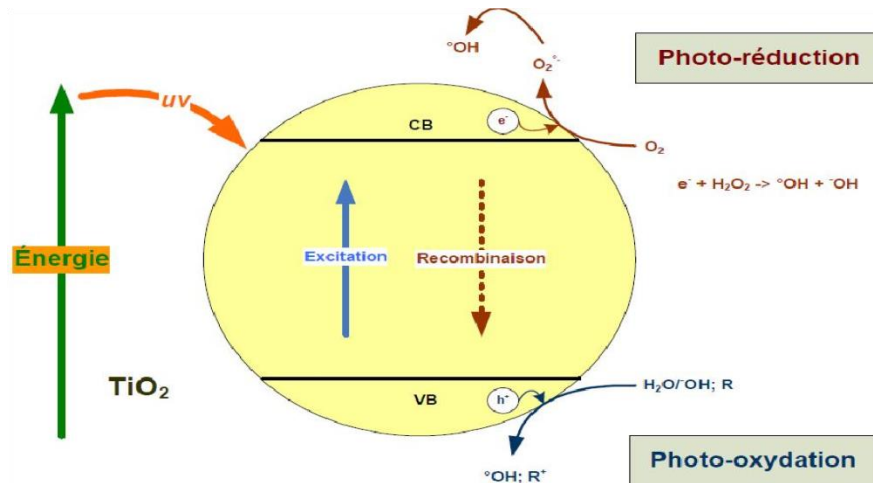
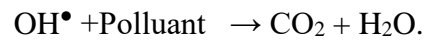


Figure 2. 1: Principe de la photocatalyse.

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [49] :

- 1 - Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif.
- 3 - Réactions en phase adsorbée (réaction chimique à la surface).
- 4.- Désorption des produits de réaction.
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

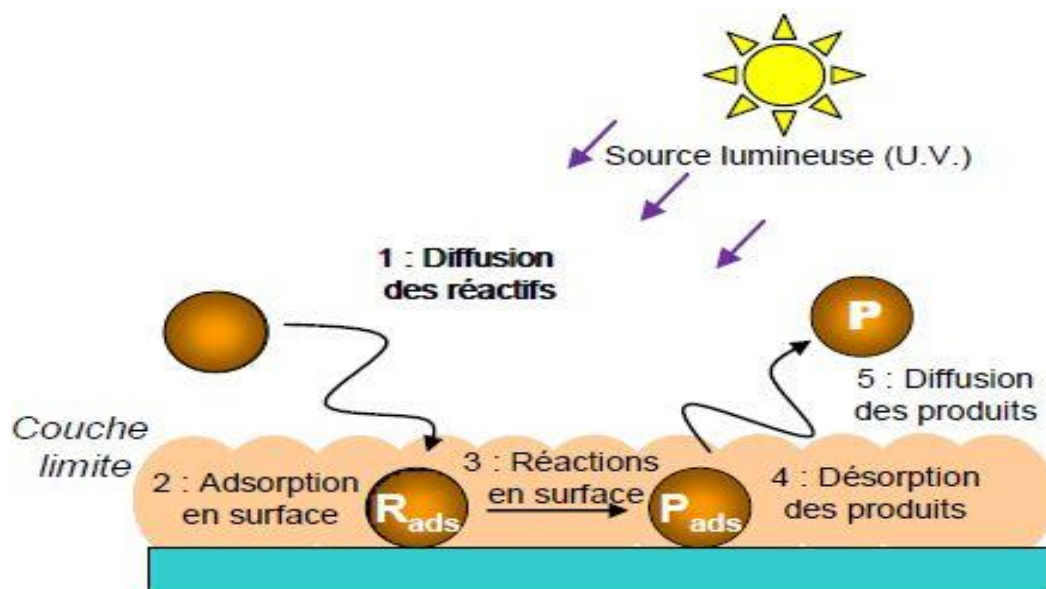


Figure 2. 2: Schéma explicatif du phénomène de photocatalyse.

2.4.3 Les semi-conducteurs pour la photocatalyse :

Les photocatalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou gap. Bien souvent ce sont des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , Cu_2O , SnO_2 , CdS , ZnS ...[50].

Les potentiels électrochimiques des semi-conducteurs et des couples redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ montre qu'une interaction entre ceux-ci est possible. En effet, les espèces radicalaires sont formées à partir d' O_2 (oxydation) et d' H_2O (réduction).

Le tableau représente les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés [51] :

Tableau 2. 1: Energies de la bande interdite de plusieurs photocatalyseurs.

Semi-conducteur	Energie de la bande gap (eV)
TiO_2 (anatase)	3,2
TiO_2 (rutile)	3,0
ZnO	3,2
ZnS	3,7
Cu_2O	2,2
SnO_2	3.5
CdS	2.4

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, le non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation [52].

2.4.4 Avantage de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer [50]

- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.
- Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- aucun additif

2.4.5 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont [53] :

- La concentration en catalyseur.
- La concentration initiale du polluant.
- Le pH.
- Le flux lumineux.
- La structure cristalline.
- L'oxygène dissous.
- La température.
- Le débit d'air .

2.5 Présentation des matériaux étudiés

2.5.1 Généralités sur le Cu₂O

L'oxyde cuivreux (ou la Cuprite) est le matériau le plus ancien de l'électronique des semi-conducteurs. Il a été l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, mais encore maintenant ses structures électroniques et atomiques continuent à surprendre les chercheurs [54].

2.5.1.1 Propriétés physiques Cu₂O

Les propriétés physiques de sulfate de cuivre sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 2. 2 : Propriétés physiques Cu₂O

Propriétés	Valeur
Formule	Cu ₂ O
Apparence Solide	Rouge-brun
Masse molaire	143,092 g/mol
Masse volumique	6,0 g/cm ³
Température de fusion	1232 °C
Température d'ébullition	1800 °C
Largeur de bande interdite	2,137 Ev
Structure cristalline	Cubique
Point de fusion	1235°C
Toxicité	Nocif par inhalation et par ingestion
La conductivité thermique (k)	4.5W/ (K m)

2.5.1.2 Structure cristalline

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pn}3\text{m}$. Il a une structure cubique assez simple (Figure 2.3). Il peut être décrit comme une cellule cubique avec une constante de réseau $a = 0,427 \text{ nm}$, dont des atomes d'oxygène sont aux angles avec une unité tétraédrique Cu_4O au centre [55].

Les caractéristiques structurales du Cu_2O sont présentées dans le Tableau suivant [56]

Tableau 2. 3: Caractéristiques structurales du Cu_2O

Caractéristiques structurales	Cu_2O
Paramètre de maille (\AA)	$a = 4,2696$
Volume (\AA^3)	77,83
Volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	23,4
Masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	6.061
Distances entre molécules :	
d Cu-O	1,84 \AA
d O-O	3,68 \AA
d Cu-Cu	3,02 \AA

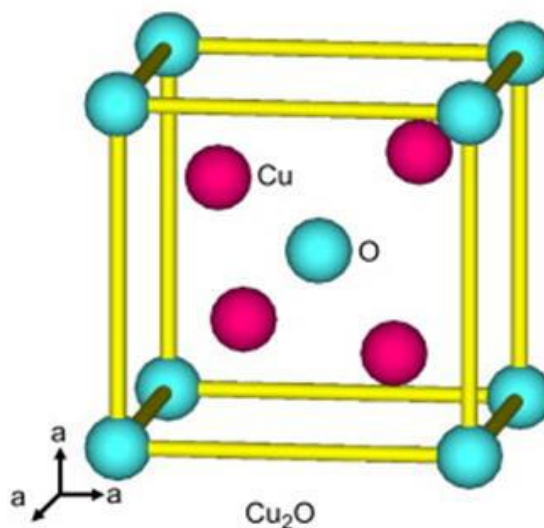


Figure 2. 3 : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O .

2.5.1.3 Magnétisme et conduction électrique

La conductivité électrique de la cuprite Cu_2O 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_2O une conduction électrique de type p présentant une large mobilité de porteurs positifs à l'ambiante, $\mu_p \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en forme de couche mince[57].

La configuration électronique du Cu^+ en ($4s^0, 3d^{10}$) implique que tous les électrons soient appariés rendant le composé diamagnétique à température ambiante. La présence d'une hystérésis, observé parfois à basse température dans Cu_2O , caractéristique d'un ordre ferromagnétique, a été attribuée à du Cu^{2+} (d^9) magnétique. Ce Cu^{2+} serait dû à la formation de lacunes dans le sous réseau anionique.

La topologie tridimensionnelle des liaisons intermétalliques dans la structure cristalline de Cu_2O lui confère des interactions d_{10} - d_{10} bien plus effectives que dans un arrangement bidimensionnel tel qu'observé dans la structure de la fossite. La couleur rouge/orangée de Cu_2O en comparaison avec la transparence de CuAlO_2 (structure de la fossite) et la plus faible conductivité électrique de ce dernier peuvent être expliquées par la différence d'interactions Cu-Cu obtenues dans ces types de composés.

2.5.1.4 Propriétés électriques

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite E_g de l'ordre de 2 eV. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre. En plus de l'intérêt initial de Cu_2O comme un matériau à faible coût pour les cellules solaires, un nouveau domaine d'application de la cuprite, comme photocatalyseur pour la production d'hydrogène à partir d'eau, est exploré. Cu_2O a été utilisé récemment pour produire la décomposition globale de l'eau, soit en H_2 et O_2 , sous l'action de la lumière visible. Dans ces conditions photocatalytiques, la cuprite montre une stabilité de longue durée et un rendement élevé pour la réduction photocathodique de l'oxygène. Par conséquent, Cu_2O peut être un matériau prometteur, pas pour la décomposition photoélectrochimique directe de l'eau, mais en combinaison avec un système redox approprié comme une photoélectrode de type p dans une cellule photovoltaïque électrochimique [58].

2.5.1.5 Propriétés optoélectroniques

Dans structure de bande de la cuprite Cu_2O le haut de la bande de valence (BV) présente un caractère dominant 3d lié à l'hybridation d'orbitales Cu^+ ($3d^{10}$) et d'orbitales O^{2-} ($2p^6$). Son origine est liée au fort recouvrement σ intervenant entre orbitales 2p de l'oxygène avec les orbitales $3d_{z^2}$ du cuivre ainsi qu'à un faible recouvrement lié au recouvrement d'orbitales π : $3d_{xz}$ $3d_{xy}$ $3d_{yz}$. [59]. La bande de conduction (BC) quant à elle correspond aux orbitales 4s du Cu^+ vides. Le transfert de charges correspondant au gap du matériau se fait donc entre orbitales de type d du cation Cu^+ .

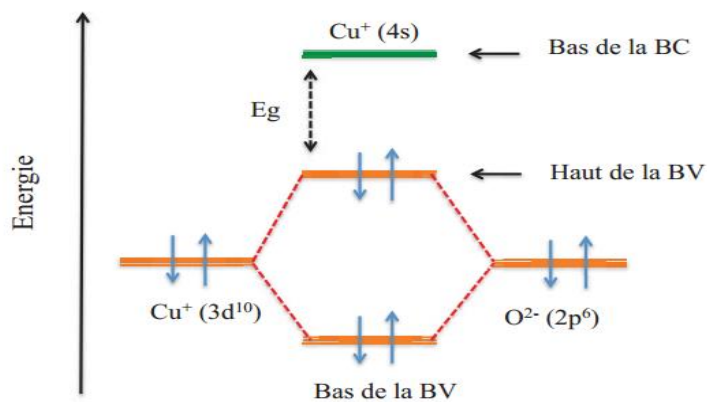


Figure 2. 4 : Formation de la bande de valence et de la bande de conduction de Cu_2O .

2.5.1.6 Application de l'oxyde de cuivre

Guodong Wu et al, [7] ont utilisé le surfactant polymère PEG pour contrôler la morphologie des microcristaux de Cu_2O lors du dépôt électrolytique. Avec une augmentation de la quantité de PEG, les microcristaux finaux sur le substrat en verre ITO présente des morphologies variées et régulières et des activités photocatalytiques pour la photodégradation du bromure de méthyle au soleil.

Les activités pourraient être encore améliorées par une petite quantité de peroxyde d'hydrogène dans la solution de bromure de méthyle. Les films de particules étaient stables, recyclables et pouvaient également être utilisés pour la photodégradation d'autres polluants, tels que le méthyl orange, la rhodamine B et le phénol.

Xishun Jiang et al, [6] ont étudié les couche minces d'oxyde cuivreux (Cu_2O) en utilisant la technique d'électrodéposition à différents potentiels appliqués (-0,1, -0,3, -0,5, -0,7 et -0,9 V) ces échantillons ont été recuits sous vide à une température de 100°C pendant 1h. La morphologie de ces couches varie évidemment à différents potentiels appliqués. Les

bonnes propriétés électro-optiques de Cu_2O le rendent utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation de organique polluants et dégagement de H_2 de la photo-électrolyse de l'eau sous un éclairage visible .

S. Brandt1 et al, [60] ont examiné l'oxyde semi-conducteur Cu_2O préparé par synthèse électrochimique sous forme de couche minces en nanostructures. Le processus de croissance et les propriétés, en particulier électriques et optiques, ont été décrits en détail. En outre, ils ont présenté l'application du Cu_2O à la photocatalyse et à la photovoltaïque.

J XU1. et al [61] ont examiné des nano-cubes de Cu_2O hautement uniformes et mono-dispersés avec une longueur d'arête d'environ 170 nm. Ces nano-cubes ont été synthétisés en réduisant le précurseur de CuC_2O_4 avec de l'acide ascorbique à température ambiante. Les résultats expérimentaux démontrent que les nano-cubes de Cu_2O présentent une propriété photocatalytique intéressante pour la dégradation de la fuchsine acide avec une forte concentration (100 mg/L) de sous lumière UV et en présence de H_2O_2 .

Chapitre 3 : Matériels et méthodes

3.1 Matériels et produits utilisés

Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des différents polluants organiques étudiés, ainsi que les méthodes analytiques utilisées au cours des travaux de ce mémoire. L'objectif essentiel de ce travail est l'élaboration d'un photocatalyseur il s'agit de Cu_2O pour l'appliquer à la photocatalyse hétérogène pour la dégradation des polluants organiques.

3.1.1 Produits chimiques

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé quelques produits chimiques nécessaires à l'élaboration des manipulations, ils sont donnés dans le Tableau 3.1 dans lequel on précise la qualité et le fournisseur.

L'eau distillée a été utilisée pour la préparation des solutions et pour le rinçage de la verrerie.

Tableau 3. 1: Tableau des produits utilisés et leurs fournisseurs et pureté.

Produit	Fournisseur	Qualité
Bleu de méthylène ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$)	Fluka	96%
Rhodamine B	BIOCHEM chemopharma	97%
Peroxyde d'hydrogène H_2O_2		30%
Acide sulfurique H_2SO_4	Fluka	95-97%
Hydroxyde de Sodium NaOH	BIOCHEM Chemopharma	97%
Acide lactique ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$)		
Sulfate de Cuivre (CuSO_4)	Fluka	> 99.5 %

3.1.1.1 Caractéristiques physico-chimique des colorants étudiés

Les polluants étudiés sont des colorants textiles appelé Bleu de Méthylène et la rhodamine B. La solution est préparée en dissolvant la quantité requise de ce colorant dans l'eau distillée. Les caractéristiques et la structure chimique de ce colorant sont données dans les tableaux 3.2 et 3.3.

Tableau 3. 2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

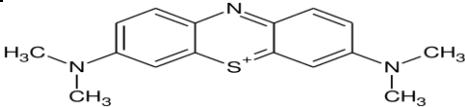
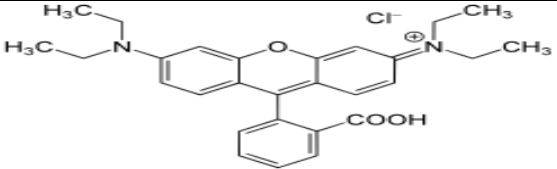
Nomenclature	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire	319,85g/mol
T° fusion	180°C décomposition
Solubilité	40 g·L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
$\lambda_{max}(nm)$	665 ou 663
Structure moléculaire	

Tableau 3. 3: caractéristiques physicochimiques de la rhodamine B.

Nomenclature	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire	479,01 g/mol
T° fusion	210–211 °C décomposition
Solubilité	50 g·L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
$\lambda_{max}(nm)$	554
Structure moléculaire	

3.1.1.2 Photo catalyseur utilisé (semi-conducteur)

Au cours de la réalisation de notre travail on a utilisé un catalyseur l'oxyde de cuivre Cu_2O . Ses propriétés et caractéristiques sont déjà cités dans le 2ème chapitre.

3.1.2 Matériel utilisés

- pH-mètre
- Agitateur mécanique avec barreau magnétique
- Balance électronique 'STARUS'
- Polisseuse 'STRUERS'
- Cellule à double paroi 100 mL
- Bain thermostaté
- Potentiostat de marque EG&G 270 A.
- Bain ultrason
- Spectrophotomètre UV-visible 'HITACHI'

3.1.3 Bain d'électrodéposition

Le revêtement de Cu_2O est électrodéposé à partir des bains, et dans des conditions proprement fixées (tableau 3.4). Le sulfate de cuivre (CuSO_4) est utilisé comme précurseur des ions Cu^{2+} de plus l'acide lactique est ajouté à la solution en tant que complexant.

Tableau 3. 4: Composition chimique du bain d'électrodéposition et conditions opératoires d'obtention un dépôt de Cu_2O [62].

Compositions (mol/L)	CuSO_4	0,4
	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	3
Conditions	Potentiel imposé (V/ECS)	-0,4
	pH	9
	Temps (min)	60
	Température (°C)	60

3.1.4 Le substrat

Le substrat utilisé est de l'acier inoxydable de type 316 L. Les pièces sont coupées en forme carrée puis redimensionnées au laboratoire, toutes les surfaces ont été isolées avec de la

silicone commerciale de sorte que de ne laisser qu'une seule surface de travail qui est de 4cm².

3.1.4.1 Préparation du substrat

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour cela nous avons procédé à la préparation de surfaces comme suit :

- Polissage mécanique

Les substrats ont été polis mécaniquement en utilisant des disques de carbure de silicium de différentes granulométries (de 220µm à 1200µm) puis rincer à l'eau distillée afin d'obtenir des surfaces de départ identiques .

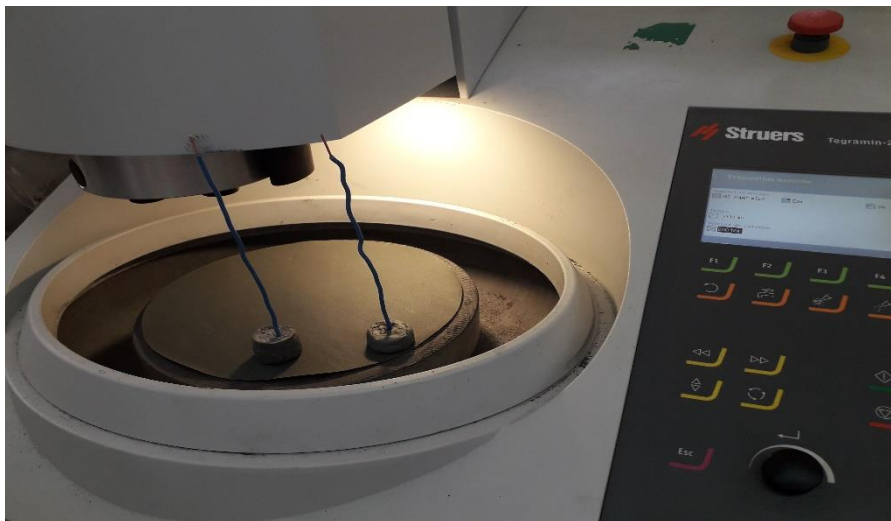


Figure 3. 1 : Polissage mécanique.

- Dégraissage chimique

Lavage dans l'acétone à température ambiante dans un bain à l'ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'ultrason.

Séchage à l'aide d'un séchoir. On évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination

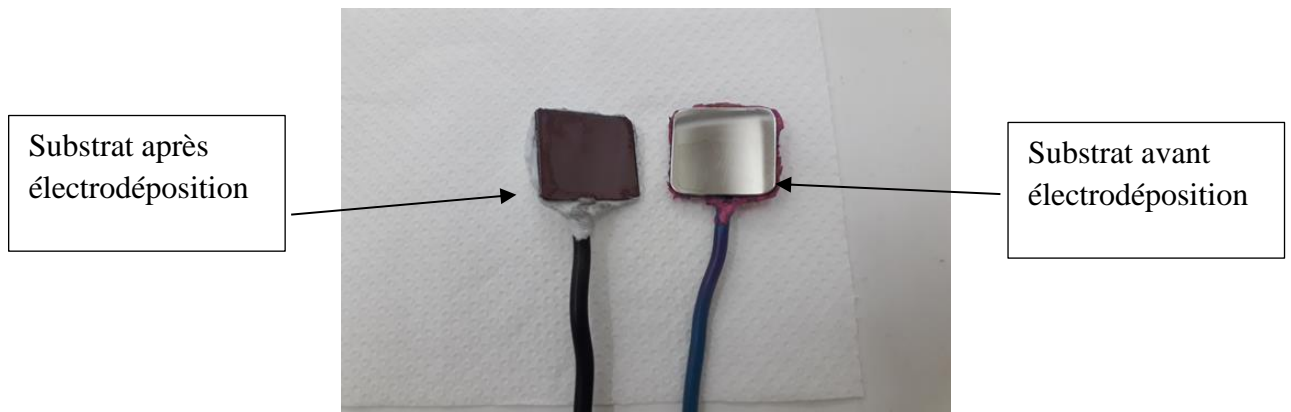


Figure 3. 2 : Le substrat utilisé.

3.2 Montage d'électrodéposition

3.2.1 Cellule électrochimique

L'électrodéposition de l'oxyde de cuivre est réalisée dans une cellule d'une capacité de 75 mL d'électrolyte en verre à double parois entre lesquelles, est maintenu une circulation d'eau thermo statée La cellule contient une solution dit électrolyte et trois électrodes ; une électrode de référence, une électrode auxiliaire (contre électrode) et une électrode de travail qui représente le substrat.

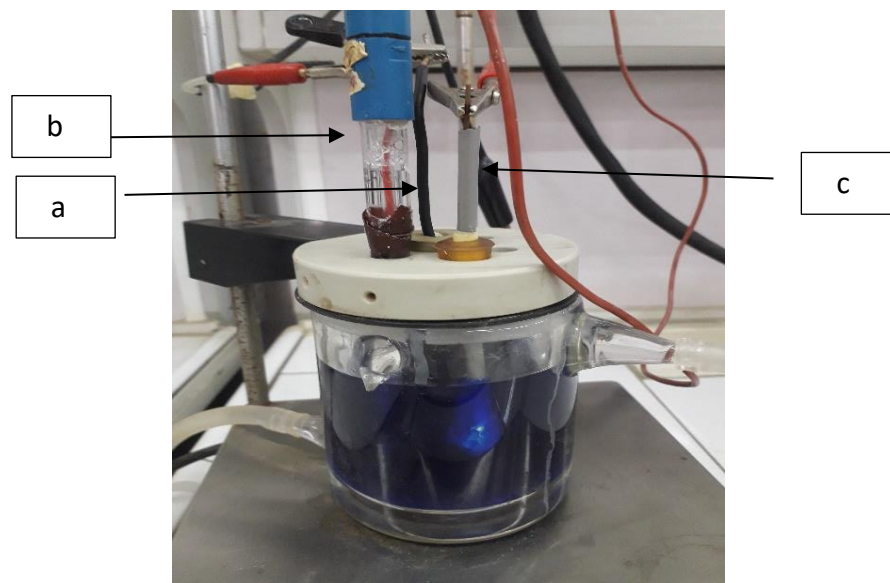


Figure 3. 3 : Cellule électrochimique thermostatée (a= électrode de travail, b= La contre-électrode, c= électrode de référence).

3.2.2 Les électrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

- L'électrode de travail

C'est le substrat sur lequel on va réaliser le dépôt. La nature de l'électrode de travail est importante, elle est choisie en fonction de sa stabilité, de son domaine de polarisation, de ses paramètres de maille, mais également en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé. Dans notre cas, le substrat utilisé pour réaliser l'électrode de travail est l'acier inoxydable de type 316 L.

- L'électrode de référence

L'électrode de référence est une électrode impolarisable et permet de mesurer les potentiels appliqués au substrat qui constitue l'électrode de travail. La référence des électrochimistes est l'électrode standard à hydrogène (ESH), son potentiel est choisi comme l'origine de potentiels thermodynamiques à toutes températures. Ce type d'électrode de référence n'est pas aisé à utiliser, on lui préfère souvent les électrodes de référence dites secondaires, telles que : l'électrode au calomel saturé (ECS, + 0,245 V/ESH), l'électrode au sulfate mercurieux (ESM, + 0,651 V/ESH) ou encore l'électrode Ag/AgCl (+ 0,221 V/ESH). Toutes les électrodes sont à jonction de type fibre, c'est-à-dire que le contact entre la solution et l'électrode se fait par un capillaire très fin. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS) dont le potentiel est de +242mV/ESH à température standard.

- La contre-électrode

Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle peut être en platine, en carbone, ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer. Elle possède une large surface par rapport à l'électrode de travail afin de permettre une bonne répartition des lignes de courant. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine.

Les trois électrodes sont reliées au potentiostat avec des pinces métalliques et des fils électriques. Le tout est gouverné par micro-ordinateur grâce au logiciel d'application « 1352 Softcorr III ».

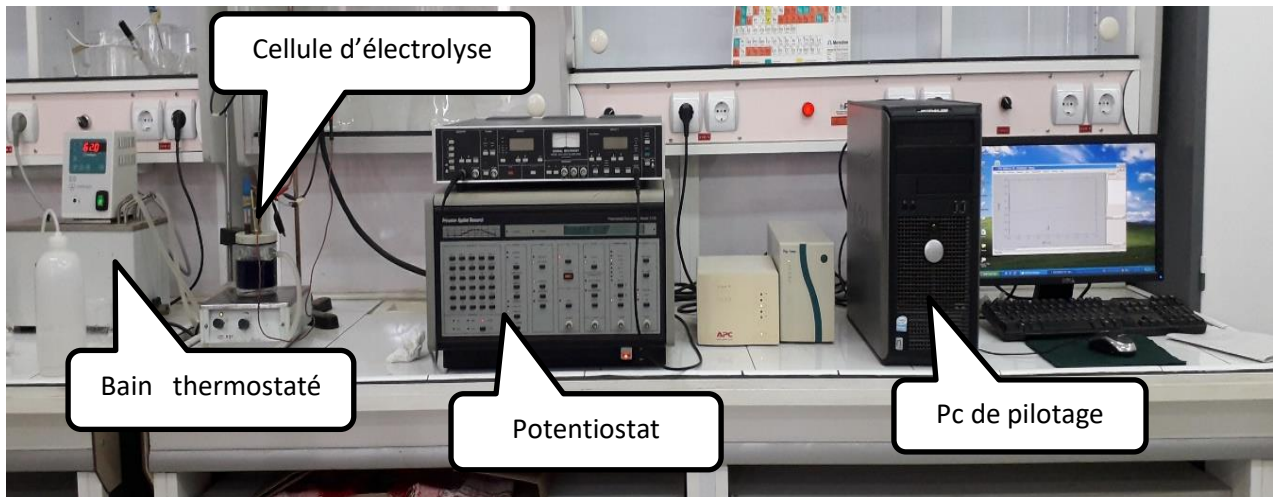


Figure 3. 4 : Montage de dépôt électrochimique.

Ce logiciel permet d'utiliser différentes méthodes de déposition : la voltampérométrie cyclique, la chrono-potentiométrie et la chrono-ampérométrie.

Dans ce cas, les dépôts sont réalisés en mode de potentiel imposé (chronoampérométrie). Le potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode est maintenu constant par le potentiostat. Les variations du courant de l'électrode de travail sont enregistrées en fonction du temps pendant toute la durée du dépôt.

La figure (3.4) représente l'enregistrement du courant généré pendant un processus de dépôt par chronoampérométrie. On peut observer trois différentes régions.

- Région (I): correspond à la charge de la double couche électrique ainsi qu'à la formation des premiers germes.
- Région (II): correspond à la croissance des germes et leur recouvrement, le temps de cette région est appelé, temps d'induction.
- Région (III): correspond au courant limite imposé par la diffusion des ions à Travers la solution.

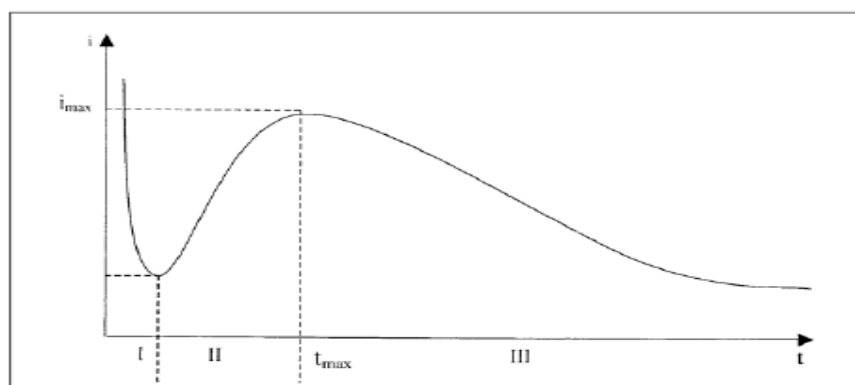


Figure 3. 5 : Schéma de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle

3.3 Procédure d'électrodéposition de Cu₂O

Dans un premier lieu on réalise le dépôt de Cu₂O sur le substrat métallique de type acier inoxydable 316L, à partir de 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (CuSO₄), avec une concentration de 0.4 M la solution étant complexée avec de l'acide lactique (C₃H₆O₃) à un pH de 9 ajusté avec une solution de hydroxyde de sodium (NaOH) d'une concentration de 1 M. La température maintenue à 60°C.

Le potentiel imposé est de (-0.4 V/ECS), l'agitation maintenue à 200 tours/min, le temps du dépôt est de 45 minutes pour toutes les expériences sauf pour l'étude de l'effet du temps de déposition de semi-conducteur ou on a varié le temps de dépôt. Le système est piloté par ordinateur à l'aide d'un appareil potentiostat (EG&G 270 A).

3.4 Cellule de photocatalyse

Le réacteur (cellule) permet de suivre la cinétique de photo-dégradation de divers composés organiques particulièrement les colorants. Nous avons utilisé un bécher de volume 80 mL dans lequel un volume de 50 mL de la solution du colorant bleu de méthylène est introduit puis on ajoute 1 mL de peroxyde d'hydrogène (30 %) et on plonge notre électrode et on laisse à l'obscurité pendant 20 à 30 min avant d'exposer à un la lampe d'une puissance de 300 Watt pour les mesures de photocatalyse.

Sous illumination, nous suivons la décoloration au moins pendant deux heures. Les mesures d'absorption sont faites sur un spectrophotomètre UV-visible de marque 'HITACHI', Le suivi de la cinétique de décoloration a été répété trois fois dans deux cas de concentrations de colorant différentes.

3.5 Techniques d'analyses

3.5.1 Mesure de pH

Le pH mètre utilisé au cours de ce travail (HANNA), muni d'une électrode de verre combinée. Pour ajuster le pH des solutions on utilise soit :

- Une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (1M).
- Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1M).

3.5.2 Spectrophotométrie UV/Visible

C'est une technique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm - 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm – 1400 nm).

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de Beer - Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration.

L'intérêt de la spectrophotométrie en chimie peut être de caractériser une espèce chimique, de déterminer la concentration d'une espèce en solution ou de suivre la cinétique d'apparition ou de dégradation d'une espèce quelconque.

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV /visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible ' HITACHI' à la longueur d'onde 663 nm pour le bleu de méthylène et 554 pour la rhodamine B.

3.4.2.2 Méthode de la droite d'étalonnage

Les courbe d'étalonnage

Afin de vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour les colorants utilisés dans le domaine des concentrations entre 0 - 10 mg/L. Les résultats sont illustrés sur le tableau 3.5 et 3.6

La courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance de RB et BM en fonction de leur concentration ont été tracée. La figure 3.4 et 3.5 illustre que la linéarité est respectée donc dans ce domaine de concentration la RB et BM respecte la loi de Beer-Lambert

Mode opératoire :

On prépare une solution mère (1) avec une masse $m=0.25\text{g}$ du bleu de méthylène dans une fiole de 250mL et on la laisse sous agitation pendant 30 min. La concentration de la solution précédente est de 1 g /L. A partir de la solution mère 1 on fait un prélèvement de 2.5mL dans une fiole de 250 mL (solution mère 2) de concentration 10 mg/L.

À partir de cette dernière nous avons préparé des solutions filles pour le tracé de la courbe d'étalonnage par l'UV avec la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}}=663\text{ nm}$, (Le même mode opératoire pour la rhodamine B avec $\lambda_{\text{max}}=554\text{ nm}$.) les valeurs sont données dans tableau 3.5 et 3.6

Tableau 3. 5 : les valeurs d'étalonnage pour bleu de méthylène.

Concentration(mg/L)	0.5	1	2	3	4	10
Absorbance	0.047	0.118	0.213	0.315	0.413	0.999

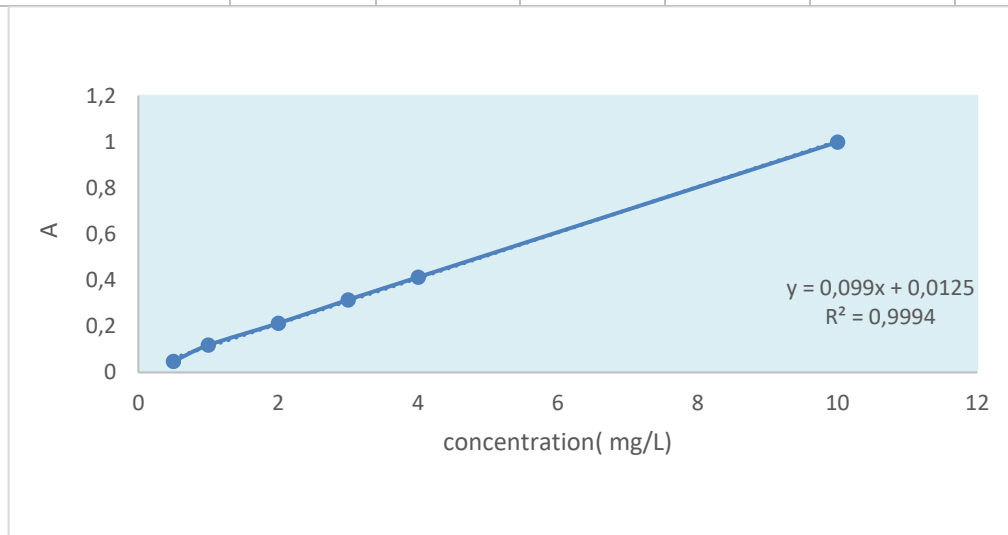


Figure 3. 6 : La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

Tableau 3. 6 : les valeur détalonnages pour la rhodamine B

Concentration(mg/L)	3	4	5	6	7	8	9	10
Absorbance	0.564	0.775	0.956	1.138	1.327	1.502	1.7	1.893

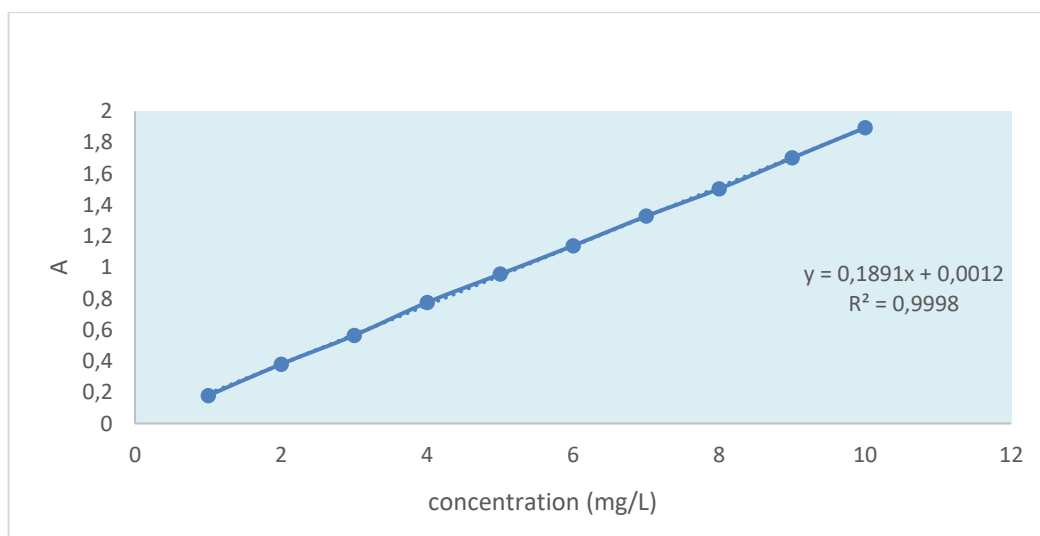


Figure 3. 7 : La courbe d'étalonnage de la rhodamine b.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter l'étude de la dégradation de deux colorant, la rhodamine B et le bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée photocatalyse hétérogène. Elle a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible en mesurant l'absorbance qui diminue en fonction du temps de traitement, et pour une durée de temps suffisamment longue, on obtient une absorbance nulle.

4.1 L'électrodéposition de Cu_2O

Pour l'électrodéposition, les paramètres opératoires (potentiel et pH) ont été déterminés après avoir tracé le diagramme E-pH pour le cuivre, on constate la zone de formation de Cu_2O comme le montre la figure 4.1.

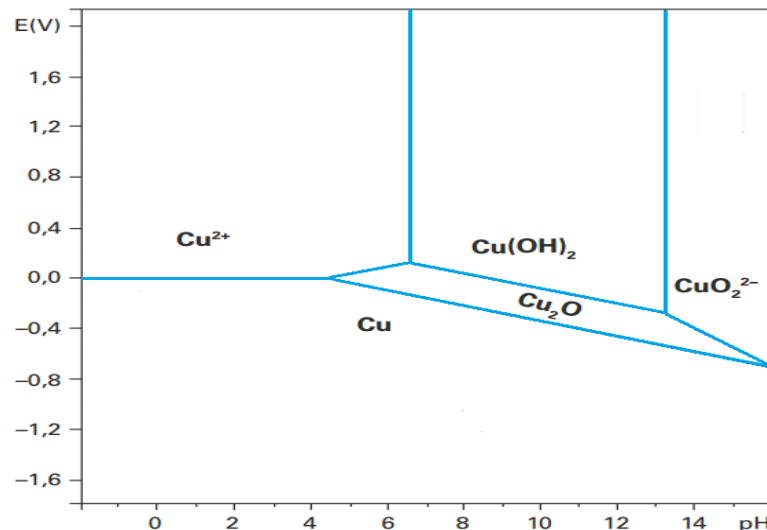
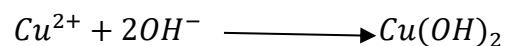


Figure 4. 1 : Diagramme de pourbaix du Cuivre

Comme la réaction se passe en milieu basique de $\text{pH} = 9$ et que l'ajout de la soude conduit à la formation du précipité $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Pour éviter la réaction de précipitation on ajoute de l'acide lactique (agent complexant) qui forme avec l'ion Cu^{2+} le complexe $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2$ alors l'équation de formation de l'oxyde cuivreux Cu_2O devient :

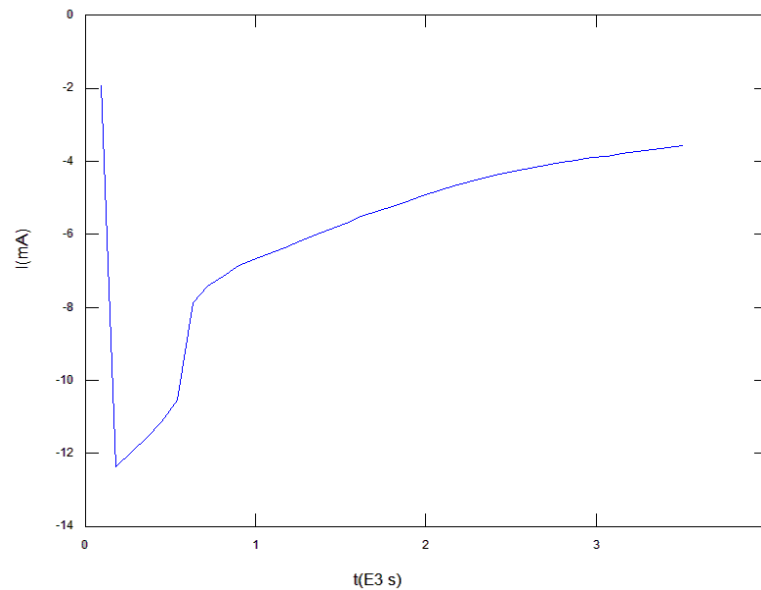
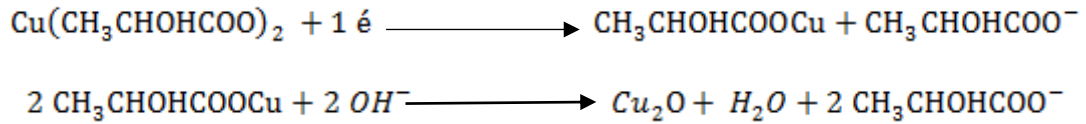


Figure 4. 2 : Courbe Chronoampérométrique $i = f(t)$ pour le dépôt de Cu_2O

4.2 Dégradation du bleu de méthylène et de rhodamine b sur Cu_2O

La dégradation des deux colorants bleus de méthylène et rhodamine b sur un substrat de Cu_2O se passe dans le réacteur montré dans le **Chapitre 3**. On verse un volume de 50 mL de la solution puis on introduit le substrat qui supporte le Cu_2O et on ajoute 1 mL de H_2O_2 (30% volumique) (sauf dans le cas d'étudier leur paramètre on varier le volume de H_2O_2) et on laisse à l'obscurité pendant 30 minutes avant d'exposer à une source de lumière naturellement ou bien artificiellement par une lampe commerciale d'une puissance de 300 watt, la distance entre la source lumineuse (lampe) et le réacteur est 15 cm.



Figure 4. 3 : Procédé de dégradation du colorant.

4.3 Essais de traitement par visible (lampe)

Pour toutes les expériences de visible, les prélèvements effectués à des intervalles de temps séparés (20 minutes), sous éclairages visible et en présence de photocatalyseur Cu_2O . Les résultats obtenus sont illustrés dans des représentations graphiques. Ces graphes montrent une diminution de la concentration du polluant dans la solution c'est-à-dire une augmentation du rendement de la dégradation du BM ou bien de RB.

4.3.1 Effet de temps pour d'électrodéposition de Cu_2O

Afin de vérifier le temps nécessaire d'électrodéposition de Cu_2O sur le substrat pour un meilleur taux de dégradation de colorant, on a testé 2 électrodes dans la solution aqueuse avec des temps de déposition différents (45min et 30 min). Les résultats obtenues sont représenté dans la figure 4.4.

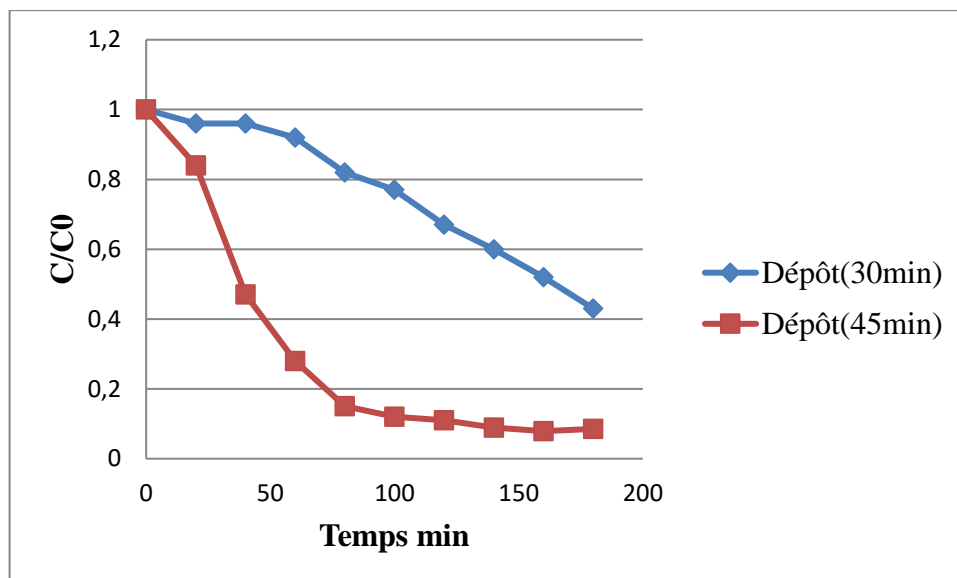


Figure 4.4 : Effet de temps d'électrodéposition de Cu_2O
 $\text{pH}_0=5$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}=1\text{mL}$, [Colorant : BM, RB]₀= 10 mg/L

On remarque que le dépôt de temps 45 min donne un traitement plus efficace pour la dégradation des polluants organiques, on obtient un taux de dégradation de 91% et de 57 % pour le dépôt de de temps 30 min.

4.3.2 Effet du temps de traitement

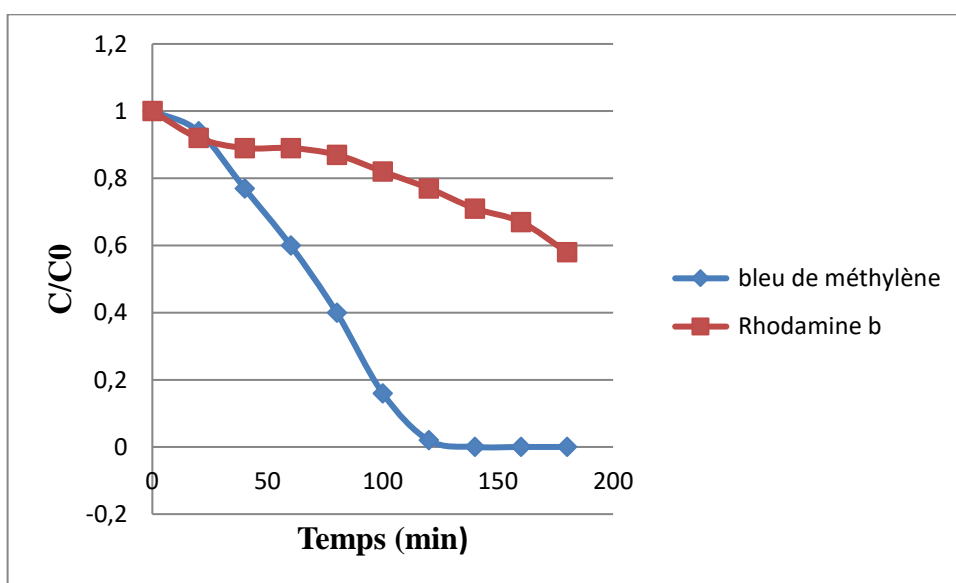


Figure 4.5 : Effet de temps sur la dégradation le bleu de méthylène et la rhodamine b
 $\text{pH}_0=5$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}=1\text{mL}$, [Colorant]₀= 5 mg/L

D'après la figure 4.5 on a remarqué que notre photocatalyseur Cu_2O est plus efficace pour le bleu de méthylène ce qui donne une dégradation totale d'après 2 heures d'irradiation, par contre la rhodamine b donne une dégradation de 31 % d'après 3 heures d'irradiation.

4.3.3 Effet de la concentration initiale C_0 du polluant

La concentration initiale du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre dans le procédé photocatalyse. Nous avons fait varier la concentration du bleu de méthylène et de la rhodamine b de 5 à 15 mg/L, les résultats sont illustrés dans les figures 4.6 et 4.7 respectivement :

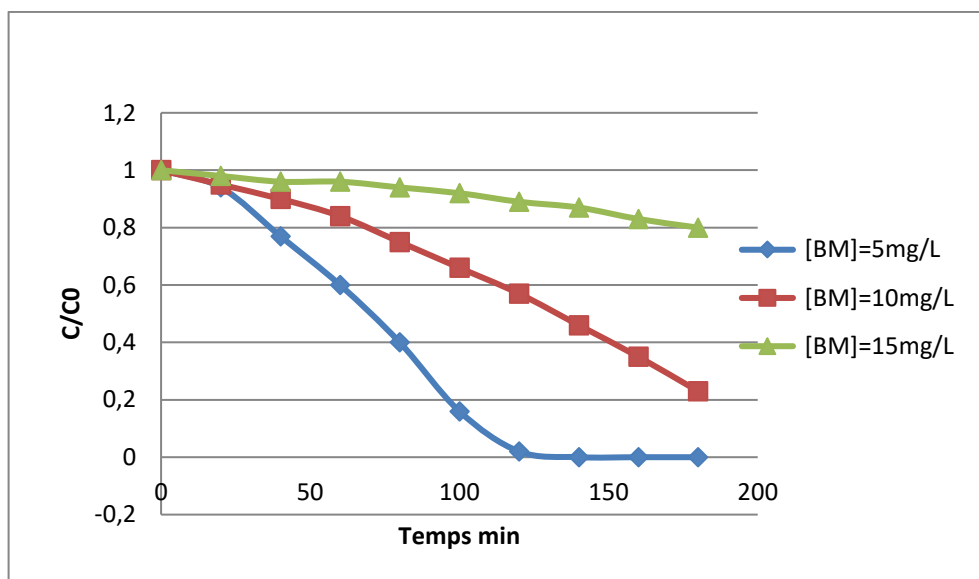


Figure 4. 6 : Effet de la concentration C_0 sur la dégradation du bleu de méthylène
 $\text{pH}_0=5$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}=1\text{mL}$

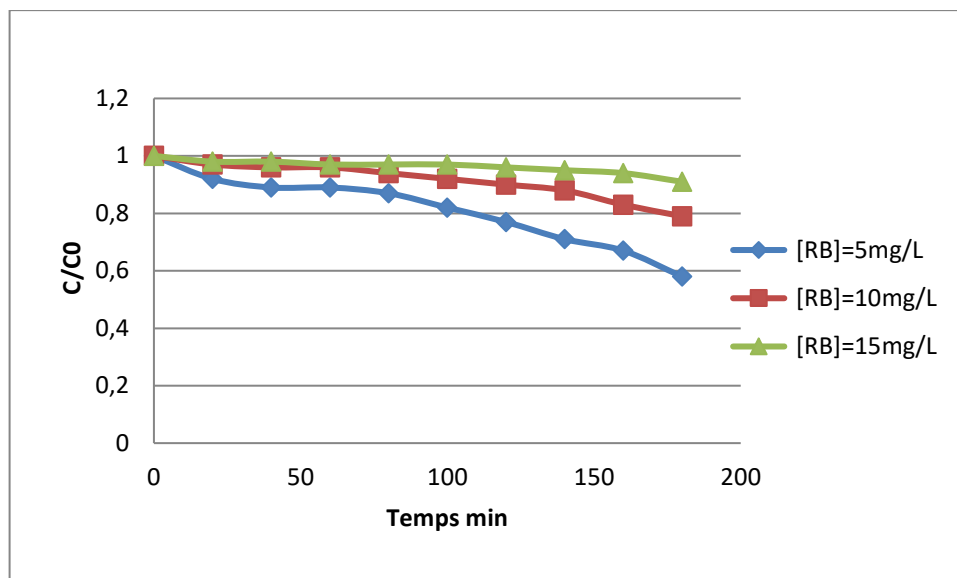


Figure 4. 7: Effet de la concentration C_0 sur la dégradation de la rhodamine b

$pH_0=5$, $T = 20^\circ C$, $V_{H_2O_2}=1mL$

Tableau 4. 1: Rendements de dégradation du BM et RB par le procédé photocatalyse en fonction de la concentration initial C_0 à ($t = 180$ min)

Concentration initial C_0 (mg/L)	Rendement BM %	Rendement RB %
5	100	42
10	92	31
15	20	09

Les figures 4.6 et 4.7 montrent que, lorsqu'on irradie la solution, le temps nécessaire pour la dégradation est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale de colorant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long.

L'augmentation de la concentration initiale de la solution en (BM ou bien RB) a pour effet d'augmenter la couleur de la solution qui devienne de plus en plus intense, ce qui empêche la pénétration de la solution par le champ lumineux radial et l'arrivée de celui-ci à la surface du semi-conducteur. Par conséquent, la génération de la quantité de radicaux $OH\bullet$ et $O_2\bullet$ sur la surface du semi-conducteur n'augmente pas. Cependant, leur concentration diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution aqueuse soit de BM ou bien RB.

Dans cette expérience, on conclut que la décomposition de polluant est grande, si la concentration de polluant est petite, donc il y'a une relation inversement proportionnelle entre la concentration et la décomposition du polluant ce qu'il produit un rendement élevé si le polluant est de faible concentration donc il y'a une relation inversement proportionnelle entre le rendement est la concentration de polluant.

La photocatalyse avec Cu_2O est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en faible concentration en solution aqueuse ainsi elle est adapté plus fort au bleu de méthylène puisque on a une dégradation totale pour la concentration 5mg/l et pour la rhodamine on a une dégradation moins importante de 42%.

4.3.4 Effet de pH initial

Vue l'importance de ce paramètre dans la photodégradation catalytique des colorants (BM et RB) qui peut influencer sur la charge de la surface du photocatalyseur et sur la structure de la molécule du polluant (forme anionique et forme moléculaire), nous avons étudié leur impact en utilisant le photocatalyseur Cu_2O déposé.

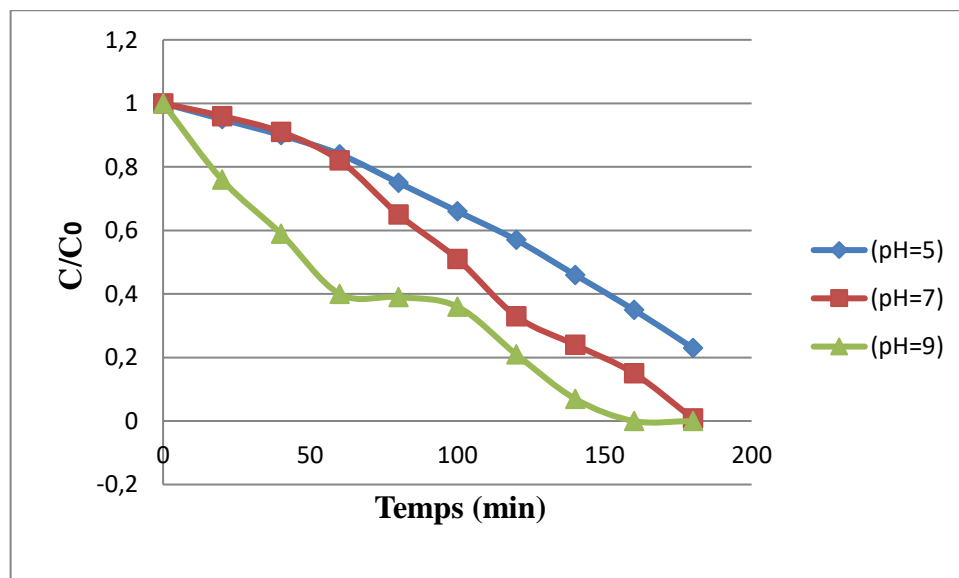


Figure 4. 8 : Effet de pH sur la dégradation du bleu de méthylène
 $\text{pH}_0=5$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}=1\text{mL}$, $[\text{Colorant}]_0= 10 \text{ mg/L}$

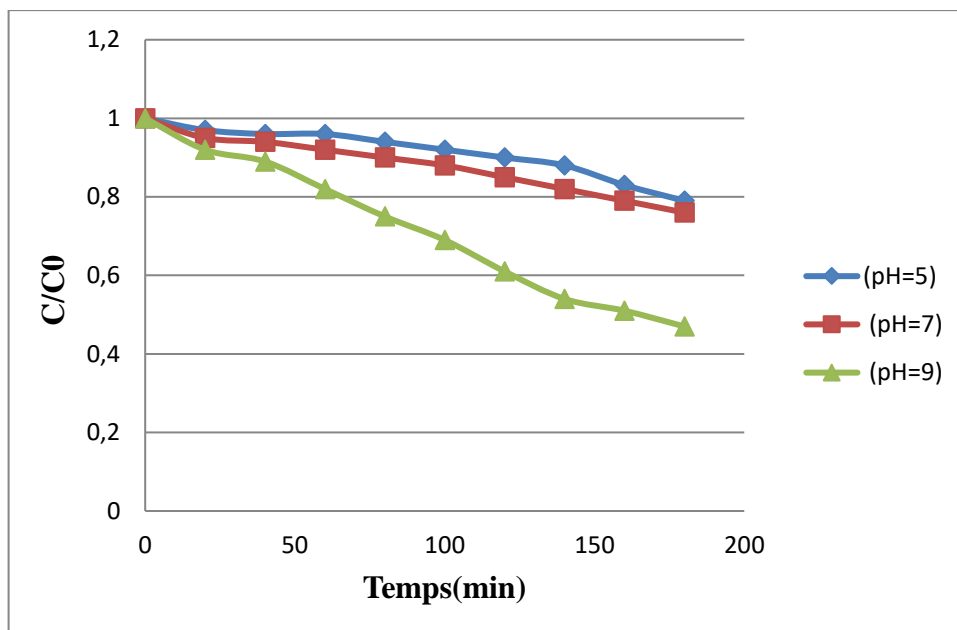


Figure 4. 9 : Effet de pH sur la dégradation du la rhodamine
 $pH_0=5$, $T = 20^\circ C$, $V_{H_2O_2}=1mL$, $[Colorant]_0= 10 mg/L$

Tableaux 4. 2 : Rendements de dégradation du BM et RB par le procédé photocatalyse en fonction du pH à (t = 180 min)

pH	Rendement BM %	Rendement RB%
5	77	21
7	92	24
9	100	53

On constate que le taux de dégradation de notre colorant augmente avec l'augmentation du pH. La meilleure dégradation est (53%) a été obtenue avec un pH de 9 pour la rhodamine b par contre dans le cas de bleu de méthylène on a obtient une dégradation nulle à pH basique aussi.

Le colorant étudié est adsorbé sur la surface de photocatalyseur de façon moins importante en milieu acide à cause des forces de répulsion entre la surface de catalyseur et le colorant.

4.3.5 Effet de la quantité de H₂O₂

H₂O₂ est parmi les oxydants utilisés pour la dégradation des colorants. Cette partie consiste à étudier l'effet de H₂O₂ à différents volume (1, 2, 3, 5, 10mL)

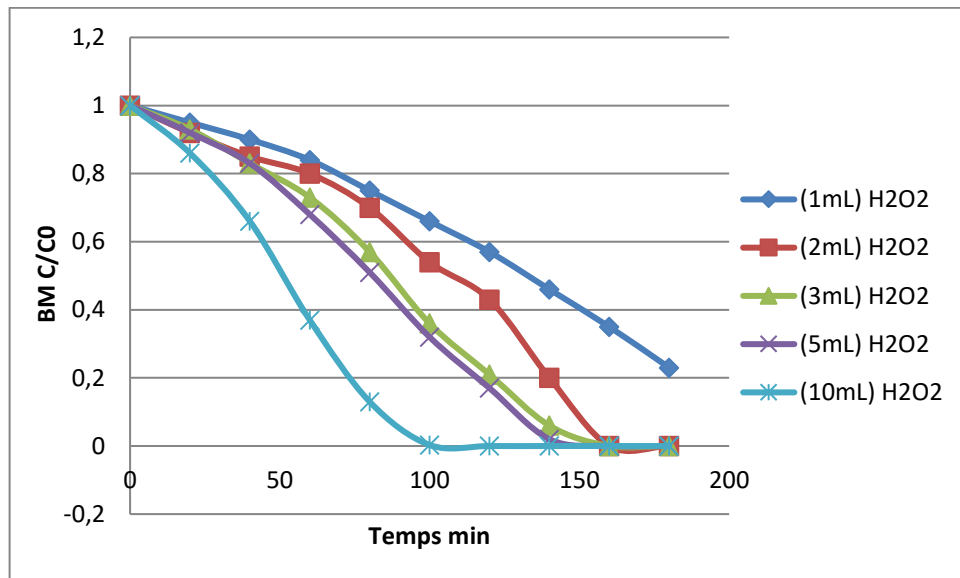


Figure 4. 10 : Effet de H₂O₂ sur la dégradation du bleu de méthylène
pH₀=5, T = 20°C, [Colorant]₀= 10 mg/L

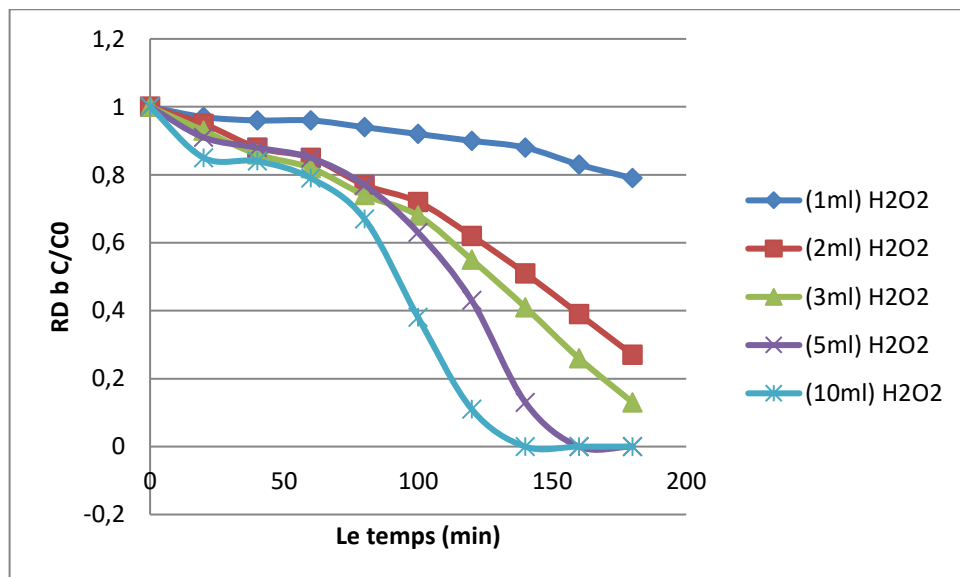


Figure 4. 11 : Effet de H₂O₂ sur la dégradation de la rhodamine
pH₀=5, T = 20°C, [Colorant]₀= 10 mg/L

Tableaux 4. 3 : Rendements de dégradation du MB par le procédé photocatalyse en fonction du volume de H₂O₂ ajouté à (t = 180 min)

Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Rendement BM %	Rendement RB%
1	92	31
2	100	73
3	100	87
5	100	100
10	100	100

Le volume de l'eau oxygéné est très important pour la dégradation du colorant plus rapidement, d'après les résultats, on a vu que à partir de volume de 2 ml jusqu'à 10ml pour le BM et de 5 à 10ml pour la RB on a une dégradation rapide par contre pour le volume de 1ml la dégradation se fait un peu lentement.

On constate que le pourcentage de dégradation du polluant BM ou bien RB augmente avec l'augmentation du volume de l'eau oxygénée. Ceci est dû à la formation des radicaux hydroxyles OH• à partir des H₂O₂ qui est largement connue comme étant la principale espèce oxydante responsable du processus de dégradation.



4.3.6 Effet de rapport V/S

Jusqu'à présent, les essais sont réalisés avec un volume de 50 ml. On a décidé d'une part de faire des essais avec différents volumes afin de voir son influence par rapport à la surface de substrat (4cm²). Les expériences réalisées correspondent à des volumes : 25 (V_{H2O2}= 0,5mL), 50 (V_{H2O2}= 1mL), 75 (V_{H2O2}=1,5 mL), 100(V_{H2O2}=2 mL), 150(V_{H2O2}=3 mL) et 200mL (V_{H2O2}= 4mL).

Les résultats sont représentés sur les figures 4.12 et 4.13

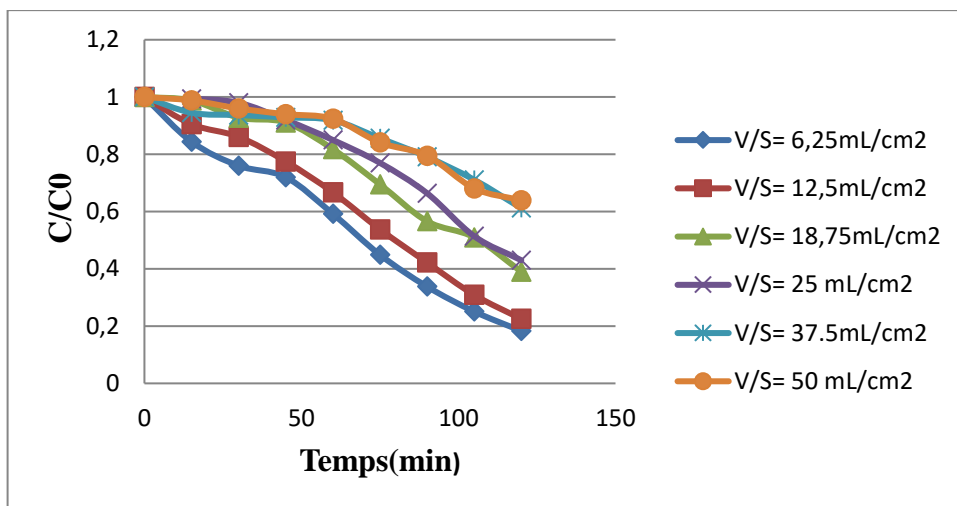


Figure 4.12 : Effet de rapport V/S sur la dégradation du bleu de méthylène
 $pH_0=5$, $T = 20^\circ C$, $[Colorant]_0= 10 \text{ mg/L}$

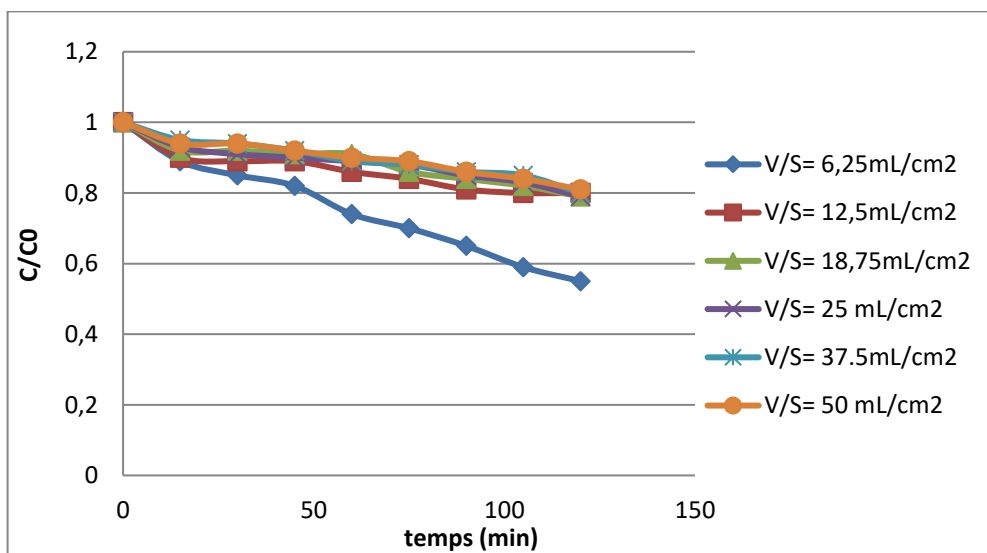


Figure 4. 13: Effet de rapport V/S sur la dégradation du la rhodamine b
 $pH_0=5$, $T = 20^\circ C$, $[Colorant]_0=10 \text{ mg/L}$

Tableaux 4. 4 : Rendements de dégradation du BM et de RB par le procédé photocatalyse en fonction du rapport V/S d'après 2 heure d'irradiation

Le rapport V/S de la solution (mL/cm ²)	Rendement BM %	Rendement RB%
6,25	82	45
12,5	78	27
18,75	61	21
25	57	20
37,5	39	19.9
50	37	18.7

D'après les figures 4.12 et 4.13 nous constatons qu'une augmentation du rapport de volume par rapport à la surface de substrat contribue à diminuer faiblement la fraction de polluant présent dans le milieu aqueux.

4.4 Essai de traitement par l'irradiation solaire

D'après les résultats sur l'efficacité de dégradation des polluants organiques bleu de méthylène et rhodamine b avec le catalyseur Cu_2O dans le visible, nous avons décidé de mener des essais en vue de tester la photoactivité de Cu_2O déposé sur un acier inoxydable en présence de la lumière solaire. Des expériences ont été alors réalisées en présence de la lumière solaire dans les mêmes conditions opératoires que dans le visible. La concentration initiale des colorants est prise à une valeur de 10 mg/L et le $\text{pH}_0=5$. La cinétique de photodégradation des polluants est donnée sur les figures 4.13 et 4.14.

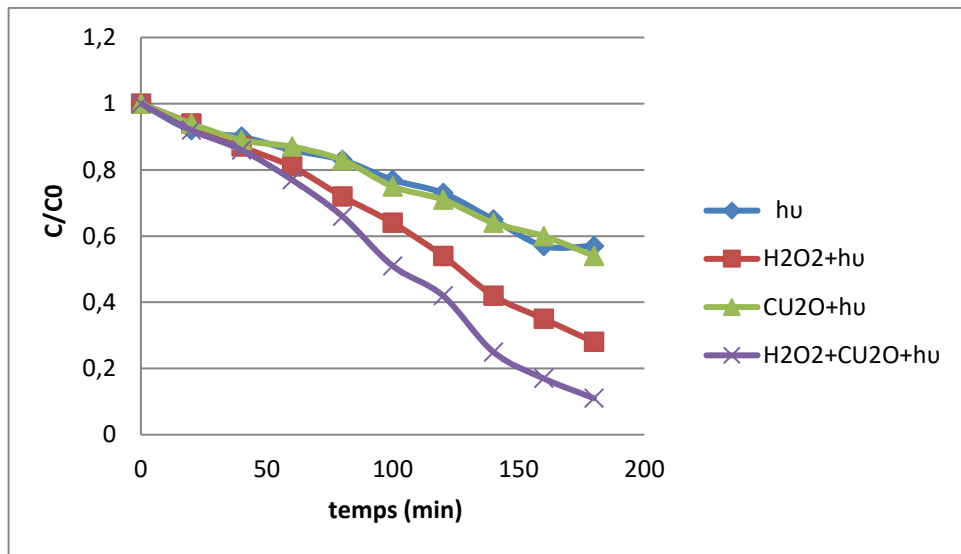


Figure 4.14: Effet de la lumière de solaire sur la dégradation du bleu de méthylène $\text{pH}_0=5$
[Colorant]₀= 10 mg/L.

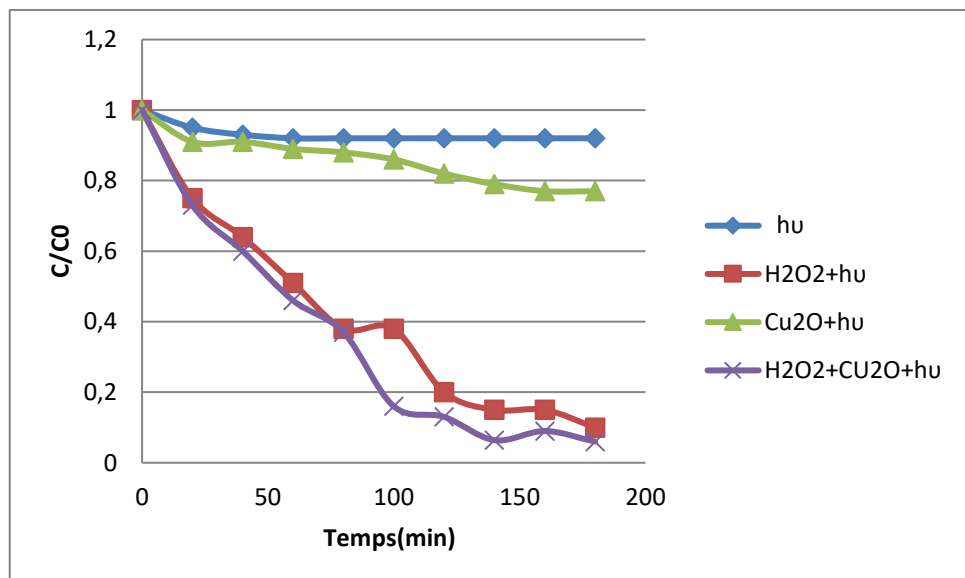


Figure 4.15: Effet de la lumière de solaire sur la dégradation de la rhodamine B, $\text{pH}_0=5$,
[Colorant]₀= 10 mg/L

Tableaux 4. 5 : Rendements de dégradation du BM et de RB en fonction de ($h\nu$ seul), ($h\nu + H_2O_2$), ($Cu_2O + h\nu$) et ($Cu_2O + h\nu + 1mL H_2O_2$) d'après 3 heure d'irradiation de solaire.

	Rendement BM %	Rendement RB%
$h\nu$	43	08
$h\nu + H_2O_2$	72	92
$Cu_2O + h\nu$	46	21
$Cu_2O + h\nu + 1mL H_2O_2$	97	94

L'activité photocatalytique par Cu_2O a été étudiée en vue de la dégradation de BM et RB à température ambiante sous l'irradiation de solaire. Le changement du taux de décoloration dans différentes conditions est illustré à la figure 4.14 et 4.15. Comme indiqué à la trace $h\nu$ seul, le bleu de méthylène et la rhodamine b était moins dégradée (environ 43% pour le BM et 8% pour la RB) observée en l'absence de catalyseur et de H_2O_2 sous irradiation de solaire, suggérant que le colorant est photostable.

Même sous irradiation de solaire et en présence de Cu_2O , les deux colorants étaient encore un peu difficile à dégrader (46% MB, RB 21%). Cependant, comme le montre la trace de $h\nu + Cu_2O + H_2O_2$ (97% BM, 94% RB), il a été presque totalement dégradé par les rayons de solaire, ce qui suggère que l'irradiation par les rayons de solaire est essentielle pour la dégradation catalytique des polluants organiques.

En particulier, en comparant le cas ($h\nu + Cu_2O + H_2O_2$) et ($h\nu + Cu_2O$) qui montre les courbes de photodégradation de la solution de BM et RB avec H_2O_2 et sans H_2O_2 respectivement, nous pouvons facilement voir que, lors de l'ajout d' H_2O_2 , le catalyseur Cu_2O présentait une amélioration considérable de la dégradation de la solution. Cela est dû au fait que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) et les anions radicalaires superoxydes ($O_2^{\bullet-}$) sont les espèces oxydantes principales dans les processus photocatalytiques.

Par conséquent, il est important que l'électron excité dans la bande de conduction soit balayé par un agent externe afin d'empêcher sa recombinaison avec le trou positif. Ici, H_2O_2 joue deux rôles importants non seulement en tant qu'oxydant fort, mais également en tant que piège à électrons, qui peut augmenter la dégradation photocatalytique en contribuant à la formation de OH^\bullet et en inhibant la recombinaison électron-trou à la surface du semi-conducteur.

4.5 Comparaison entre la lumière de solaire et la lumière artificielle

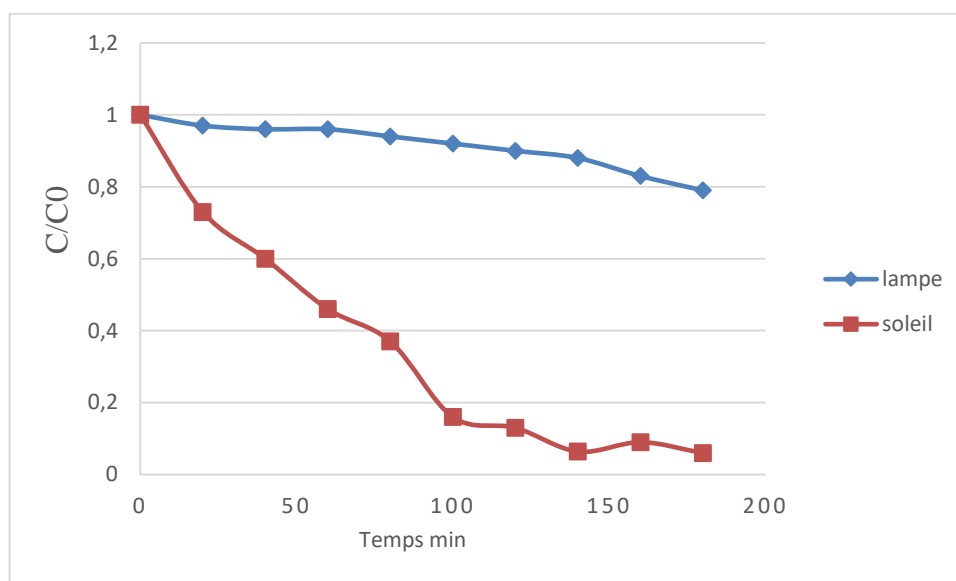


Figure 4.16 : Effet de dégradation de rhodamine B

sous l'irradiation visible et solaire, conditions, $pH_0=5$, $[Colorant]_0= 10 \text{ mg/L}$, $V_{H_2O_2}=1\text{mL}$

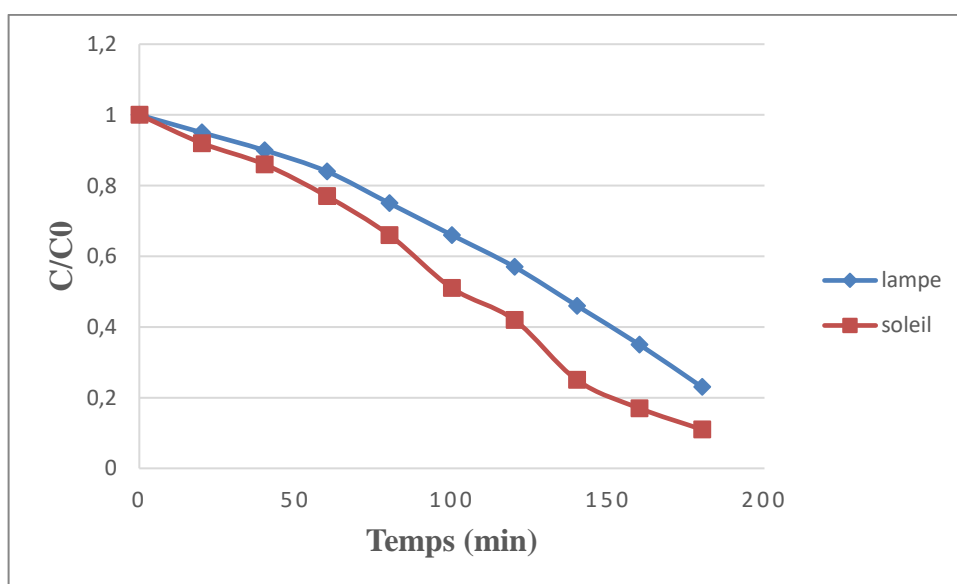


Figure 4.17 : Effet de dégradation de bleu de méthylène

sous l'irradiation visible et solaire, $pH_0=5$, $[Colorant]_0= 10 \text{ mg/L}$, $V_{H_2O_2}=1\text{mL}$

Les figures 4.16 et 4.17 montrent que la réaction sous irradiation de solaire est plus rapide que celle avec l'irradiation visible. En effet, un taux d'élimination de (92% RB, 97% BM) est obtenu après 180 min sous l'irradiation de solaire, alors que sous la lampe visible ce taux n'est que de (31 % RB, 92% BM). Ceci est probablement dû à la photoactivité de Cu_2O qui est plus intense dans de solaire que dans le visible, car le

rayonnement solaire contient en plus des rayonnements visibles des UV qui sont connues par leur intensité.

Conclusion et perspectives

L'intérêt principal de la photocatalyse réside dans son efficacité à éliminer une large gamme de polluants, en particulier ceux difficilement oxydables par les méthodes conventionnelles. En outre, cette technique permet de transformer certains composés toxiques en composés moins toxiques.

Face aux difficultés (filtration ou séparation du photocatalyseur avec l'eau) liées à l'utilisation de l'eau traitée par photocatalyse utilisant des semi-conducteurs sous forme de poudre, les limites liées à la technique (les limites de transfert de masse, diminution l'efficacité de la dégradation à cause de l'excès en catalyseur qui va empêcher la pénétration des rayons), la photocatalyse supportée peut être une voie alternative et révolutionnaire.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à élaborer et caractériser un photocatalyseur à base de Cu_2O pour des applications environnementales.

Tout d'abord nous avons réalisé une électrodéposition potentiostatique des couches minces d'oxydes cuivreux Cu_2O sur un substrat d'acier inoxydable de type 316 L, qui est un matériau disponible et bon marché. Nous avons travaillé avec une solution aqueuse dans des conditions proprement fixes en particulier le pH de dépôt, le potentiel imposé, le temps de dépôt et la température. Ensuite on est passé à étudier les paramètres qui influencent la photocatalyse hétérogène.

Les résultats obtenus en testant l'élimination de deux colorants (BM et RB) avec une source de lumière artificielle et naturelle (soleil) par le photocatalyseur Cu_2O déposé ont montré :

- La dégradation des colorant avec un dépôt de 45 min est plus efficace en obtient un taux de dégradation de 91% par contre dans le cas de dépôt 30min on obtient un taux de dégradation 57%.
- L'influence de la concentration initiale en BM ou bien RB montre que l'augmentation de la concentration du polluant diminue l'efficacité de photodégradation. Cependant, plus la concentration initiale de polluant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. Donc la photocatalyse avec Cu_2O est une méthode adaptée à la dégradation des polluants en faible concentration en solution aqueuse.

- L'ajout d'un agent oxydant (H_2O_2) avec un volume de 2 mL pour le BM et 5 mL pour la RB permet d'obtenir une élimination totale du colorant au bout de 180 min.
- Un pH de milieu basique (pH=9) accélère mieux l'élimination des deux colorants.
- L'augmentation de rapport V/S diminue le taux de dégradation de colorant.

La photodégradation des polluants en utilisant le Cu_2O déposé sur des plaques en acier, avec la lumière solaire peut en faire un procédé économiquement viable, puisque l'énergie solaire est une source d'énergie naturelle abondante. Cette énergie solaire peut être utilisée à la place des sources de lumière artificielle qui ont besoin d'une haute puissance électrique ce qui est coûteux et dangereux. Dans les pays tempérés comme l'Algérie la lumière intense du soleil est disponible donc la lumière solaire pourrait être efficacement utilisée pour la dégradation photocatalytique des polluants dans les eaux usées. En cas d'une grande surface qui exige une dégradation photocatalytique, la lumière du soleil serait la source ultime.

Ce travail se voulait une source importante d'informations concernant la photodégradation d'un colorant et l'influence de quelques paramètres. Pour une étude future, nous lancerons les suggestions suivantes :

- Tester d'autres substrats ou d'autres réactifs.
- L'optimisation des paramètres étudiés.
- Donner plus d'importance à ce procédé et lancer plus de recherche pour son amélioration.

Référence bibliographique

- [1] T.Liu, H. Ke, H.Zhang, S.Duo,Q. Sun, X. Fei, G. Zhou, H. Liu, L.Fan, *MaterialScience in SemiconductorProcessing* 26(2014)301–311.
- [2] L. QI, B. I. Lee, J. M. Kim, E. Jang, J.Y. Choe, *Journal of Luminescence* 104 (2003) 261266.
- [3] T. Iwashita, S. Ando,*Thin Solid Films* 520 (2012) 7076–7082.
- [4] G.L. Agawane, S. W. Shin, A.V. Moholkar, K.V. Gurav, J. H. Yun, J. Y. Lee,J. H. Kim,*Journal of Alloys and Compounds* 535 (2012) 53–61.
- [5] P. A. Luque, M. A. Quevedo-Lopez, A. Olivas, *Materials Letters*106(2013)49–51.
- [6] X. Jiang, M. Zhang, S. Shi, G. He, X Song and Z. Sun « Microstructure and optical properties of nanocrystalline Cu₂O thin films prepared by electrodeposition », *Nanoscale Research Letteres*,2014.
- [7] G. Wu, W. Zhai, F. Sun, W. Chen, Z.Pan , W.Li « Morphology-controlled electrodeposition of Cu₂O microcrystalline particle films for application in photocatalysis under sunlight », *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 4026–4030.
- [8] X. Yu, L .Huang a, Y Wei b, J. a, Z. Zhao a, W. Dai a, B. Yao a « Controllable preparation, characterization and performance of Cu₂O thin film and photocatalytic degradation of methylene blue using response surface methodology », *Materials Research Bulletin* 64 (2015) 410–417
- [9] D. Zhang, « Synergetic effects of Cu₂O photocatalyst with titania and enhanced photoactivity under visible irradiation », *College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, PR China*,2013.
- [10] Dimitri galayko Unit' e d'enseignement 'Elec-info pour master ACSI ` a l'UPMC Octobre-d'ecembre 200
- [11] C. kittel, *physique de l'état solide*, édition Dunod, Paris (1998)
- [12] Y. DUFIL, «Self-assembled monolayer and noble metal nanostructures: preparation and application to organic photovoltaics», *Aix-Marseille Université*, 2019.
- [13] T. Zimmer, *Université de Bordeaux, Franc Semi-conducteurs et jonction p-n*,2014.
- [14] *Physique des Semi-conducteurs, Faculté des Sciences Exactes Université de Béjaia, Algérie.*
- [15] F. Lévy, « *Physique et technologie des semiconducteurs* », Ed PPUR presses polytechniques, (1995).

- [16] S. BOURAS, « Etude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs A_2PtH_6 , ($A=K, Rb, Cs$), $NaXIrH_6$ ($X= Ca, Sr, Ba$) et $BexMg_{1-x}SyTezSe_{1-y-z}$ par ab initio » UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF 1,2015.
- [17] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine, 1992
- [18] F. Ynineb, Thèse de magister, Université de Constantine, 2010
- [19] A. Khan, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2006
- [20] H. Abdelkader « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrice », Thèse université des Freres mentouri constantine ,2016.
- [21] John R. Arthur, Specimen handling, preparation, and treatments in surface characterization. Plenum Publishers, New York, 1998
- [22] S. Hariech, Thèse de magister, Université Constantine, 2009
- [23] L. Fouzia, Thèse de magister, Université de Constantine, 2009
- [24] F. ZAKIA « Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium pore », Université Abou Bakr Belkadi –Tlemce, 2013
- [25] S, DERBAL « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », Université Ferhat ABBAS- Setif1, 2014.
- [26] B. Bouzidi « dépôt par electrodeposition et caracterisation de materiaux destines a la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces ». Mémoire de Magister de l'université de Ferhat Abbas. Sétif
- [27] G TEMAM, « Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique », université biskra-, 2015 .
- [28] A.G. « Relations structure/composition/propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique ». Thèse de doctorat, Université de LA ROCHELLE, 2010. Versions 1-1 Feb 2012. BOUGERA-Boumerdes, 2010
- [29] J. Bran. « Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : corrélation avec les propriétés magnétorésistives. Science des matériaux . Université de Rouen », 2012.
- [30] ATTAB Sarah 28 / 11 / 2011 : « amélioration de la qualité microbiologique des eaux épurées par boues activées de la station d'épuration Haoud berkaoui par l'utilisation d'un filtre à sable » mémoire de magister ; université kasdi merbah-ouargla ; département des sciences de la nature et de la vie.
- [31] Chocat.B, 1992 : Techniques alternatives en assainissement pluvial.
- [32] développement durable sur vedu : [http://www.vedura.fr/environnement/eau/eaux usées](http://www.vedura.fr/environnement/eau/eaux_usées).

- [33] LARTIGUE B, Déstabilisation d'une suspension de silice colloïdale par un sel d'aluminium. Relation entre les phénomènes de surface, la structure et la granulométrie des floes, Docteur de l'INPL, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994.
- [34] METAHRI Mohammed Saïd, Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes, Cas de STEP Est de ville de Tizi-Ouzou, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012, pp 172.
- [35] BAUMONT S, CAMARD J P, LEFRANC A, FRANCONI A, Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 2004, pp 220
- [36] Farhi A, 2001 : Contribution à l'étude d'impact des rejets de la tannerie d'Oued elberdi (W.Bouira), thèse.
- ([37]) GUERGOUR Saida « Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton »
- [38] J. Reungoat, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zeolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement des effluents aqueux industriel », thèse doctorat, Université de Toulouse, (2007).
- [39] BOUMAZA Salim « Etude d'un procédé intégré pour l'élimination de colorants : Couplage de l'adsorption et de la photocatalyse » thèse doctorat ; Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
- [40] J.L. Acero, F.J. Benítez, F.J. Rea I, M. González, Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters, *J. Haz. Mat.*, 153, 2008, 320-328.
- ([41]) B. Langlais, D. A. Reckhow, D. R. Brink, Ozone in water treatment, AWWA Research foundation, Compagnie générale des eaux, Paris, France.
- [42] J. Staehelin, and J. Hoigné, Decomposition of ozone in water : rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. And Techn.*, 16, 1982, 676-680.
- [43] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *J. Hazard. Mat.*, 92, 2002, 33-50.
- [44] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews* 93 (1993) 671-698
- [45] Fujishima A. et K. Honda: Electrochemical photolysis of water at a semi-conductor electrode. *Nature*, 1972, 238 (5358): 37-38.

- [46] HAFIR Fawzi et LATBI Lyes « dégradation des polluants organiques par voie photocatalytique en milieu aqueux » Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur
- [47] Atef A, 2013. « Elaboration de TiO₂ sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire: Caractérisation électrochimique et Performance photocatalytique. Thèse de Doctorat, Université El Manar, Tunisie, 132.
- [48] Y.H. Huang, Y.J. Huang, H.C. Tsai, H.T. Chen, Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 41 (2010) 699-704
- [49] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis today 53 (1999) 115- 129.
- [50] S. HELALI, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de Lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.
- [51] Akpan, U.G. and Hameed, B.H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. Journal of Hazardous Materials, 2009. 170(2–3): p. 520-529.
- [52] Sudha, D. and Sivakumar, P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015. 97: p. 112-133.
- [53] « photocatalytique de la rhodamine B en milieu hétérogène » université Abou bakr belkaid – tlemcen faculté des sciences, mémoire de master.
- [54] P A Korzhavyi, B Johansson « Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation » Technical Report SKB TR-11-08, Institute royale de technologie de suède, 2011
- [55] L. Wang, Thèse de doctorat, Université de Texas Arlington, 2006.
- [56] Audrey Chapelle « Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂ » Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, France, 2012
- [57] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, and R. Vasanthi, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate, Applied physics letters, Vol. 88, 2006, 163502

- [58] P A Korzhavyi, B Johansson « Literature review on the properties of cuprous oxide Cu_2O and the process of copper oxidation » Technical Report SKB TR-11-08, Institute royale de technologie de suède, 2011
- [59] J.P. Hu, D. J. Payne, R. G. Egdell, On-site interband excitations in resonant inelastic
- [60] I. S. Brandt, & M. A. Tumelero & S. Pelegrini¹ & G. Zangari⁴ & A. A. Pasa
" Electrodeposition of Cu_2O : growth, properties, and applications", CrossMark, 2017
- [61] J XU¹, H WANG¹, H GU¹, C ZENG¹ and Y YANG Xray Facile Synthesis of Cu_2O Nanocubes and Their Enhanced Photocatalytic Property Assisted by H_2O_2 " scattering from Cu_2O , Physical Review B, Vol. 77, 2008, 155115 (1-10).
- [62] M.zhao, Y.Jaing, J.Lv, Y.Sun, L.Cao, G.He ,Z.Sun, Microstructure, morphology and sunlight response of cuprous oxide thin films , J Mater Sci :Mater Electron (2016) 27 ;1799-1804.