

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERRI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie-Physique

Option : Electrochimie

Présentée par :

AMRANE Rahma

Thème

Synthèse du polypyrrole en présence de sels de cérium

Soutenu le : 06/10/2016 devant le jury :

Mr. KADRI Abdelaziz	Professeur	UMMTO	Président
Mme. IDIRI Naima	Maitre assistante (A)	UMMTO	Examinatrice
Mme. BENMOUHOU B Chabha	Maitre de Conférences (B)	UMMTO	Rapporteur

Dédicaces

Si tu veux devenir quelqu'un dans la vie et accomplir quelque chose, écoute toujours ton cœur. Si ton cœur ne te donne pas les réponses, ferme tes yeux et pense beaucoup à tes parents. Tu surmonteras alors tous les obstacles et tes problèmes disparaîtront.

A mes Parents...

A la mémoire de ma tante Adjia..

“What we learn with pleasure, we never forget” *Alfred Mercier*

“Be less curious about people and more curious about ideas” *Marie Curie*

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné la force et le courage pour mener à terme ce travail de mémoire.

Nombreuses sont les personnes que j'aimerais remercier pour m'avoir aidée et soutenue tout au long de ce travail au sein du laboratoire physique et chimie des matériaux (LPCM) à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Je commence par ma promotrice Mme C. BENMOUHOU pour m'avoir proposé ce sujet de recherche mais aussi et surtout pour m'avoir fait confiance, me permettant de mener à bien notre travail. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir fait bénéficier de son savoir, de son expérience et de ses conseils scientifiques. Je la remercie également pour sa disponibilité et pour la mise en valeur de notre travail.

J'aimerais remercier Mr A. KADRI et Mme N. BENBRAHIM pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire et pour avoir mis à ma disposition tout le matériel nécessaire pour la réalisation de ce mémoire. Je remercie également Mme N.IDIRI qui m'a aidé dans mon travail et pour le temps qu'elle m'a offert.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr S. HOCINE qui m'a aidé au maximum pour avancer dans ce travail. Sans ses encouragements et son soutien, je ne serai jamais arrivée à ce stade de ma formation.

Je tiens à remercier sincèrement Mr T. MERZOUK, Mr A. SAIFI, Mr A. SAAL et L.MERZOU, aussi Mr M. MECHOUET, Mr S. BOUDINAR, Mr A. ADKHIS et son équipe, Mme D. MOHELLEBI, Mme B. BENFEDA et Mme L. HAMADOU, et toute l'équipe du LPCM.

Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à tous les enseignants de la faculté des sciences, département de chimie, à Da Moustafa et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Un remerciement exceptionnel et très chaleureux est adressé à ma famille AMRANE : mes parents et mon cher frère SidAli et mes sœurs: Dyhia, Samira, ma chère Sarah et la petite Asma.

Un remerciement exceptionnel est adressé aussi aux familles RAHALI et TIFAOU pour leurs soutiens. Merci d'être été toujours à mes côtés.

Merci aussi à tous mes amis sans exceptions.

Sommaire:

Introduction Générale	01
Chapitre I : Partie bibliographique	
I.1/Polymères conducteurs	02
I.1.1/Historique.....	02
I.1.2/Définition et Généralité.....	02
I.1.3/ Structure électronique des polymères conducteurs.....	03
I.1.4/Dopage des polymères conducteurs.....	03
I.1.5/ Modes de synthèse	04
I.1.6/ Application des Polymères conducteurs.....	05
I.2/Polypyrrole	05
I.2.1/Généralités.....	05
I.2.2/Modes de synthèses :	
-a/ Chimique.....	06
-b/ Electrochimique.....	07
I.2.3/ Applications du Polypyrrole.....	07
I.3/ Cérium et Oxyde de cérium	08
I.3.1/Généralités.....	08
I.3.2/ Structure cristalline de l'oxyde de cérium.....	09
I.3.3/ Modes de synthèses :	
-a/ Chimique.....	09
-b/ Electrochimique.....	09
I.3.4/ Applications de l'oxyde de cérium.....	10
Références bibliographiques.....	11
Chapitre II : Techniques expérimentales :	
II.1/Méthodes électrochimiques	13
II.1.1/Dispositif de Mesures électrochimiques	13
II.1.2/ Méthodes de caractérisations électrochimiques.....	13

II.1.2.1/ La voltammétrie cyclique.....	13
II.1.2.2/ La chronopotentiométrie.....	13
II.1.2.3/La chronoampérométrie.....	14
II.2/ Techniques de caractérisations Physico-chimiques.....	14
II.2.1/Microscope électronique à balayage (MEB).....	14
II.2.2/ Diffraction des rayons X (DRX).....	15
II.2.3/ Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).....	15
II.2.4/Analyse UV-Visible.....	15
Références bibliographiques.....	16
Chapitre III : Résultats et discussions :	
III.1/En présence d'un sel de cérium (III).....	17
III.1.A/ Le comportement électrochimique de Pt dans une solution de Ce(NO ₃) ₃	17
III.1.B/ Le comportement électrochimique de l'ITO dans une solution de Ce(NO ₃) ₃	20
III.1.C/Le comportement électrochimique de Pt, ITO et Au dans une solution de K ₂ SO ₄ 0.1M contenant du Py 0.1M.....	25
III.1.D/Le comportement électrochimique de Pt et ITO dans une solution de Ce(NO ₃) ₃ 0.1M contenant du Py 0.1M.....	29
III.2/En présence d'un sel de cérium(IV).....	33
a- Caractérisation des poudres.....	34
-MEB.....	34
-FTIR.....	35
-DRX.....	36
-Conductivité.....	36
b- Caractérisation du surnageant.....	37
-Par UV.....	37
-Par voie électrochimique.....	40
Références bibliographiques.....	41
Conclusion Générale.....	42

Annexe

Liste d'abréviation:

PCs : Polymères conducteurs

PCIs : Polymères conducteurs intrinsèques.

Py : Pyrrole

PPy : Polypyrrole

ESS : Electrode Saturée aux sulfates (Electrode des sulfate mercurieux saturée aux K_2SO_4).

ITO : Oxyde d'indium et d'Etain ($In_xO_ySn_z$).

Pt : Platine

Au : Or

M : mol.L⁻¹

CA : Chronoampérométrie

CP : Chronopotentiométrie

Les matériaux polymères ont toujours occupé une position importante dans l'histoire de l'humanité pour les avantages qu'elles procurent dans les diverses applications de la vie quotidiennes.

Le besoin en nouveaux matériaux augmente de plus en plus, ce qui pousse l'homme à améliorer et perfectionner les propriétés des matériaux qu'il fabrique en les combinant entre eux de diverses manières. Le produit issu de cette association est communément appelée 'matériau composite'.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de matériaux à base de polypyrrole comme polymères conducteurs, lequel nous avons tenté de réaliser dans un milieu contenant des sels métalliques/oxyde de terre rare à savoir le cérium. Notre point de départ était en effet le travail portant sur le composite (polypyrrole/nanoparticules d'oxyde de cérium)¹. Ce matériau synthétisé à partir de solutions colloïdales contenant des NPs de CeO₂ a démontré, pour rappel de très bonnes performances en matière de protection du fer contre la corrosion.

Pour notre part, nous avons tenté d'étudier la polymérisation directe du pyrrole à partir de bains contenant des cations de cérium (III et IV).

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Une partie bibliographie qui résume des généralités sur les polymères conducteurs, particulièrement le polypyrrole, cérium et son oxyde CeO₂ ainsi que les composites. Les propriétés, les méthodes de synthèses et quelques applications sont aussi exposées.

Le chapitre 2 décrit brièvement le mode opératoire et les méthodes de caractérisation électrochimiques ou non électrochimiques que nous avons employés.

Le chapitre 3 est dédié à la discussion des résultats relatifs à la synthèse du polypyrrole dans des milieux contenant les cations cérium (III) et (IV). Diverses caractérisations ont été abordées.

Nous terminerons par dresser quelques conclusions et proposer quelques perspectives à ce travail.

¹ : C. BENMOUHOU, thèse de doctorat en chimie, UMMTO, (2015)

Nous présenterons dans ce chapitre un aperçu bibliographique concernant les polymères conducteurs particulièrement le polypyrrole, le cérium et ses oxydes ainsi que les propriétés de ces deux composés, les modes de synthèse et leurs différentes applications.

I.1/Polymères conducteurs intrinsèques :

Depuis longtemps, les polymères ont été utilisés comme isolants ou diélectriques dans le domaine d'électricité et l'électronique[1]. A partir des années 50, des applications spécifiques ont exigé la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux constitués de polymères possédant une conductivité électrique importante, sont nommés « polymères conducteurs »[2].

I.1.1/Historique :

Au milieu du XIXe siècle, Henry Letheby fut le premier à synthétiser la polyaniline (PAni) [3,4] à partir des produits d'oxydation électrochimiques et chimiques de l'aniline dans des milieux acides sur une électrode de platine. Il a noté que la forme réduite du polymère était incolore alors que la forme oxydée était de couleur bleue. Au fil des années, plusieurs recherches ont permis de montrer que les composés organiques étaient susceptibles de transporter le courant électrique[5].

C'est ainsi qu'en 1973, la mise en évidence par Walatka *et al.* d'une conductivité de type métallique (environ 10^3 S.cm^{-1} à température ambiante) pour le polynitrure de soufre dont la formule chimique est $(\text{SN})_x$ a été le point de départ de nombreux travaux sur les polymères conducteurs[4].

En 1974, dans un laboratoire de chimie dirigé par H. Shirakawa, lors de la préparation du polyacétylène, un film de couleur argentée fut obtenu par erreur à la place d'une poudre noire, forme sous laquelle on obtenait habituellement le polyacétylène. Dans cette même période, A.J. Heeger et A. MacDiarmid s'intéressaient à la conduction électrique dans des matériaux non métalliques[4].

En 1977, Shirakawa, Heeger et Mac Diarmid [6,7] ont démontré qu'il était possible d'accroître de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique du polyacétylène par dopage, en exposant un film de ce matériau à des vapeurs d'iode. La conductivité du matériau ainsi obtenu était un milliard de fois supérieure à celle d'un polymère non dopé et était comparable à celle des métaux tels que le cuivre et l'argent [6]. Ils ont reçu, suite à ces travaux, le prix Nobel de chimie en 2000 [7] pour la découverte et le développement de « polymères conducteurs » [4,8].

I.1.2/Définition :

Les polymères conducteurs notés (PCs), désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Tous les polymères conducteurs intrinsèques (PCIs) sont réalisés à partir de monomère conjugués qui sont une nouvelle classe de matières caractérisée par la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire[9].

Un système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence d'introduire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par la même les matériaux à base de polymères π -conjugués insolubles et infusibles, et par conséquent le matériau devient conducteur[10].

I- Partie Bibliographique

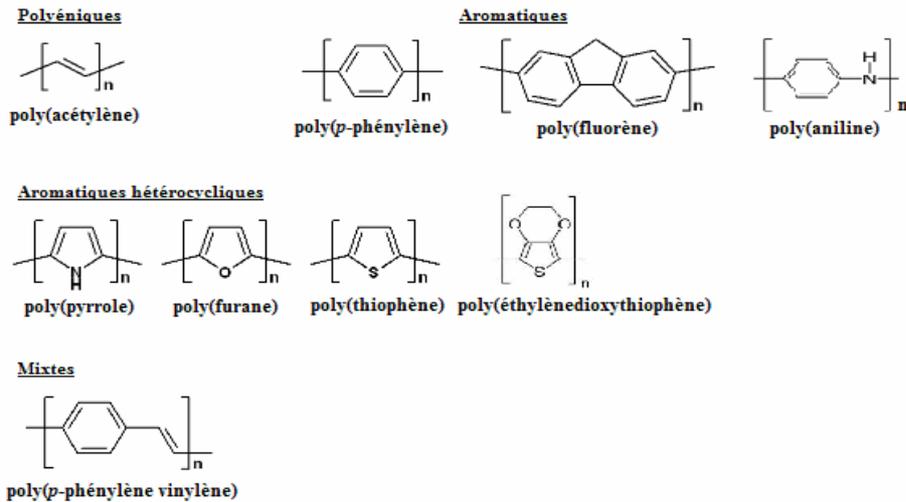


Fig. I.1: Exemples des polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre[5, 11].

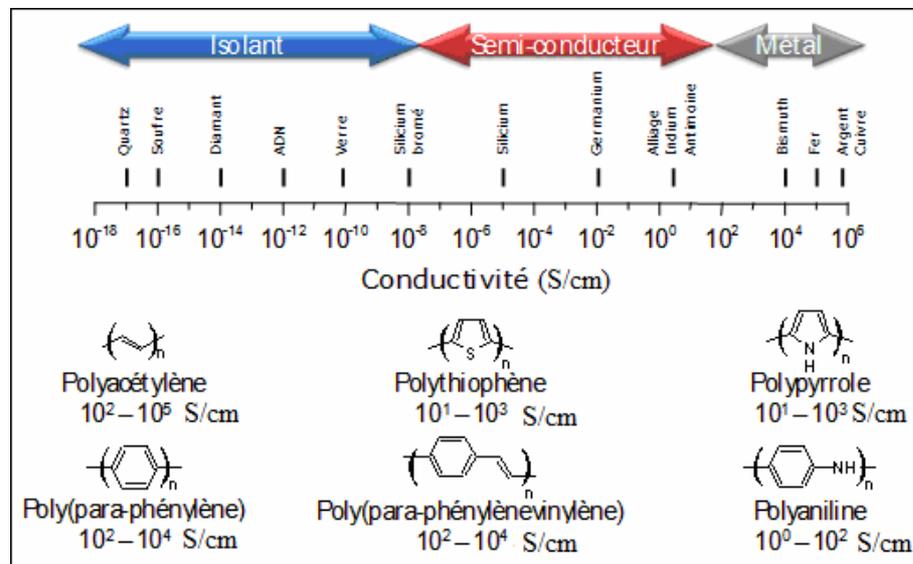


Fig. I.2: Echelle de conductivité électronique des matériaux à température ambiante[12].

I.1.3/Structure électronique des polymères conducteurs :

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure en bandes. L'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) sont respectivement les orbitales liantes π et anti-liantes π^* [13].

I.1.4/Dopage des polymères conducteurs :

Le terme de « dopage » est emprunté de la physique des matériaux semi-conducteurs bien que le dopage des polymères conducteurs présente une nature chimique totalement différente de celle des semi-conducteurs inorganiques. En effet le dopage de type p ou n d'un polymère conducteur se fait par ajout de charges (injection ou extraction d'électrons)[14] et consiste à créer des défauts de structure. Ces défauts vont se délocaliser le long des chaînes du polymère et contribuer à la conductivité électrique du polymère. Les propriétés principales des polymères conducteurs dopés sont leur conductivité δ et leur stabilité chimique[15].

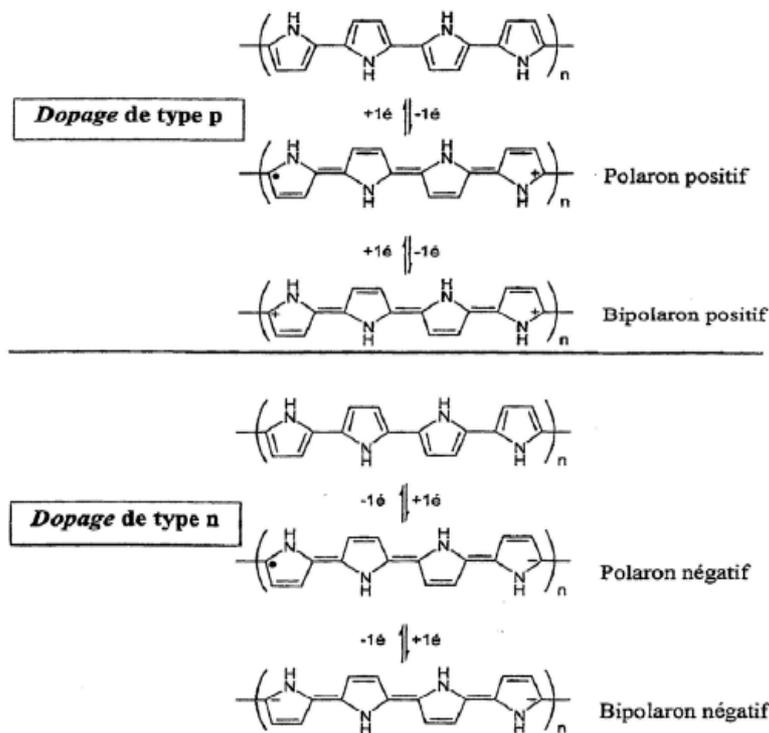


Fig. I.3 : Représentation des différentes formes polaroniques et bipolaroniques du polypyrrole [16].

I.1.5/Modes de synthèse des PCIs :

Deux voies distinctes sont fréquemment utilisées pour l'élaboration des PCs, à savoir, la voie chimique et la voie électrochimique [2]. Pour ces deux voies, le mécanisme est identique. Il consiste à oxyder le monomère puis le polymériser par couplage. La différence entre ces deux méthodes c'est : la 1^{ère} voie consiste à faire réagir le monomère avec un agent oxydant (initiateur) tel que H_2O_2 , $FeCl_3$, $AlCl_3$, H_2SO_4 , HCl et $Ce(SO_4)_2$, etc. La réaction peut avoir lieu dans des milieux de nature différente (aqueux ou organique) et son avantage c'est l'obtention de poudre de PCs en grande quantité (rendement élevé) [8].

Par contre dans la voie électrochimique, l'oxydation du monomère se fait en imposant un courant ou un potentiel. Le milieu électrolytique ne contient dans ce cas que le monomère et un sel de fond qui assure l'électroneutralité. Ainsi, on obtient directement un film sur substrat (électrode de travail) [8,17].

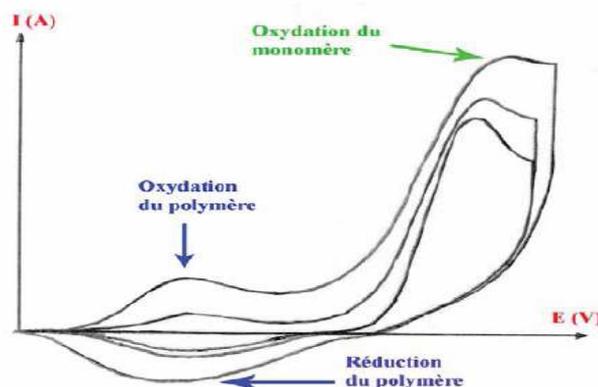


Fig. I.4: Voltamogramme classique de l'électropolymérisation d'un polymère conducteur électronique[18].

I.1.6/Applications des PCs :

Les polymères conducteurs intrinsèques possèdent plusieurs propriétés intéressantes qui permettent leur utilisation dans diverses applications selon qu'ils soient dans leur forme semi-conductrice ou dans leur forme conductrice (voir tableau I-1) [14].

Domaine d'application ou effet exploité	Application ou produit typique
Conductivité électrique	* <u>Protection AEM (anti-électromagnétique) :</u> Coffrets et enceintes, Revêtement de câbles. * <u>Éléments chauffants :</u> Éléments souples, dégivrage pour les avions, vêtements spéciaux.
Electrodes :	* Accumulateurs rechargeables totalement en matière plastique. * Electrode médicale (ECG par ex.). * Capteur analytique chimique (suivi de pollution par ex.) * Cellule photovoltaïque.
Membrane :	* Membrane de séparation des gaz. * Membrane à libération contrôlée pour produits pharmaceutiques.
Optique :	* Affichage électrochromique. * Fenêtres intelligentes avec transmission sélective de la lumière.
Electronique :	* Panneaux de circuit intégré * Transistors à effet de champ, diode, condensateurs. * Diode photoluminescente, fils moléculaires. * Contrôle dans le domaine robotique (muscles artificiels).
Revêtement :	* Protection anticorrosion.

Tableau I.1 : Quelques applications des PCs [8, 10,14].

I.2/Le polypyrrole :

Parmi tous les polymères conducteurs électroniques, le polypyrrole est l'un des plus utilisés au cours de ces dernières années du fait de ses propriétés aussi variées qu'intéressantes telles que sa conductivité électrique assez élevée[5], sa bonne stabilité à l'air et en milieu aqueux, sa stabilité environnementale, sa biocompatibilité, ainsi que la facilité avec laquelle il est préparé et la possibilité à former des homopolymères ou composites avec des propriétés mécaniques améliorées[11]. Le polypyrrole, stable à l'état oxydé, a des propriétés rédox intéressantes. Il possède, par rapport à d'autres composés hétérocyclique tels que le thiophène ou le furanne, un potentiel d'oxydation relativement peu élevé et son électropolymérisation n'est pas inhibée par la présence de l'eau comme c'est le cas pour le thiophène [12].

I.2.1/Généralités sur le pyrrole et ses propriétés :

Le pyrrole est un hétérocycle aromatique à cinq atomes, dont un atome d'azote. La formule moléculaire du pyrrole est C_4H_5N , son énergie de résonance est de 24 Kcal/mol. Le pyrrole fut isolé pour la première fois à partir du goudron d'os en 1834 par RUNGE [11, 19], purifié et analysé en 1857 par ANDERSON [19], puis viennent d'autres qui constatèrent la facilité avec laquelle le pyrrole s'oxyde à l'air, formant ainsi des oligomères, notamment en milieu acide [8,10].

Nom IUPAC	Azole
Masse molaire	67.09 g/mol
PK _a	0.4 (PyrH ⁺ /PyrH) et 16.5 (PyrH/Pyr ⁻)
Température de la fusion	-23.4 °C
Température d'ébullition	129.7 à 131 °C
Solubilité	45 g.L ⁻¹ (eau à 25°C), Soluble dans l'alcool, l'éther et les acides dilués.
Masse volumique	0.9698 g.cm ⁻³ (20°C)

Tableau I.2 : Quelques propriétés du pyrrole[20].

Le pyrrole manifeste des propriétés aromatiques importantes. Il possède à la fois un caractère basique (doublet sur l'azote) et acide (la mobilité de l'hydrogène), mais il se comporte comme une base très faible en perdant son aromaticité [2].

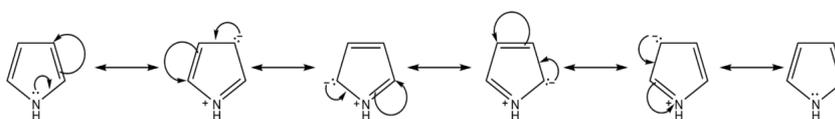


Fig. I.5 : formes mésomères du pyrrole.

Le recouvrement des orbitales π de chaque monomère entraîne la formation d'une super-orbitale où les charges peuvent circuler dans la chaîne et assurer ainsi sa conductivité, qui peut atteindre celle des métaux entre 10^{-2} et $10^2 \Omega^{-1}.cm^{-1}$. Cependant cette conductivité n'apparaît que lorsque des dopants (espèces chimiques) sont insérés dans le PPy. Ces derniers induisent un excédant ou un défaut de charge sur la chaîne. Ainsi le PPy est conducteur à l'état oxydé où il est dopé et isolant à l'état neutre. Sa neutralité est assurée par la présence d'un contre-ion [13].

I.2.2/Modes de synthèse de polypyrrole :

a/Synthèse chimique :

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol, acide sulfonique, ...), en y ajoutant un agent oxydant tel que $FeCl_3$, persulfate d'ammonium, Cu^{2+} , $AlCl_3$, Ag^{2+} , Ce^{4+} , etc.)[21].

Le premier polypyrrole a été synthétisé par Angeli et Alessandri en 1916 [19], par oxydation chimique du pyrrole en présence du peroxyde d'hydrogène. Le produit obtenu est amorphe.

Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est directement sous sa forme dopée [10].

Les mécanismes de polymérisation chimique du pyrrole sont complexes. Ci-dessous un exemple d'un schéma simplifié de l'oxydation du pyrrole par le $FeCl_3$ [19]:

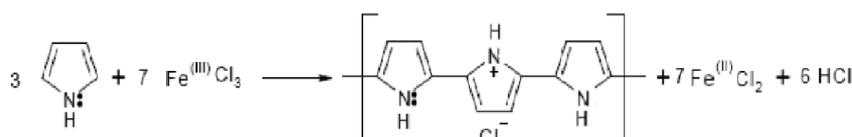


Fig. I.6 : Réaction de polymérisation du polypyrrole par voie chimique en présence de $FeCl_3$ [21].

I.3/ Le cérium et l'oxyde de cérium :

I.3.1/Généralités :

Le cérium a été découvert par Jöns Jakob Berzelius et Wilhelm Hisinger (Suède) en 1803 et indépendamment par Martin Heinrich Klaproth (Allemagne). Le nom de 'Cérès' a été donné à l'astéroïde qui a été découvert en 1801 (soit deux ans avant l'identification du cérium). Le cérium est plus abondant parmi les terres rares[24]. On le trouve dans plusieurs minerais, par exemple dans le sable monazite ($CePO_4$). C'est un réducteur fort et possède donc une forte tendance thermodynamique à apparaître sous forme oxydée. C'est d'ailleurs les oxydes de cérium qui trouvent une importante application industrielle dans le domaine des catalyseurs, des piles à combustibles, comme inhibiteurs et revêtements anticorrosion pour plusieurs métaux et alliages métalliques[25].

Le tableau I.2 présente quelques propriétés du cérium :

Numéro atomique Z	58 ; $^{140}_{58}Ce$ (groupe f : Lanthanides (terres rares))
Configuration électronique	$[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$
Valence	3 et 4
Masse molaire	140,1 g.mol
Masse volumique	6698 Kg.m^{-3}
Electronégativité	1,12
Densité	6.77 g.cm^{-3}
Température de fusion	1072 K
Température d'ébullition	3716 K
Conductivité électrique	$1.15 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$
Indice de réfraction	2.1 visible/ 2.2 IR
Resistance électrique	$74 \times 10^{-6} \Omega.\text{cm}$
Rayon atomique/ rayon de covalence	185 pm/ 204 \pm 9 pm
Etat d'oxydation / type d'oxyde	+3, +4/ basique

Tableau I.3 : Quelques Propriétés de cérium [26].

Au contact avec l'air, le cérium ternit, il réagit facilement avec l'eau et les acides. Lorsqu'il est chauffé il s'enflamme. Il a une forte tendance thermodynamique à apparaître sous forme oxydée, d'où la formation de l'oxyde de cérium (III) ou Ce_2O_3 et l'oxyde de cérium (IV) ou CeO_2 . L'oxyde de cérium (IV) appelé aussi cérine, présente une couleur jaunâtre due à une légère absorption dans le domaine du visible[25,26]. Même à des températures très élevées, l'oxyde de cérium peut subir plusieurs cycles de réduction sans changement de phase.

Système cristallin	Cubique
Groupe spatial	Fm3m
Densité	$7,28 \text{ g.cm}^{-3}$
Masse moléculaire / volumique	$172,115 \text{ g.mol}^{-1} / 8240 \text{ g.dm}^{-3}$
Point de fusion/d'ébullition	2750 K /3773 K
Volume molaire	$17 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$
Conductibilité thermique	$11,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Enthalpie de vaporisation	398 KJ.mol^{-1}

Tableau I.4: Quelques propriétés de l'oxyde de cérium [26].

I.3.2/Structure cristalline de l'oxyde de cérium :

Le CeO_2 cristallise dans une structure de type fluorine (CaF_2). Cette structure est décrite comme étant un empilement cubique à faces centrées (CFC) d'ions Ce^{4+} dans lequel la totalité des sites tétraédriques sont occupés par des anions O^{2-} [25]. Une autre description consiste à considérer la structure comme un réseau cubique simple d'ions O^{2-} dans lequel les ions Ce^{4+} occupent un site cubique sur deux, les cubes étant liés entre eux par les arêtes [27]. Chaque maille possède quatre motifs élémentaires. Dans cette structure, les anions sont en coordinence tétraédrique (coordinence 4) et les cations en coordinence cubique (coordinence 8) (voir Schéma I.9). Les paramètres de maille de CeO_2 et CaF_2 sont très proches : 5,41 Å et 5,46 Å, respectivement [26].

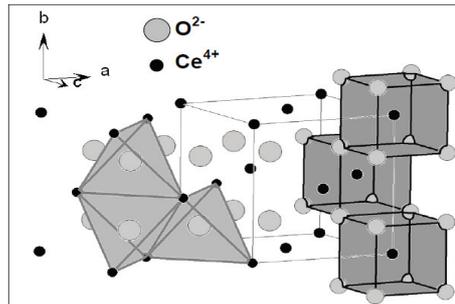


Fig. I.9 : Schéma de la structure cristalline du CeO_2 .

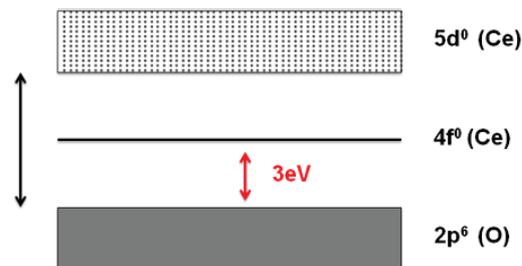


Fig. I.10 : Structure électronique de CeO_2 .

I.3.3/Mode de synthèse :

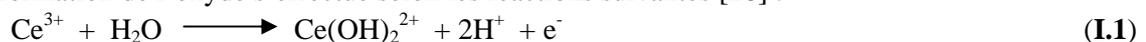
a/Chimique :

La synthèse de l'oxyde de cérium peut se faire par plusieurs méthodes comprenant la précipitation homogène, la méthode sol-gel, la voie hydrothermale et solvothermale, microémulsion... [8].

b/Electrochimique :

Nous utilisons les méthodes électrochimiques classiques comme la voltammétrie cyclique, chronoampérométrie et chronopotentiométriques en utilisant des sels de cérium à des concentrations bien définies (voir chapitre III) [9].

La formation de l'oxyde s'effectue selon les réactions suivantes [28] :



I.3.4/Applications de l'oxyde de cérium :

Les applications de la cérium sont diverses. Les propriétés physico-chimiques liées à la structure électronique de l'oxyde de cérium ont fait de lui un matériau de choix dans un large domaine d'applications [23].

- ◆ Applications aussi dans le système de contrôle de pollution automobile en diminuant les émissions nocives des moteurs diesel [24] (catalyse à trois voies).
- ◆ Les piles à combustible à oxyde solide fonctionnant à des températures réduites[26].
- ◆ L'utilisation de l'oxyde de cérium présentant une taille de grain de l'ordre de quelques nanomètres présente un intérêt majeur pour l'application dans le domaine de capteurs de gaz[26].
- ◆ Il est utilisé comme revêtement contre la corrosion [8, 25, 29, 30].
- ◆ Applications dans l'industrie de la catalyse[31], les pigments et céramiques [8].
- ◆ L'oxyde de cérium est utilisé dans les dispositifs optiques (les verres dopés à l'oxyde de cérium sont protégés contre l'effet de rayonnement ultraviolet et la radioactivité qui provoque un effet d'ionisation et brise la liaison Si-O), aussi appliqué dans la fabrication d'absorbeurs d'UV, les barrières thermiques, la microélectronique, la photocatalyse et les cellules électrochimiques [32,33].

Références Bibliographiques :

1. HAMIDOUCHE.F, Mémoire de Magister, Université M'HAMED BOUGARA-Boumerdes (2012/2013).
2. BEN_ALI.A, Mémoire de Magister, Université M'HAMED BOUGARA-Boumerdes (2008/2009).
3. TARASCON.P.J-M,Fiche de cours, Université de PICARDIE (2011).
4. FAKHRY.A, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2014).
5. HENRI.T, Thèse de Doctorat, L'Université de CERGY PONTOISE (2005).
6. SHIRAKAWA.H, LOUIS.E.J, MACDIARMID.A.G, CHIANG.C.K, HEEGER.A.J, Journal of the Chemical Society-Chemical Communication, 578-580(1977).
7. FONTANILLE.M. and Gnanou.Y, Chimie et physico-chimie des polymères, 3^{ème} ed. Dunod, Paris, ISBN 978-2-10-058915-9, p. 1-3, 13-17, 19-20 (2002, 2005, 2010, 2013).
8. BEN_MOUHOUB.C, Thèse de Doctorat, Université MOULOUD MAMMERI-TIZI-OUZOU (2015).
9. SAHRI.S, Mémoire de Magister, Département de Génie Mécanique, Université MOULOUD MAMMERI-TIE-OUZOU (2012).
10. FAYAD.E,Thèse de Doctorat, l'Université de Nantes (2002).
11. LAMIRI, L, Mémoire de Magister, Département de Génie des Procédés, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF (2011).
12. HAMCHI.N.E, Chimie-Environnement de l'Ecole des mines de Douai, Université LILLE 1 Sciences et technologies (2015).
13. QUERNER.C, Thèse de Doctorat, Département de Chimie, Université de JOSEPH FOURIER (2005).
14. SAIMPERT M.J.Z , Fiches sur: Les polymères semi-conducteurs, Propriétés électroniques et applications, M. ParisTech Editor. p. 1-25.
15. SHAMLAN. A_M-S, and BOUAGGA.M, Mémoire de Master, Département de Génie des Procédés, Université de KASDI MARBAH-OUARGLA (2012/2013).
16. BENGHRABI.F, OUAAD.H, Mémoire de Master, Département de Génie des Procédés, Université A.M.OULHADJ-Bouira (2015).
17. JARRAR.H, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, L'Ecole nationale supérieur de chimie de MONTPELLIER (2011).
18. BENAMRANI.H, Thèse de Doctorat, Département de Génie des Procédés, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF UFAS (ALGERIE) (2012).
19. HUANG.H.T, Thèse de Doctorat, Département de Chimie Analytique, Université Pierre et Marie Curie Paris VI (2012).
20. BAYTEKİN.S, Middle east technical University: The graduate school of natural and applied sciences (2009).
21. BIDEAU.B, Thèse de Doctorat, L'Université du QUÉBEC à TROIS-RIVIÈRES (2012).
22. ATEH. D.D, Navsaria.H.A and Vadgama.P,J. R. Soc. Interface, 3(1): p. 741-452 (2006).
23. MELKI Tahar, Thèse de Doctorat, Département de génie des procédés, Université FERHAT ABBAS SETIF -1 UFAS (ALGERIE) (2013).
24. ZEYONS.O, Thèse de Doctorat, Université Pière et Mrie Curie-Paris VI (2008).

I- Partie Bibliographique

25. HAMLAOUI.Y, Thèse de Doctorat, Département de Chimie, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA (2008).
26. OUZAOUIT.K, Thèse de Doctorat, l'Université du Sud Toulon Var en co-tutelle avec l'Université Ibn Zohr d'Agadir (2007).
27. HOUARIF, Mémoire de Master, Université MOULOUD MAMMARI-TIZI-OUZOU (2015).
28. GOMEZ_GARCIA.M.A, Thèse de Doctorat, Université de LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG (STRASBOURG I) (2004).
29. BEN_HASSEN.S, BERCOT.L.B.P, El_Mustafa Rezrazi, and TRIKIE, RARE METALS, Vol. 28, No. 3, p. 277, DOI: 10.1007/s12598-009-0055-x, (2009).
30. EXBRAYAT.L, Thèse de Doctorat, ÉCOLE DOCTORALE SI-MMEA(2014).
31. BOISIER.G, Thèse de Doctorat, Université de TOULOUSE (2008).
32. AZALIM.S, Thèse de Doctorat, Université de LILLE1, Université de Chouaïb Doukkali d'El Jadida (2011).
33. TRUFFAULT.L, Thèse de Doctorat, Université d'ORLÉANS:École Doctorale des Sciences et Technologies (2010).

II- Techniques expérimentales

Dans cette partie, nous présentons une description succincte des différentes méthodes de caractérisation (électrochimiques ou non) utilisées dans notre travail.

II.1/Méthode électrochimique :

II.1.1/Dispositif de mesures électrochimiques :

L'électrosynthèse du polypyrrole et l'oxyde de cérium a été réalisée sur un montage électrochimique classique : une cellule à trois électrodes reliée à un Potentiostat-galvanostat de marque AUTOLAB 302N, piloté par un logiciel NOVA, comme montre la figure suivante :

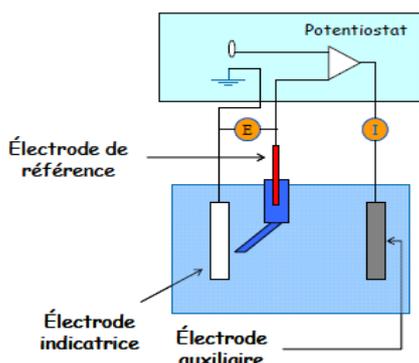


Fig. II.1. Schéma du montage électrochimique à trois électrodes.

L'électrode de travail est une électrode de Pt, Au ou une couche mince d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) déposé sur du verre. La contre électrode est un fil de Pt et la référence est une électrode saturée aux sulfates (Electrode aux sulfates mercurieux : ESS).

Dans ce travail, nous avons utilisé des solutions aqueuses préparées à partir des produits suivants : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ et $\text{K}_2(\text{SO}_4)$ et pyrrole.

II.1.2/Les techniques de caractérisation électrochimique :

II.1.2.1/La voltammétrie cyclique :

La méthode consiste à suivre l'évolution du courant en fonction d'une variation du potentiel ($i = f(E)$) sur un domaine défini. Les courbes (voltampérogrammes) obtenues donnent des renseignements sur les différents processus électrochimiques mis en jeu.

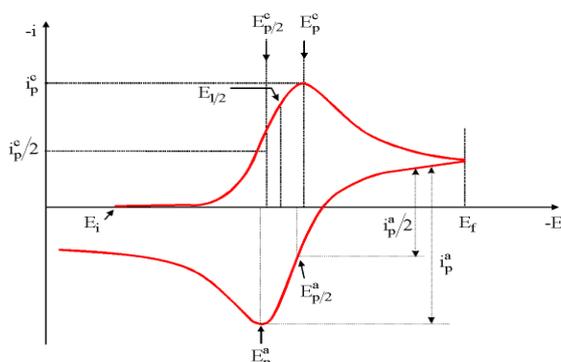


Fig. II.2 : Exemple d'un voltampérogramme cyclique d'un système réversible.

II.1.2.2/Chronopotentiométrie :

Le principe de la chronopotentiométrie (CP) consiste à appliquer un courant au système et de mesurer l'évolution du potentiel en fonction du temps ($E=f(t)$). Le courant appliqué peut suivre différents schémas en fonction de la caractérisation.

II- Techniques expérimentales

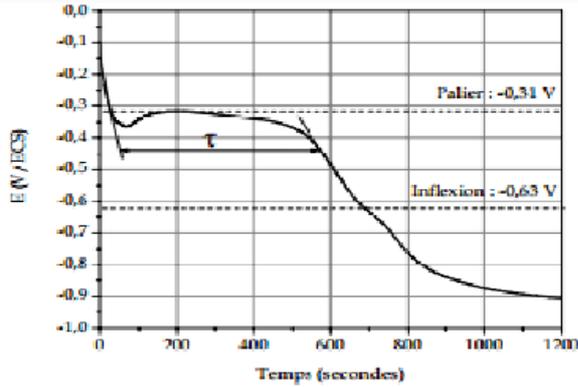


Fig. II.3 : Courbe de réduction galvanostatique [1].

II.1.2.3/Chronoampérométrie :

Cette méthode consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps $i = f(t)$ à un potentiel imposé. Ci-dessous un exemple de courbe chronoampérométrique :

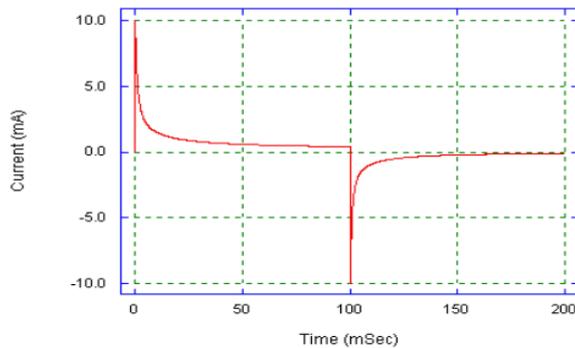


Fig. II.4 : Exemple de courbe chronoampérométrique $I=f(t)$ [1].

II.2/Techniques de caractérisations physico-chimiques :

II.2.1/Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie (morphologie) des surfaces et permet d'obtenir des images de haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière [2,3].

La majorité des microscopes MEB sont munis d'un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS), ce qui permet une analyse quantitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

L'appareil utilisé dans nos caractérisations est de type PHILIPS ESEM XL30 à filament de W, équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS-X).

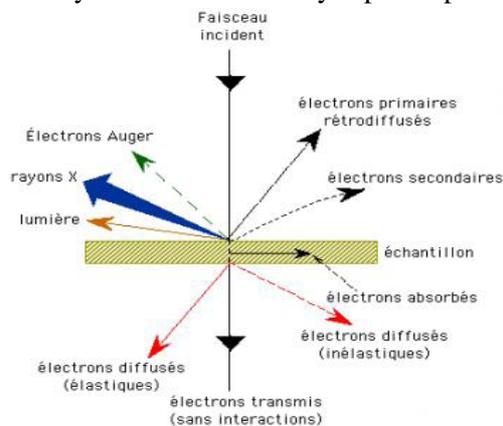


Fig. II.5 : Principe de fonctionnement du MEB [4].



Fig. II.6 : Appareillage de MEB.

II- Techniques expérimentales

II.2.2/Caractérisation DRX :

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive, elle permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé. Un diffractogramme est constitué d'un ensemble de raies. Chaque raie correspond à une famille unique de plans réticulaires (hkl) et à un angle d'incidence θ vérifiant la loi de Bragg [5].

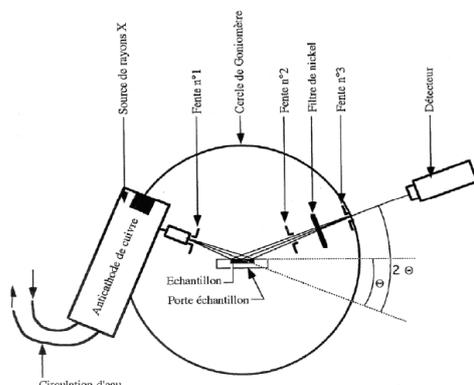


Fig. II.7 : Schéma du principe du diffractomètre BRUKER-D8.

L'identification des raies de diffraction se fait par comparaison du spectre obtenu avec les valeurs de références répertoriées dans les bases de données internationales.

L'analyse de nos échantillons a été réalisée en utilisant un diffractomètre de type Bruker AXS_D8

II.2.3/Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Nous avons utilisé un spectroscope de Bruker FT-IR Tensor 27.

II.2.4/Analyse UV-Visible :

Elle consiste à mesurer l'atténuation provoquée sur un faisceau de lumière monochromatique par l'interposition d'une substance soluble absorbante. L'absorbance est régie par la loi de BEER-LAMBEERT.

Selon le diagramme d'orbitales moléculaires, on peut prévoir les transitions suivantes :

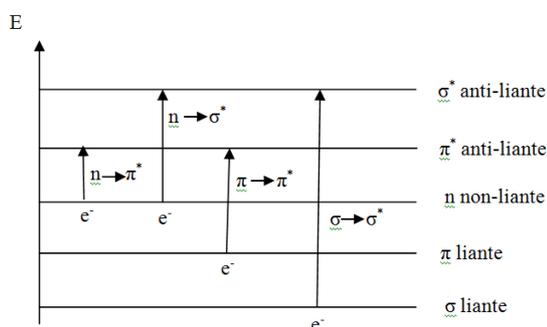


Fig. II.9 : Diagrammes d'orbitales moléculaires et transitions électroniques.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre de type Scientific Evolution 200 Series UV-Visible spectrophotometer.

II- Techniques expérimentales

Références bibliographiques

1. Bard. J. A, Faulkner. R. L, Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications. Ed Masson ; Paris (1983).
2. Nicolas Menguy. Microscopies Électroniques. Polycopié B. Le microscope électronique à balayage (MEB). Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés. Université Paris7.Université d'EVERY.
3. Emmanuel Roy, Thèse de doctorat, l'Université de Marne-La-Vallée(2002).
- 4.www.mssmat.ecp.fr/mssmat/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage
5. Bourja. L, Département des Sciences des Matériaux. L'Université Ibn Zohr d'Agadir. L'Université du Sud-Toulon-Var(2011).

Nous nous intéresserons dans ce chapitre à l'oxydation (polymérisation) du monomère pyrrole en présence des sels de cérium sous ses deux valences (+3) et (+4).

III.1/En présence d'un sel de cérium (III)

III.1.A/Le comportement électrochimique d'une électrode de Pt dans une solution de $Ce(NO_3)_3$ seul :

L'étude de l'électrodéposition de l'oxyde de cérium (IV) a été faite à partir d'une solution électrolytique de nitrate de cérium (III) par les trois techniques de dépôt électrochimique.

Nous avons établi des courbes de polarisations cycliques à deux concentrations différentes : 0.25 et 0.1 M et des vitesses de balayages allant de 5 à 100 mV/s dans un domaine de potentiel [-2.2, -1] V/ESS [1,2].

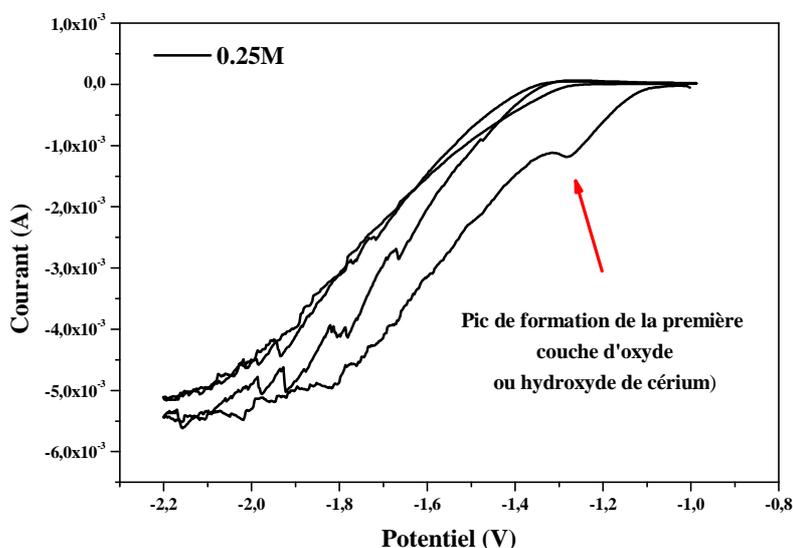
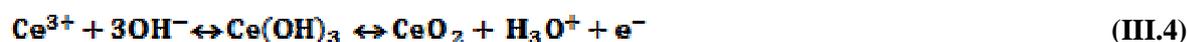
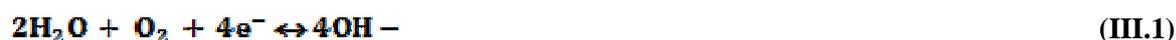


Fig. III.1 : Voltammogramme sur Pt à partir de solution $Ce(NO_3)_3$ à 0.25M, $v = 20$ mV/s.

Le voltammogramme enregistré sur platine à partir d'une solution de 0.25M de nitrate de cérium présente un pic sous forme de vague électrochimique (Figure III.1), ceci correspond à l'électrodéposition d'hydroxyde ou d'oxyde de cérium, le cyclovoltammogramme obtenu est semblable à ceux présentés dans la littérature [3].

Nous avons remarqués la réduction de l'eau accompagné d'un fort dégagement d'hydrogène à partir de -1.6V/ESS.

Concernant les réactions électrochimique qui se déroulent aux électrodes en imposant un domaine de potentiel[4] :



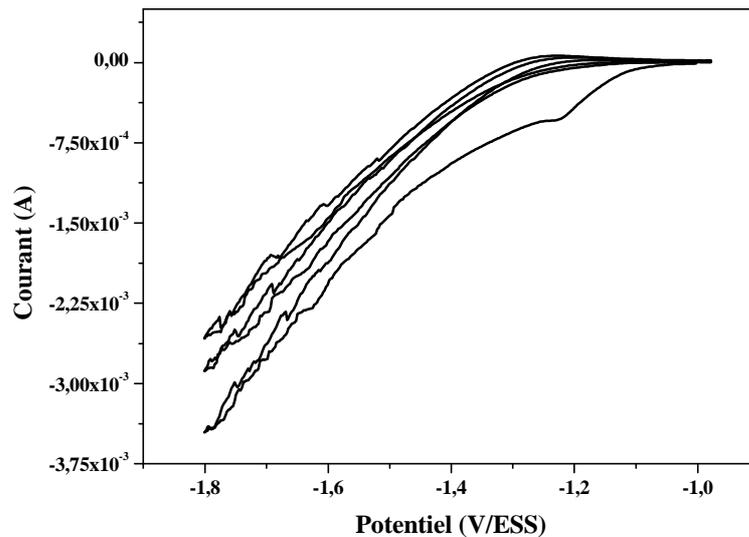


Fig. III.2 : CV de dépôt de CeO_2 sur Pt à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 0.1M, $v = 20 \text{ mV/s}$.

En effectuant un balayage aller vers des valeurs cathodique, partant du potentiel d'abandon, on remarque un faible pic de diffusion qui apparaît à une concentration de 0.25M de nitrate de cérium, le potentiel de ce pic est d'environ -1.27V/ESS. Pour la concentration 0.1M, ce pic est autour de -1.23V/ESS.

Nous avons caractérisé le film synthétisé sur Pt par une CV à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 0.1M et à une vitesse de balayage de 20mV/s par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure ci-dessous présente les images obtenues :

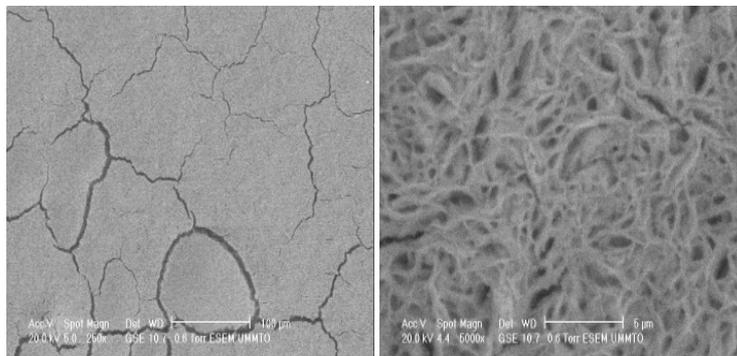


Fig. III.3 : Images MEB de l'oxyde de cérium électrodéposé par CV sur Pt à 0.1M et $v = 20 \text{ mV/s}$.

La morphologie de l'oxyde de cérium (IV) nous renseigne sur les revêtements obtenus qui sont homogènes et recouvrent toute la surface de l'électrode. On remarque bien que le dépôt est épais et fissuré. Notre échantillon présente une morphologie de forme d'aiguilles semblable au dépôt rapporté dans le travail de Hamlaoui[2].

Nous avons aussi effectué des électrodépôts en mode potentiodynamique à différentes vitesses de balayage. La figure III.4 regroupe les résultats obtenus :

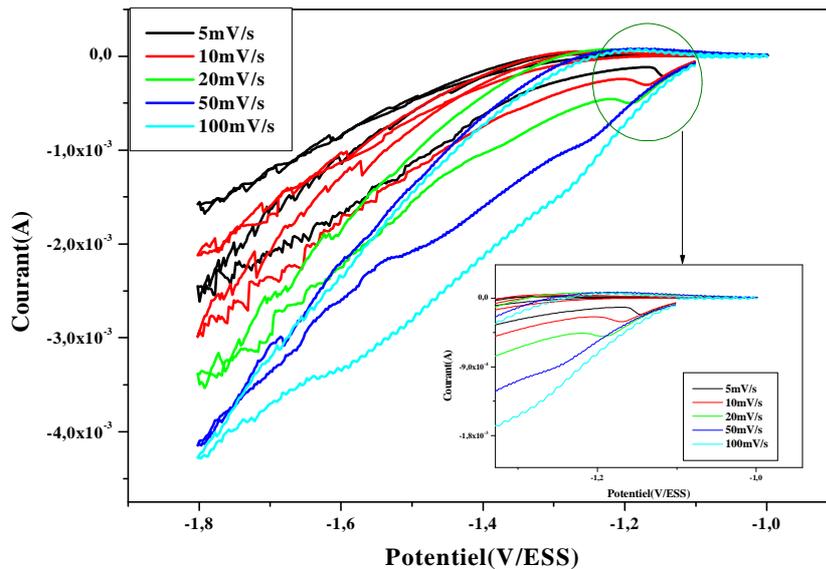


Fig. III.4 : CV de dépôt de CeO_2 sur Pt à partir de solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 0.1M à différentes vitesses de balayage.

Les voltammogrammes de l'électrodépôt de l'oxyde de cérium enregistrés à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 0.1M, mettent en évidence la possibilité d'obtenir le dépôt à différentes vitesses de balayages : Le pic qui correspond à la formation de l'hydroxyde ou de l'oxyde de cérium apparaît clairement pour les petites vitesses de balayage, ce qui prouve que l'électrodéposition d'oxyde ou d'hydroxyde de cérium sur platine est un phénomène cinétiquement lent, même étude a été rapportée par Houari [3].

Afin de vérifier que le régime est sous contrôle diffusionnel, nous avons tracé la variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour la solution de concentration 0.1M.

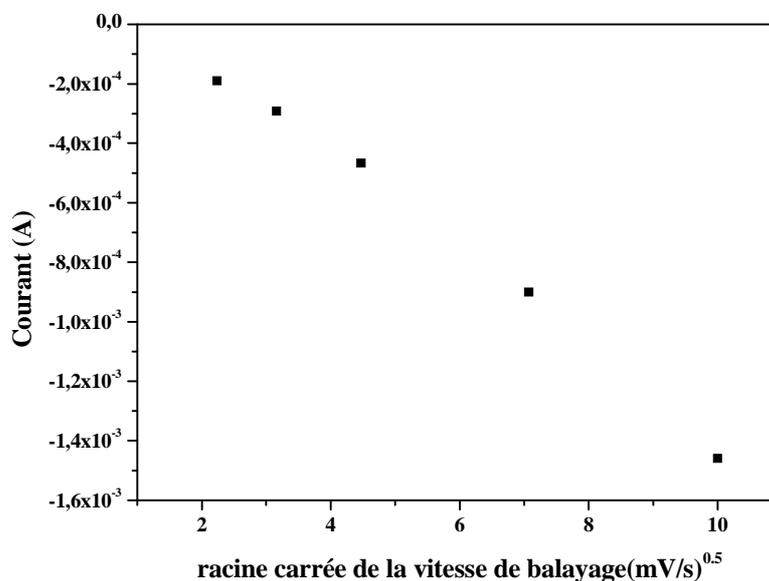


Figure III.5 : Variation du courant du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour la solution des nitrates de cérium 0.1M sur Pt.

La relation qui relie le courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire, on peut dire donc que le processus est effectivement contrôlé par transport de masse vers la surface.

Nous avons utilisé la technique chronopotentiométriques pour réaliser le dépôt de l'oxyde de cérium sur l'électrode de Pt.

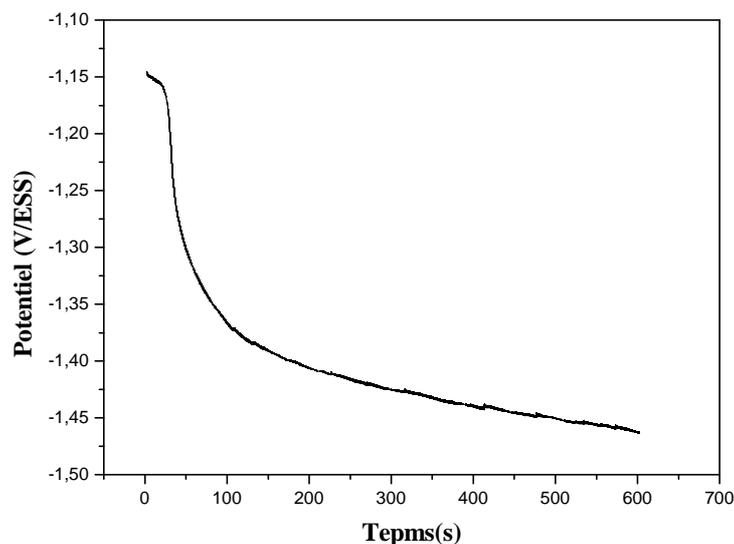


Fig. III.6 : Chronopotentiogramme enregistré lors de la formation d'un dépôt de CeO_2 sur Pt en imposant $i = -2.8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 0.25M.

D'après la courbe $E=f(t)$, nous avons remarqué qu'au début de la formation du film de l'oxyde, la valeur du potentiel est élevée : -1.15V sur Pt, puis il décroît très rapidement jusqu'à atteindre des valeurs inférieures (-1.45V) sur Pt.

III.1.B/Le comportement électrochimique d'une électrode d'ITO dans une solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$:

Nous avons effectué des électrodépôts d'oxyde de cérium (IV) sur l'ITO à partir de l'électrolyte qui contient les ions Ce^{3+} à une concentration égale à 0.1 M par les trois modes de synthèse électrochimique.

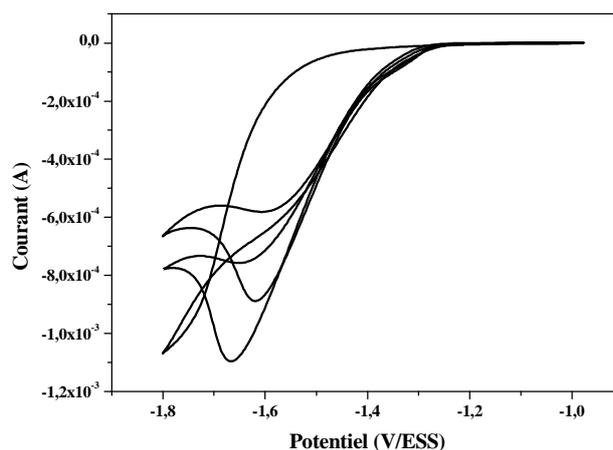


Fig. III.7 : CV du dépôt de CeO_2 sur ITO à partir de la solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 0.1M, $v=20 \text{ mV/s}$.

D'après la Fig. III.7, le pic de réduction des ions Ce^{3+} apparaît à un potentiel $E = -1.62 \text{ V/ESS}$. Nous avons obtenu une fine couche jaunâtre caractéristique de l'oxy-hydroxyde de cérium.

La chronopotentiométrie est aussi présente dans notre travail sur l'ITO :

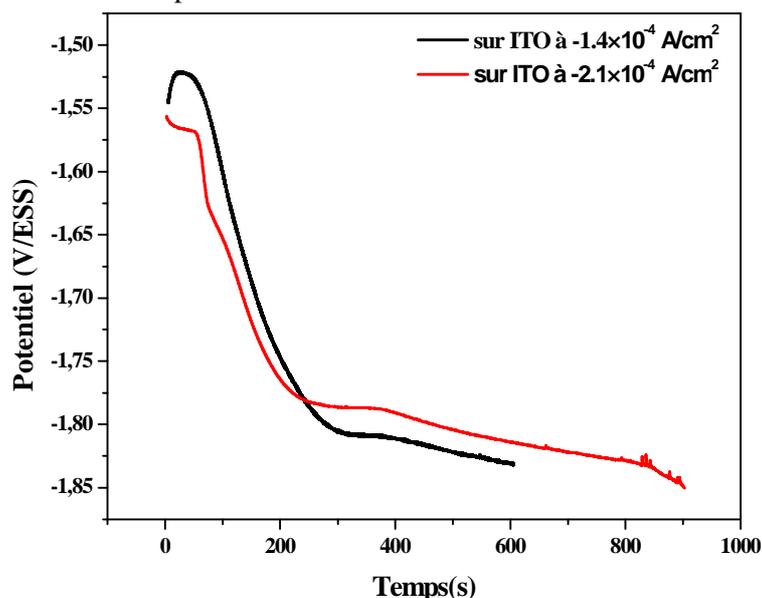


Fig. III.8 : Chronopotentiogrammes enregistrés lors de la formation d'un dépôt de CeO_2 sur ITO en imposant $i = -1.4 \times 10^{-4}$ et $i = -2.1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ à partir d'une solution $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 0.25M.

On peut voir que la variation du potentiel en fonction du temps a la même allure quel que soit le courant appliqué. En effet, au début de la déposition, la valeur du potentiel est élevée, comprise entre -1.57V et -1.50 V sur l'ITO ; puis il décroît très rapidement jusqu'à atteindre des valeurs basses comprises entre -1.85V et -1.79V sur l'ITO et -1.45V sur Pt, des interprétations ont été identifiées de la même façon dans la thèse de Hamdi.S [4].

La morphologie des films de l'oxyde de cérium obtenus lors de la synthèse électrochimique sur ITO est visualisée par MEB et présentée dans la Fig. III.9 :

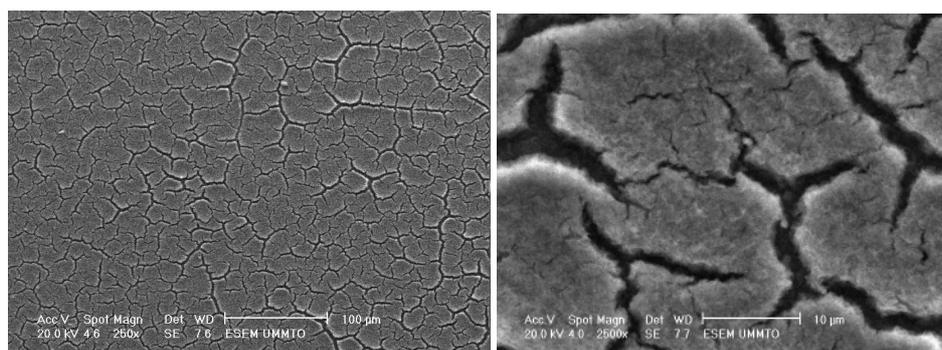


Fig. III.9: Images MEB du CeO_2 préparé par CP sur ITO à une densité de courant appliquée $-2.1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$.

La morphologie de CeO_2 synthétisé par CP présente une forme d'aiguilles (ou filaments) et il est homogène sur toute la surface de l'électrode. Nous observons aussi dans ce cas la présence des écaillements.

La caractérisation par DRX de ce film élaboré sur de l'ITO n'a montré que des raies correspondantes à l'oxyde d'étain et d'indium (ITO). Ceci est dû à la faible épaisseur de ce film. (Voir la Fig. III.10).

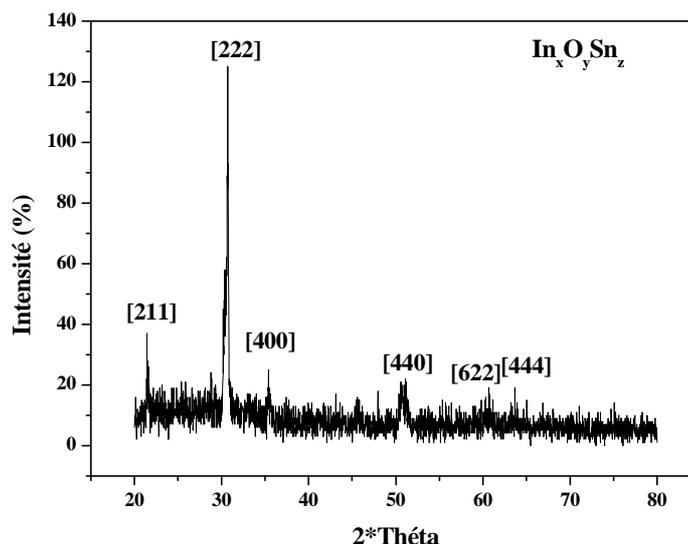


Fig.III.10 : Diffractogramme d'ITO sur lequel est déposé un film de CeO_2 .

Afin de surmonter cet obstacle et vérifier que le dépôt s'agit bien de l'oxyde de cérium, nous avons augmenté la durée de l'électrodépôt et par conséquent l'épaisseur du film.

Ci-dessous le Chronopotentiogramme de synthèse d'un film pendant une durée de 3 heures.

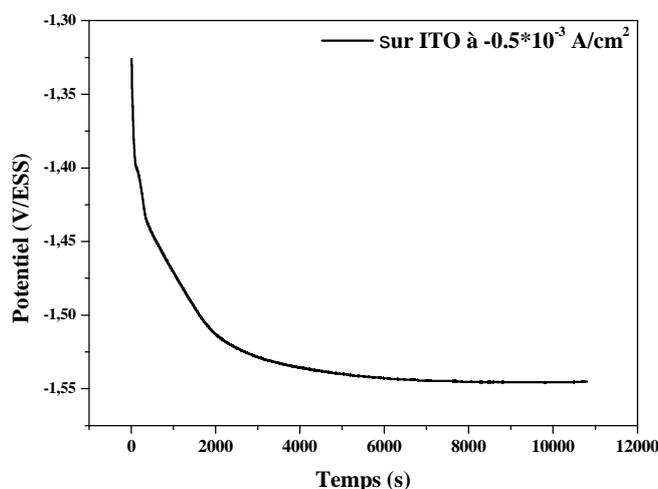


Fig. III.11 : Chronopotentiogramme de l'électrodépôt de CeO_2 sur ITO à partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à 0.1M et densité de courant appliquée égale à $-5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ pendant 3h.

Nous avons obtenus un film d'oxyde de cérium épais et très adhérent de couleur marron/brune caractéristique de l'hydroxyde de cérium (III) qui s'oxyde par la suite en oxyde de cérium. D'après la courbe $E=f(t)$, la valeur du potentiel au début de la réaction de la synthèse de CeO_2 est élevée de -1.32V et elle décroît avec le temps pour se stabiliser à une valeur fixe égale à -1.54V. Ce résultat est comparable à celui déjà rapporté par Hamdi [4].

Une fois séché, nous avons constaté des fissures à la surface. Les images MEB sont illustrées dans la Fig.III.12.

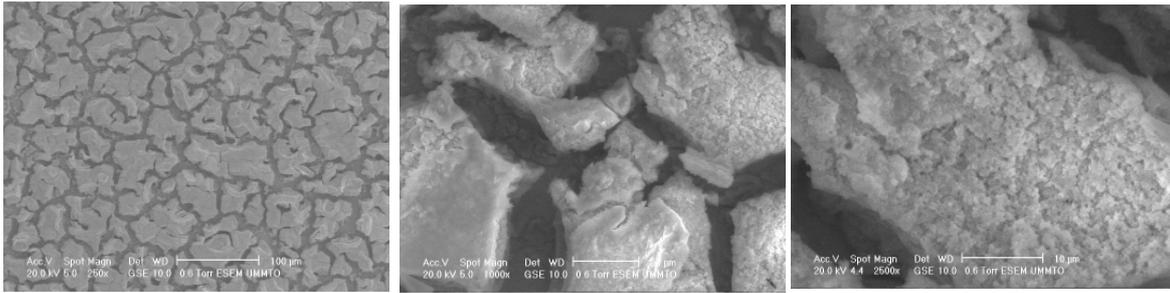


Fig. III.12 : Images MEB de CeO₂ déposé sur ITO par CP à $i_{app}=-0.5A/cm^2$ pendant 3h.

La figure III.12 révèle l'homogénéité du film de CeO₂ qui recouvre toute la surface de l'électrode en ITO. L'augmentation de l'épaisseur rend le dépôt dense et fissuré. La dense agglomération des particules du revêtement est due à la présence des liaisons H et la forte force de capillarité durant la période de séchage [5]. La présence de molécules d'eau piégées au sein du revêtement favorise la présence de ce type de liaison et retarde l'oxydation des dépôts.

Le diffractogramme DRX de ce film est représenté dans la Figure III.13 :

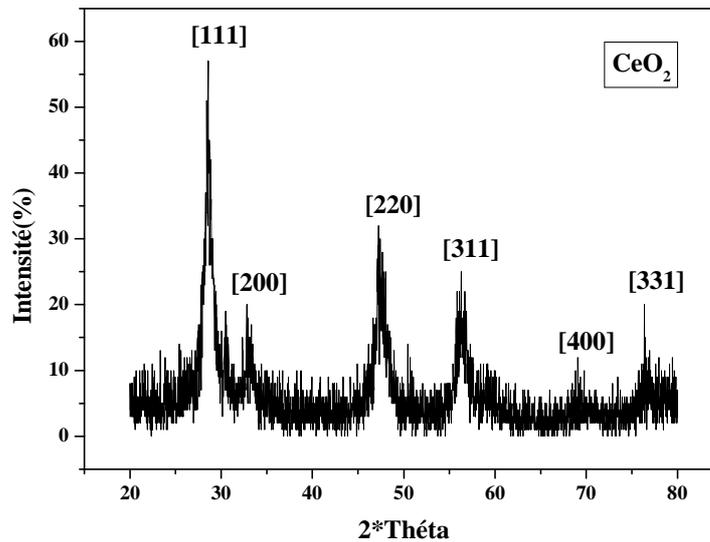


Fig. III.13 : Diffractogramme de CeO₂.

Sur ce cliché, nous pouvons repérer différentes raies. Le tableau ci-dessous résume les données cristallographiques relatives à ce diffractogramme :

2θ	I(%)	hkl	d
28.567	57	111	3.1222
33.067	20	200	2.7068
47.287	32	220	1.9207
56.287	25	311	1.6331
69.067	12	400	1.3588
76.627	20	331	1.2425

Tableau III.1 : Propriétés cristallines de CeO₂ synthétisé par CP pour t=3h

III-Résultats et discussions

D'après ce tableau, nous constatons que les angles de diffraction et les distances inter-réticulaires d_{hkl} mesurées par DRX en utilisant le logiciel 'High Score Plus' ainsi que le paramètre de la maille calculé pour notre échantillon ($a_0=5.4078\text{\AA}$) sont très proches de ceux présentés dans la base de données standards (ICDD 00-004-0593) (voir Annex).

Ces résultats confirment que le film obtenu est constitué de cérine pure.

Ce film a été aussi caractérisé par spectroscopie FTIR. Le spectre obtenu est présenté dans la figure suivante :

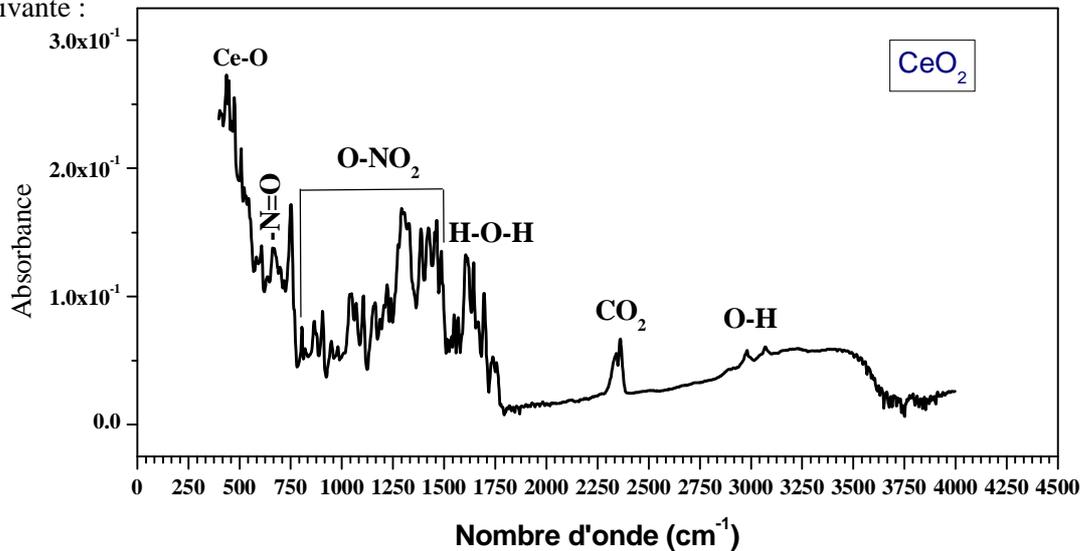


Fig. III.14 : Spectre IR de film de CeO_2 gratté.

L'attribution des différentes bandes de vibrations IR de l'oxyde de cérium obtenu sont regroupés dans le tableau III.2 :

Attribution	Fréquence de vibration (cm^{-1})	Nature
Ce - O	<500	Elongation
-N = O	600-670	Elongation
O - NO₂	750-870/ 1250-1380	Elongation
CO₂	2360	Elongation
H - O - H	1640	Déformation
O - H	3000	Elongation

Tableau III.2 : Fréquences et attributions des bandes de vibration IR observées pour l'échantillon de CeO_2 .

Les différentes bandes de vibrations correspondent bien à l'oxyde de cérium. Nous avons aussi enregistré les bandes caractéristiques des ions nitrate issue du sel précurseur utilisé.

On conclut que, l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées confirme bien que le dépôt électrochimique obtenu à partir d'une solution de nitrate de cérium est de la cérine pure (CeO_2).

III.1.C/Comportement électrochimique du Pt, ITO et Au dans une solution contenant du Pyrrole dans K_2SO_4 :

L'étude électrochimique de la polymérisation du pyrrole a été réalisée en milieu de sulfates de potassium (K_2SO_4) 0.1M sur trois électrodes de travail différentes : Pt, Au et ITO. Une électrode de référence saturée aux sulfates (ESS) et une électrode auxiliaire en Pt. Nous avons réalisé des dépôts de PPy par les trois méthodes électrochimiques décrits dans le chapitre II et les signaux obtenus sont illustrés sous forme des voltamogrammes pour la CV, $E=f(t)$ pour la CP et $I=f(t)$ pour la CA.

La figure III.15 (a, b et c) regroupe les voltamogrammes enregistrés pour les trois électrodes dans une solution contenant du pyrrole à 0.1M.

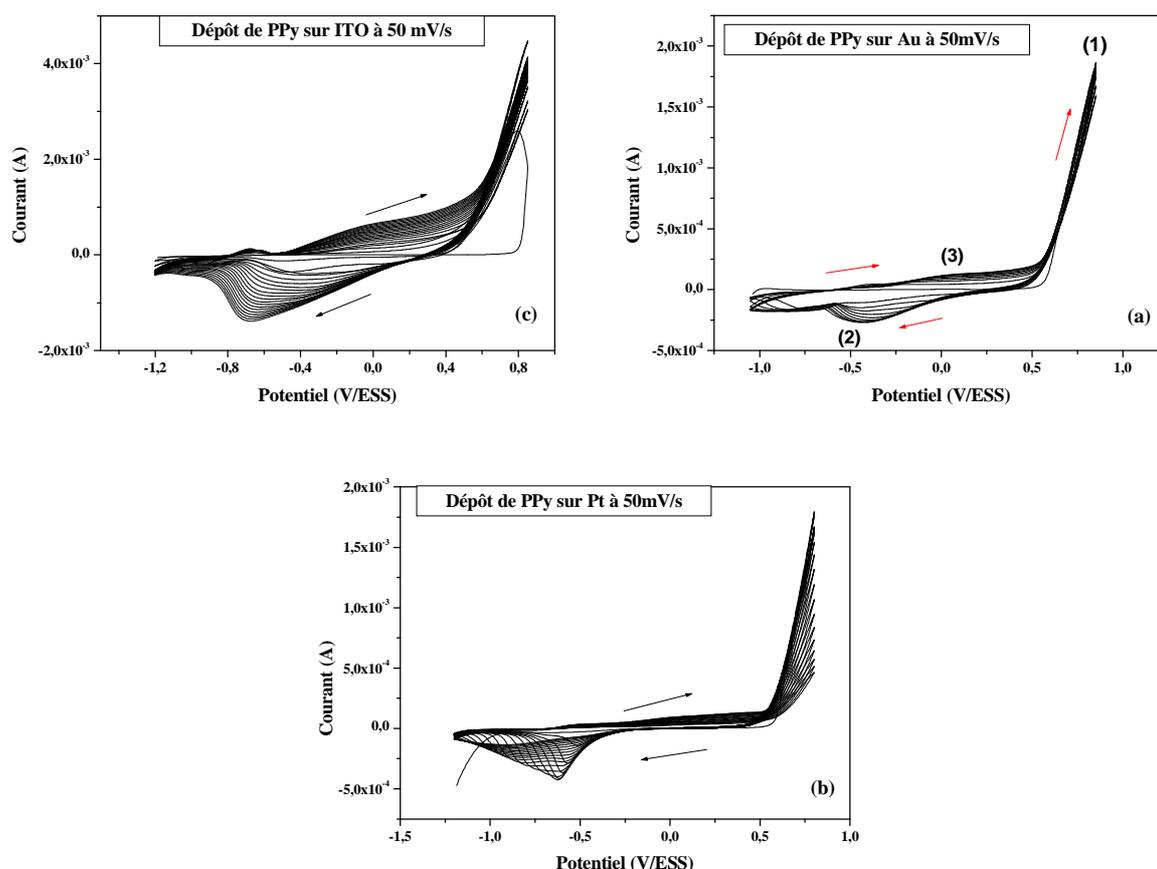


Fig. III.15 : Voltamogrammes de dépôt du PPy à partir de solution $K_2SO_4 + Py$ à 0.1M sur : Au (a), Pt (b) et ITO (c).

Les voltampérogrammes représentés sur la figure III.15 mettent en évidence quel que soit le substrat utilisé, nous constatons la présence de trois vagues électrochimiques ; La première (1), au-delà d'un potentiel de 0.4 V/ESS, correspond à l'oxydation du monomère pyrrole et par conséquent, au début de la formation d'une couche noire de polypyrrole (PPy) perceptible sur l'électrode de travail. La deuxième vague (2), au balayage retour, elle correspond à la réduction du polypyrrole formé précédemment. Au cours de cette vague, il se produit le processus de dédopage du film. Autrement dit, la charge positive portée par les chaînes formées est neutralisée, soit par l'insertion d'anions ou l'expulsion de cations. Lors du balayage aller, ou la vague (3), nous avons l'oxydation des chaînes polymériques ou dopage par le contre-ion. Remarquons ici que l'oxydation du polymère intervient bien avant l'oxydation du monomère, c'est-à-dire à un potentiel inférieur.

Des dépôts noirs d'aspect lisse, conducteurs sont obtenus sur l'électrode de travail. Le film de PPy élaboré sur l'ITO en mode potentiodynamique a été caractérisé par MEB. Ci-dessous les images obtenues :

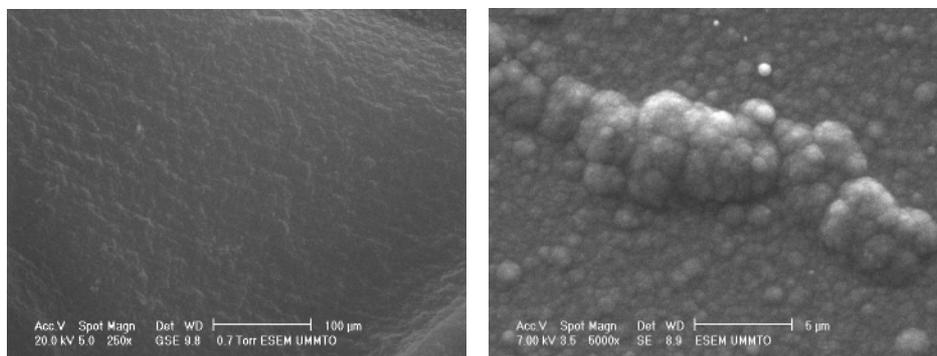


Fig. III.16 : Images MEB de film PPy sur ITO synthétisé par CV à 20 mV/s.

Les images MEB illustrées dans la figure **III.16** révèlent une morphologie globulaire. Cette structure de type chou-fleur est fréquemment rapportée dans la littérature [6,7].

L'électroactivité ou comportement redox du polypyrrole formé a été étudiée par voltammétrie cyclique dans une solution de K_2SO_4 ne contenant pas le monomère. La figure **III.17** illustre le voltamogramme obtenu.

Ce voltamogramme met en évidence une propriété très intéressante à savoir le phénomène de dopage/dédopage des polymères conducteurs, autrement dit la capacité de commuter entre un état réduit et un état oxydé et vice versa. Ce processus est accompagné d'échanges ioniques (insertion/expulsion d'ions) afin de conserver l'électroneutralité des chaînes polymériques.

Notons par ailleurs que ce film de PPy conserve une bonne stabilité lorsqu'il est soumis à des cyclages continus (plusieurs cycles).

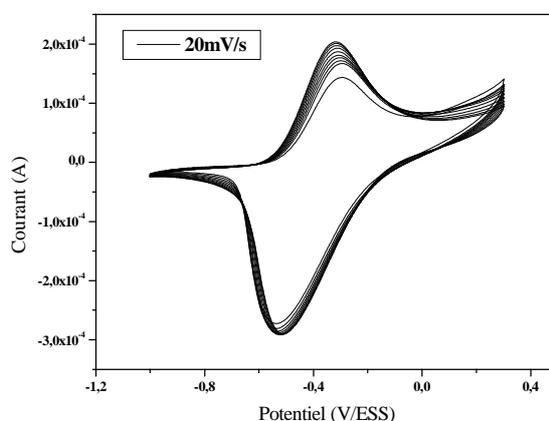


Fig. III.17 : CV de transfert dans K_2SO_4 d'un film de PPy élaboré sur Pt ($v= 20mV/s$).

Nous avons effectués l'électrosynthèse du PPy sur Pt à partir de $K_2SO_4 + Py$ 0.1M à des différentes vitesses de balayages :

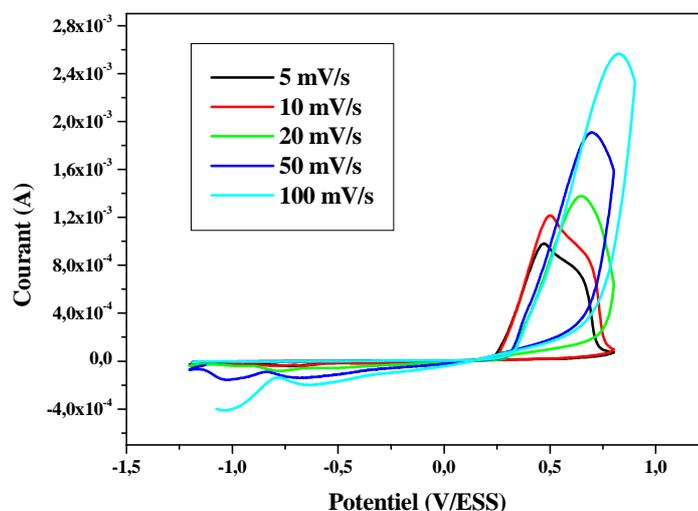


Fig. III.18 : Voltammogrammes de dépôt du PPy sur Pt à partir de solution $K_2SO_4 + Pyr$ 0.1M à différentes vitesses de balayage.

Le dépôt du PPy sur Pt à différentes vitesses de balayage, nous donne des informations sur son comportement électrochimique. Nous avons constaté que les films électrodéposés à une faible vitesse de balayage sont plus adhérents et plus lisses.

Nous avons aussi effectué des synthèses de films de polypyrrole en mode potentiostatique.

La figure III.19 représente des chronoampérogrammes de synthèse de films de PPy sur Pt et ITO (courbes a et b respectivement). Une légère différence est constatée lors du processus de nucléation (premiers instants de polymérisation). En effet, il semble que cette étape prend une durée plus importante sur l'ITO. Ceci est probablement dû à l'état et à la conductivité de la surface du substrat.

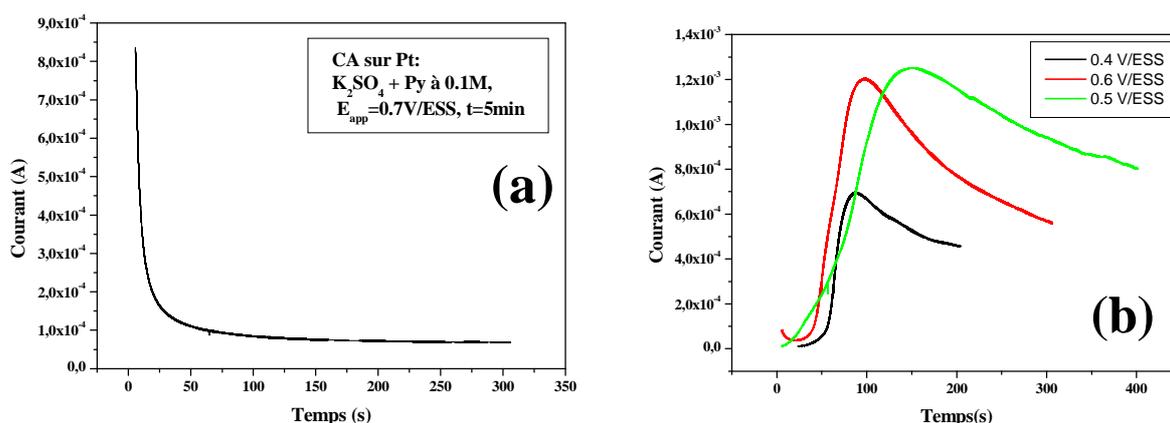


Fig. III.19 : Courbes potentiostatique de dépôt du PPy à partir de solution $K_2SO_4 + Py$ à 0.1M (a) sur Pt, (b) sur ITO.

III-Résultats et discussions

Concernant la morphologie des films élaborés en mode potentiostatique, nous observons sur les images de la figure III.20 des structures rugueuses et homogènes semblables à celles relatées dans la littérature. Néanmoins, les films présentent des gonflements et une faible adhérence, particulièrement pour les films synthétisés sur ITO. Une telle morphologie a été rapportée dans le travail de Husson [8].

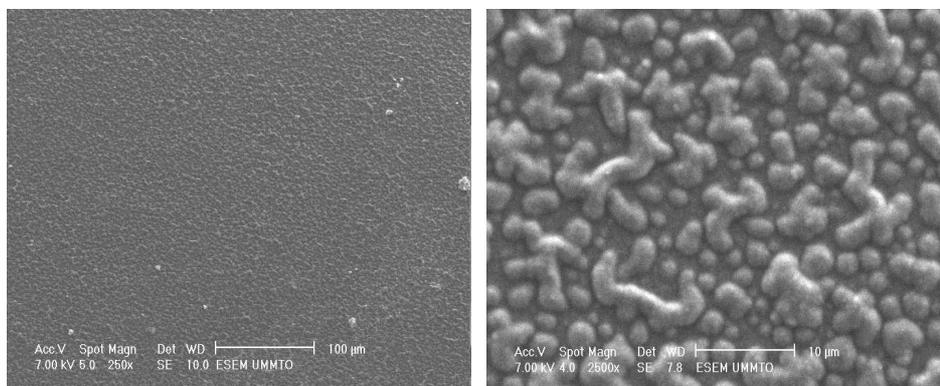


Fig. III.20 : Images MEB du PPy préparé par chronoampérométrie à $E_{app}=0.6V/ESS$.

Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été faite pour l'échantillon de PPy électropolymérisé en mode potentiostatique sur un substrat en ITO ($E=0.7V/ESS$).

Nous présentons le spectre correspondant à cet échantillon dans la figure III.21 et leurs attributions dans le tableau III.3.

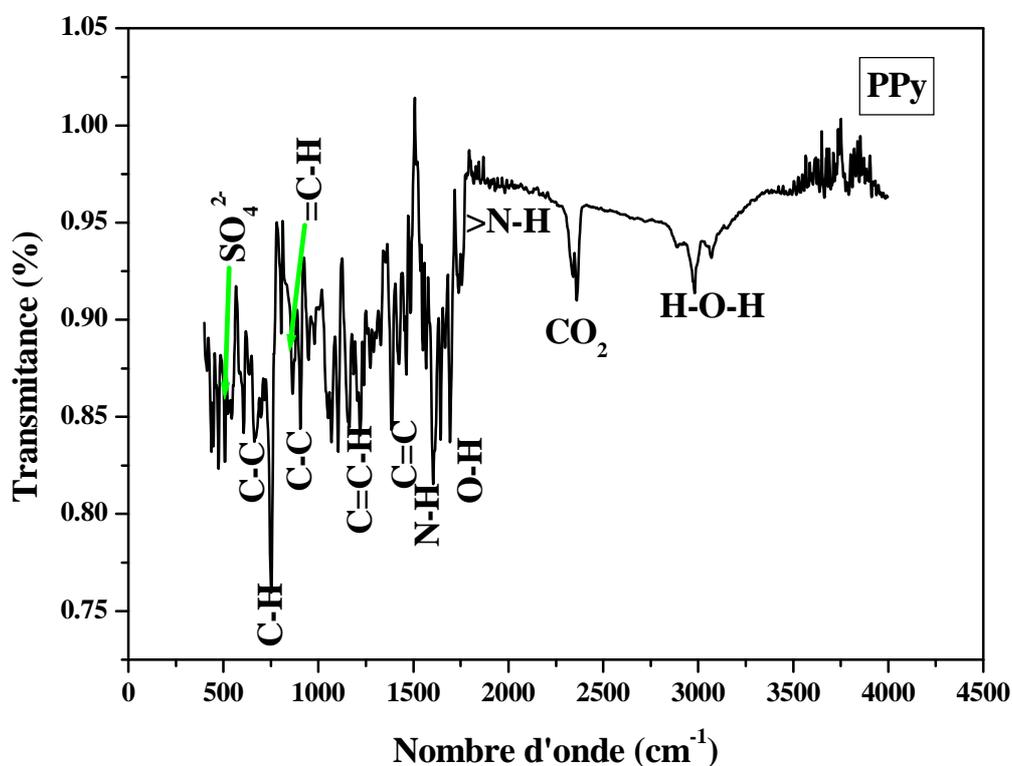


Fig. III.21 : Spectre FTIR caractéristiques de PPy.

III-Résultats et discussions

Les principales bandes de vibration en IR qui permettent l'identification de PPy ont été observées, ce qui confirme le bon déroulement du processus de polymérisation [9,10, 11].

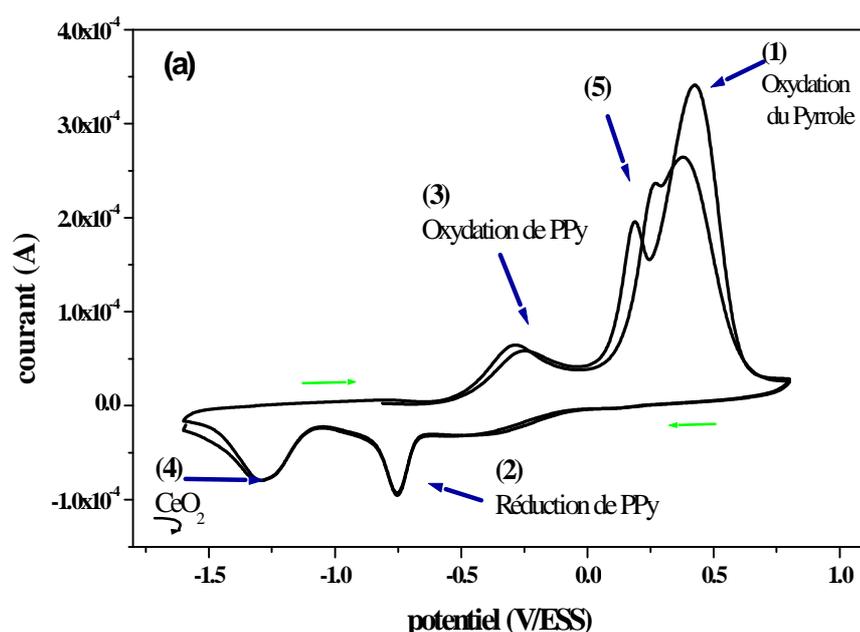
Liaisons	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Nature
SO₄²⁻ (ion)	610-680/ 1130-1180	/
C – C	662/900	Déformation
C – H	700-750 (2H adjacents)	Déformation
= C – H	800-850 Aromatique	Déformation
C = C – H	950-1000 Aromatique	
C – N	1055-1250/1270-1310	Elongation
C = C	1450	Elongation
O – H	1640	Elongation
H – O – H	3000	Déformation
N – H	1550-1650	Elongation
> N – H	2350-2950 Aromatique	Déformation

Tableau III.3 : Les bandes de vibration dans IR pour PPy préparé à partir de solution K₂SO₄ à 0.1M.

Les résultats de la DRX obtenus correspondent au substrat ITO vu que le film du PPy n'était pas épais.

III.1.D/Comportement électrochimique du Pt et ITO dans une solution contenant du pyrrole dans Ce(NO₃)₃:

Le comportement électrochimique dans une solution contenant le pyrrole et des ions Ce³⁺ (Ce(NO₃)₃) est différent de celui observé dans un milieu K₂SO₄. Analysons les voltamogrammes obtenus sur un substrat Pt et ITO présentés dans la figure III.22 (a et b):



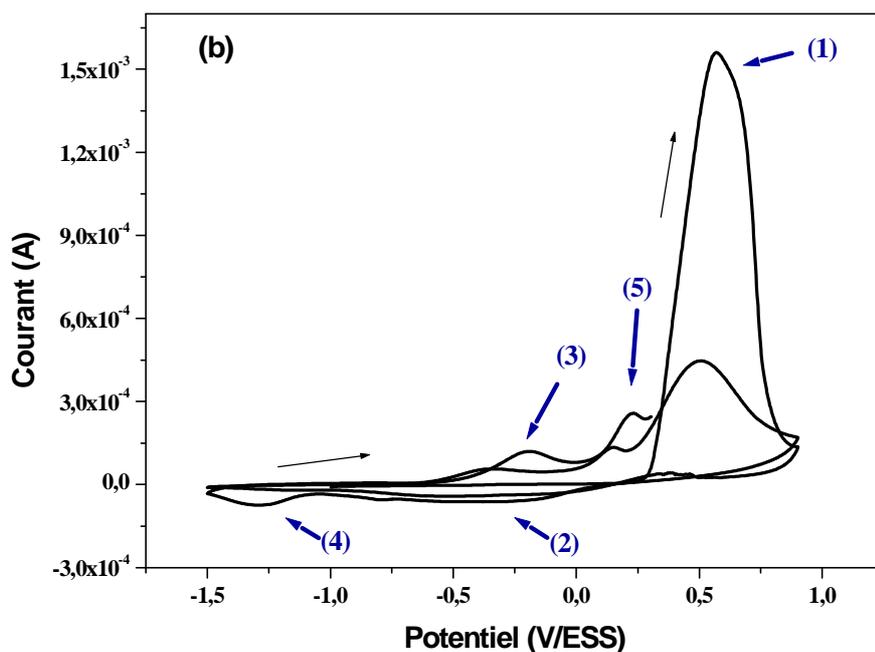


Fig.III.22 : CV du Pt (a) et ITO (b) dans une solution contenant du Pyrrole (0.1M) + $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0.1M)
 $v=20\text{mV/s}$.

Sur ces voltammogrammes, on constate d'abord que l'allure ou le comportement sur les deux substrats (Pt ou ITO) est semblable. On distingue plusieurs pics (ou vagues) que nous avons numéroté de 1 à 5 : Les pics 1, 2 et 3 sont relatifs au monomère pyrrole et au polypyrrole, tandis que les pics 4 et 5 caractérisent la présence du cation Ce^{3+} .

Le pic (1) correspond à l'oxydation du pyrrole, les pics (2) et (3) accompagnent la réduction/oxydation du polymère formé. Ce comportement est analogue à celui enregistré dans le milieu K_2SO_4 que nous avons développé plus haut.

Sur la couche de PPy formé lors du pic (1), et au balayage cathodique, nous avons enregistré une vague (notée (4)) qui correspond au dépôt d'oxy/hydroxyde de cérium. Lors du 2^{ème} cycle, et contrairement au milieu K_2SO_4 , nous avons constaté une nouvelle vague (notée (5)), qui correspond vraisemblablement à la dissolution partielle de l'oxyde formé en (4).

Afin de voir ce qui se passe réellement sur la surface de l'électrode de travail, nous avons repris la CV sur ITO (courbe b de la figure III.23) et nous avons fait des arrêts sur le voltammogramme à différents points et nous avons effectué des observations MEB sur la surface. Les points choisis sont : le point (a) qui correspond au pic (1) du premier cycle, le point (b) se superpose au pic (4) du deuxième cycle, et le point (c) correspond au pic (5) du troisième cycle (voir (la figure ci-dessous)).

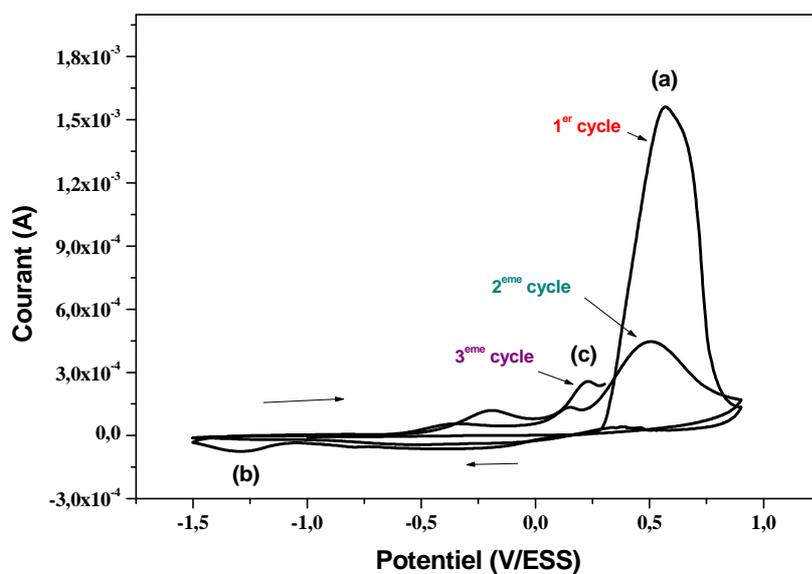


Fig. III.23 : CV de dépôt de composite PPy/CeO₂ sur ITO à partir d'une solution contenant du Pyrrole (0.1M) + Ce(NO₃)₃ (0.1M) et à v=20mV/s.

Les images MEB obtenues sont présentées dans la **Fig.III.24 :**

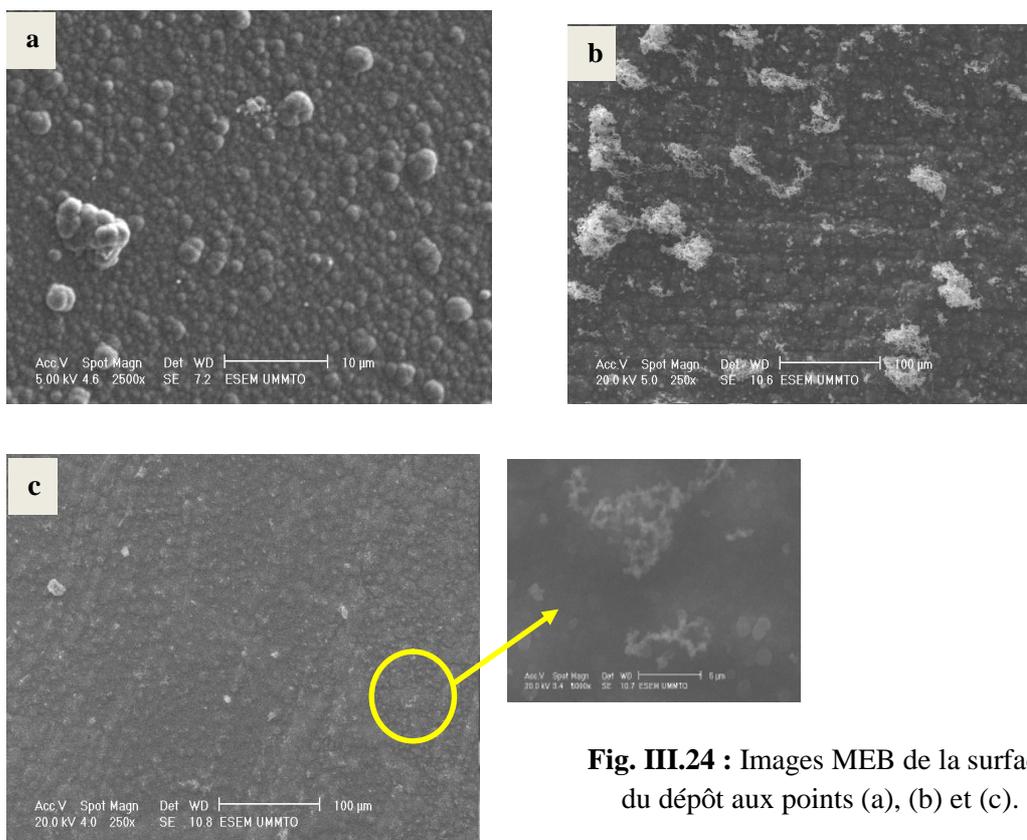


Fig. III.24 : Images MEB de la surface du dépôt aux points (a), (b) et (c).

III-Résultats et discussions

L'image obtenue au point (a) révèle un film de PPy de morphologie de type chou-fleur. En ce point (pic 1 du voltammogramme), et au premier cycle, nous n'avons effectivement que du pyrrole qui s'est oxydé pour former du polypyrrole. Sur l'image (b), nous observons la présence de dépôts (contraste clair) de taille comparable, dispersés de façon homogène sur certains endroits de la surface, qui était déjà recouverte d'un film de PPy. Ce point correspond au dépôt de l'oxyde de cérium sur une couche de polypyrrole, ce qui conduit à la formation du composite PPy/CeO₂. Lors du deuxième cycle, nous avons constaté des courants plus faibles, ce qui dénote la diminution de la conductivité de la surface recouverte du dépôt PPy/CeO₂.

L'image (c) montre une surface de PPy en présence d'une quantité faible d'amas d'oxyde, ce qui suppose une dissolution partielle (incomplète) de l'oxyde. Sur le voltammogramme, et en ce point (c), nous avons enregistré un pic de dissolution autour de 0.25V.

Notons que si on continue le balayage anodique (vers des potentiels plus électropositifs), on superpose encore une autre couche de PPy, ce qui donnera un composite multicouche PPy/CeO₂.

Dans une autre tentative, nous avons électrodéposé les deux couches de polypyrrole et d'oxyde de cérium séparément à partir de deux bains différents. La première couche de PPy est déposée en mode potentiostatique à partir d'une solution contenant le monomère dans une solution de Ce(NO₃)₃, et la seconde couche d'oxyde de cérium en mode galvanostatique à partir d'une solution de Ce(NO₃)₃.

Les courbes de dépôt des deux couches sont illustrées dans la figure III.25 :

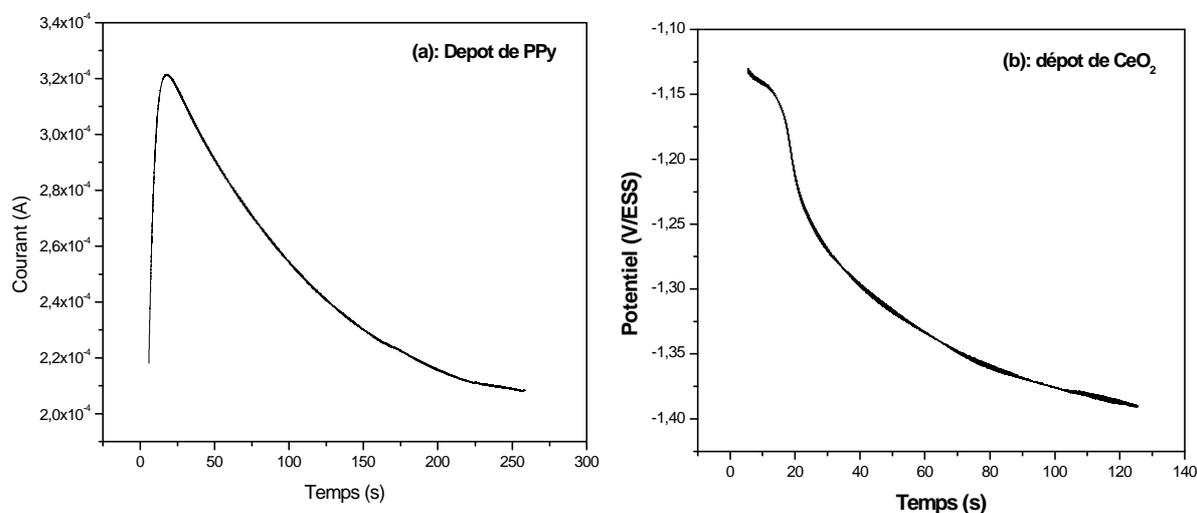


Fig. III.25 : Courbes chrono : ampérométrique de dépôt de PPy (a), potentiométrique de dépôt de CeO₂ (b)

Le dépôt obtenu est caractérisé par microscopie MEB. La figure ci-dessous présente les images visualisées :

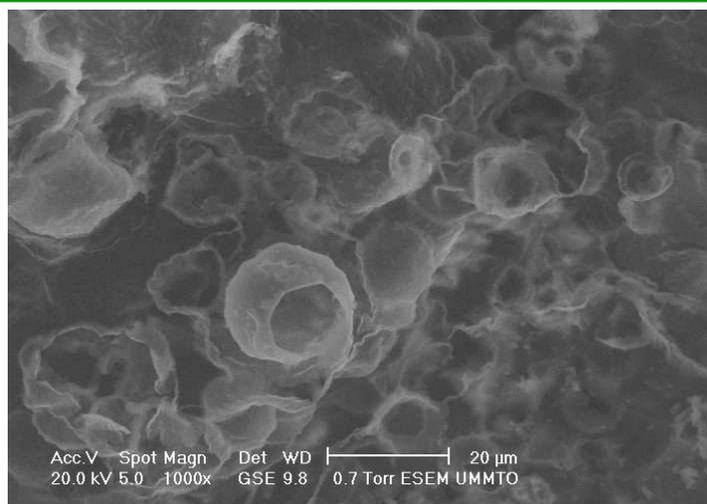


Fig. III.26 : Image MEB de la surface après le dépôt de la 2^{ème} couche (CeO₂).

L'image MEB montre une morphologie particulière, différente de ce qu'on a obtenu plus haut. En effet, nous observons des structures sous forme de cheminées ou de sphères qui semblent être creuses. Elles sont de taille micrométrique. Notons qu'un résultat analogue a été rapporté par Laurianne.T [12].

Nous regrettons de ne pas disposer d'une microanalyse pour détecter la composition au niveau de ces sphères, néanmoins, nous suggérons que c'est l'oxy/hydroxyde de cérium qui a pris cette structure, car elle est très loin de la morphologie très connue du polypyrrole.

On peut conclure que, aussi dans ce mode de synthèse couche par couche, nous avons pu élaborer le composite PPy/CeO₂.

III.2/En présence d'un sel de cérium (IV) :

Dans une autre partie de ce travail portant sur la synthèse du polypyrrole en présence de sel de cérium, nous avons utilisé du cérium sous son autre valence, à savoir Ce⁴⁺ sous forme de sulfate de cérium (IV) (Ce(SO₄)₂).

Dès les premiers instants du contact de solutions de sulfate de cérium et du pyrrole, nous avons constaté la formation immédiate d'un précipité noir, témoignant l'oxydation du monomère pyrrole par les cations Ce⁴⁺. Notons que le Ce⁴⁺ possède un pouvoir oxydant assez important étant donné que le potentiel du couple Ce⁴⁺/Ce³⁺ est de 1.72V/ESH. La poudre de polypyrrole obtenu est à l'état dopé par des ions SO₄²⁻.

Dans une seconde étape et afin de voir l'évolution de la réaction d'oxydation chimique du pyrrole par le Ce⁴⁺, nous avons mené une étude approfondie. Ainsi, nous avons maintenu constante la concentration en monomère pyrrole, et nous avons fait varier la concentration en Ce⁴⁺.

Les réactions chimiques de la formation des poudres de PPy sont :



III-Résultats et discussions



Les différentes concentrations de Ce^{4+} utilisées sont 0.2, 0.1, 0.033, 10^{-2} , 5.10^{-3} et 10^{-3} M correspondant respectivement aux pH : 0.9, 1.02, 1.42, 1.89, 2.23 et 2.72. La concentration en pyrrole étant de 0.1M. La réaction est menée sous agitation modérée à une température constante de 60°C pendant 17 heures.

Le précipité obtenu est récupéré par filtration, lavé et séché à 80°C pendant une nuit.

$[Ce^{4+}]$ (M)	pH de la solution initiale	Masses des poudres de PPy obtenues
10^{-3}	2.72	0.034 g
5×10^{-3}	2.23	0.092 g
10^{-2}	1.89	0.102 g
3.3×10^{-2}	1.42	0.131 g
10^{-1}	1.02	0.28 g
2×10^{-1}	0.9	0.986 g

Tableau III.4 : Masses des poudres de PPy formées en fonction de $[Ce(SO_4)_2]$ et du pH.

Différentes caractérisations ont été réalisées sur les deux parties de la solution, à savoir le précipité (sous forme de poudre séchée) et le filtrat récupéré (surnageant).

a- Caractérisation des poudres

- MEB :

La caractérisation par MEB de ces poudres a été menée pour mettre en évidence leurs morphologies. Les images obtenues sont montrés dans les figures ci-après.

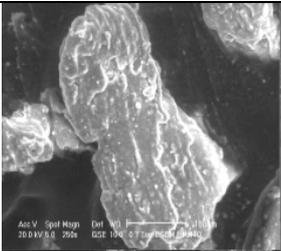
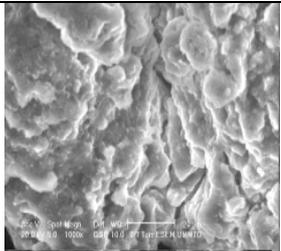
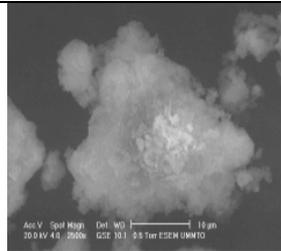
$[Ce(SO_4)_2]$	5×10^{-3} M	0.2 M	0.1 M
Images MEB			

Tableau III.5 : Morphologie de PPy en poudre en fonction de $[Ce^{4+}]$.

Les images MEB présentés dans les figures ci-dessus visualisent la morphologie sous forme d'agglomérat, des poudres de PPy qui est la même pour tous les échantillons préparés à des concentrations différentes en $Ce(SO_4)_2$. Une morphologie semblable est rapportée dans le travail de

K.Ouzaouit [13]. La taille des grains n'est pas homogène, ce qui donne une distribution de taille assez large.

- FTIR

Une analyse FTIR a été effectuée sur ces poudres. Les spectres obtenus sont illustrés dans la figure III.38.

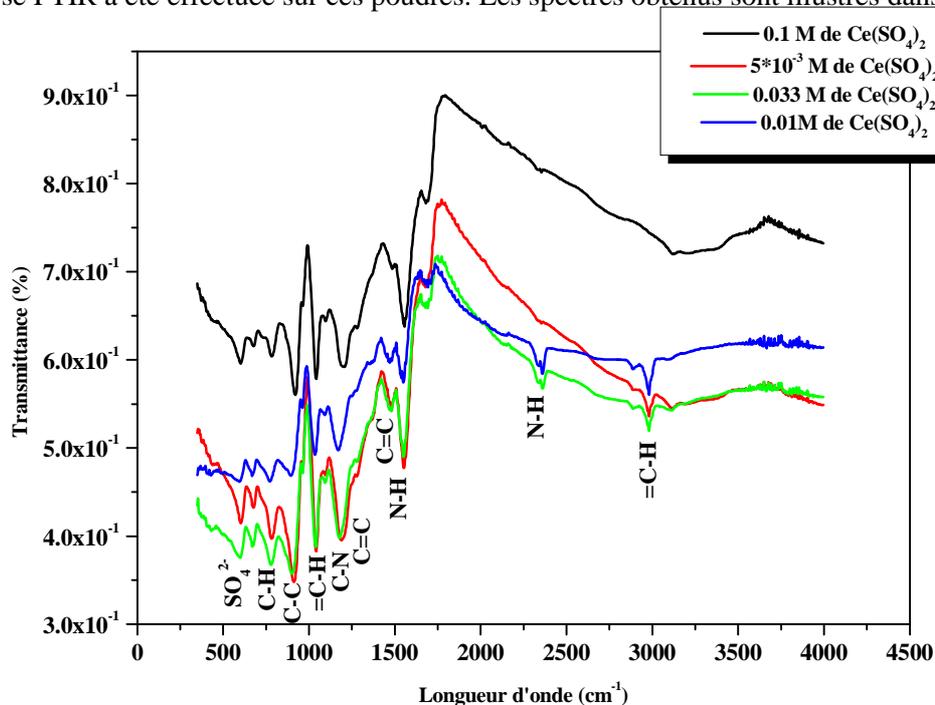


Fig. III.27 : Spectres FTIR des poudres de PPy synthétisés chimiquement.

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes bandes de vibrations que nous avons identifiées sur les spectres.

L'analyse de ces résultats montre qu'il s'agit bien des bandes de vibrations des différentes liaisons existant dans la structure du squelette du polypyrrole. Nous avons aussi enregistré la bande relative à l'anion dopant (sulfate).

Attribution	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Nature
(SO ₄) ²⁻	600-670	
C-H	780	Déformation
C-C	914	Déformation
= C-H	1048/3000	Déformation
C-N	1195	Elongation
C=C	1470/1550	Elongation

N-H	1690	Déformation
N-H	2350	Elongation

Tableau III.6 : Attribution des bandes de vibration IR des poudres de PPy.

- DRX :

La DRX est aussi faite pour ces poudres et nous avons obtenu le même diffractogramme qui est présenté dans la figure **III.28**.

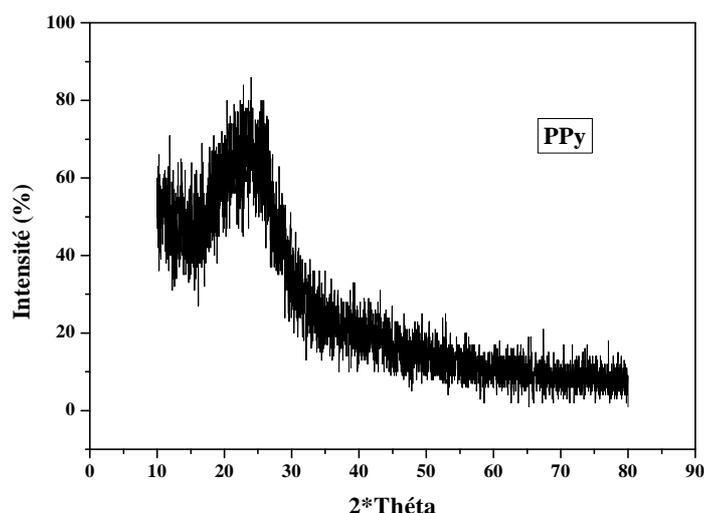


Fig. III.28 : Diffractogramme de poudre de PPy

Les modèles DRX pour les échantillons de PPy montrent les sommets dans l'intervalle de $15 < 2\theta < 30$ qui révèlent que les poudres ou les films de PPy résultants sont amorphes.

Les sommets indiquent habituellement l'arrangement de courtes gammes des chaînes polymériques pour le PPy. Par contre, les sommets entre 40° et 45° représentent le PPy non dopé qui diminue en fonction de la concentration de $Ce(SO_4)_2$. Même modèle de diffractogramme a été trouvé et identifié par Sakhivel.S and Boopathi.A [14].

- Conductivité :

Des mesures de résistivité ont été effectuées sur des pastilles de polypyrrole. La technique est appelée méthode des quatre pointes. Elle permet de mesurer la résistivité (ρ) d'un échantillon, et par un simple calcul nous pouvons remonter à la conductivité (σ), sachant que $\sigma = 1/\rho$

Les résultats enregistrés sont résumés dans le tableau suivant :

	Echantillon a	Echantillon b	Echantillon c
Concentration en $Ce(SO_4)_2$ (M)	0.2	0.1	5×10^{-3}
Résistance R (Ω)	5.002k Ω / \square	7.864 k Ω / \square	72.63 k Ω / \square
Epaisseur l (mm)	a=1.551 mm	b=1.498 mm	c=2.700 mm
Résistivité ρ ($\Omega.cm$)	775.8	1178.02	19610.1
Conductivité σ ($S.cm^{-1}$)	1.3×10^{-3}	8.5×10^{-4}	5.1×10^{-5}

Tableau III.7 : Mesures de la conductivité de PPy en fonction de la concentration en oxydant 'Ce⁴⁺.

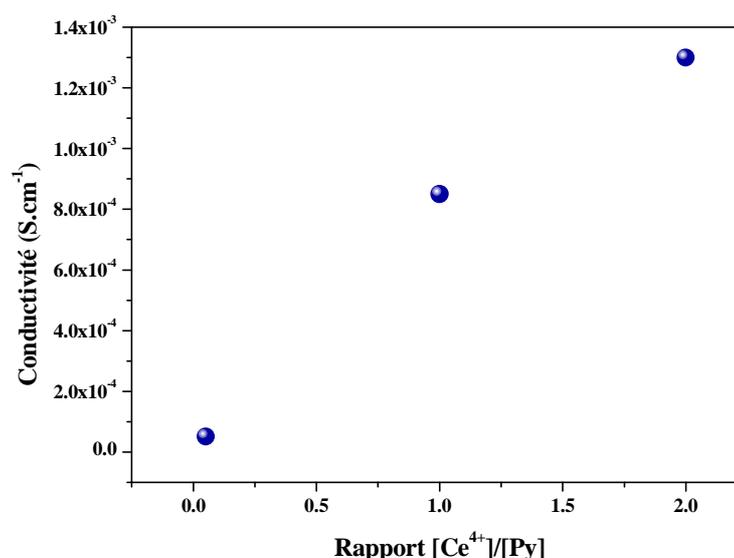


Fig. III.29 : Conductivité du PPy préparé en fonction de rapport $[Ce(SO_4)_2] / [Py]$.

A partir de ce graphe, nous constatons que la conductivité du PPy augmente lorsque la concentration en agent oxydant [Ce⁴⁺] augmente. Nous pouvons ainsi conclure que : plus la concentration en agent oxydant (et aussi en anion-dopant) augmente, plus le taux de dopage augmente et plus grande est la conductivité du polymère formé. Rappelons que l'anion dopant ici est le sulfate (SO₄)²⁻.

En conclusion : nous pouvons dire que les poudres obtenues sont bien du PPy dopé aux (SO₄)²⁻ comme le montre les spectres FTIR et sont conductrices selon les mesures de conductivité.

b- Caractérisation du surnageant

- Par UV :

Afin d'estimer les quantités de Ce⁴⁺ ayant réagi, nous avons effectué des mesures d'absorbance par spectroscopie UV-Visible (200-800nm) pour des solutions de surnageant préalablement diluées vu que ces dernières sont très colorées (concentrées).

Pour ce faire, nous avons, dans un premier temps construit une courbe d'étalonnage à partir des maxima d'absorption de solutions de Ce(SO₄)₂ de différentes concentrations. Notons que ce maximum d'absorption est repéré autour de 308 nm, et il caractérise le cation Ce⁴⁺.

Les courbes d'absorption de solutions de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ et la courbe d'étalonnage sont présentées dans la Fig. III.30.

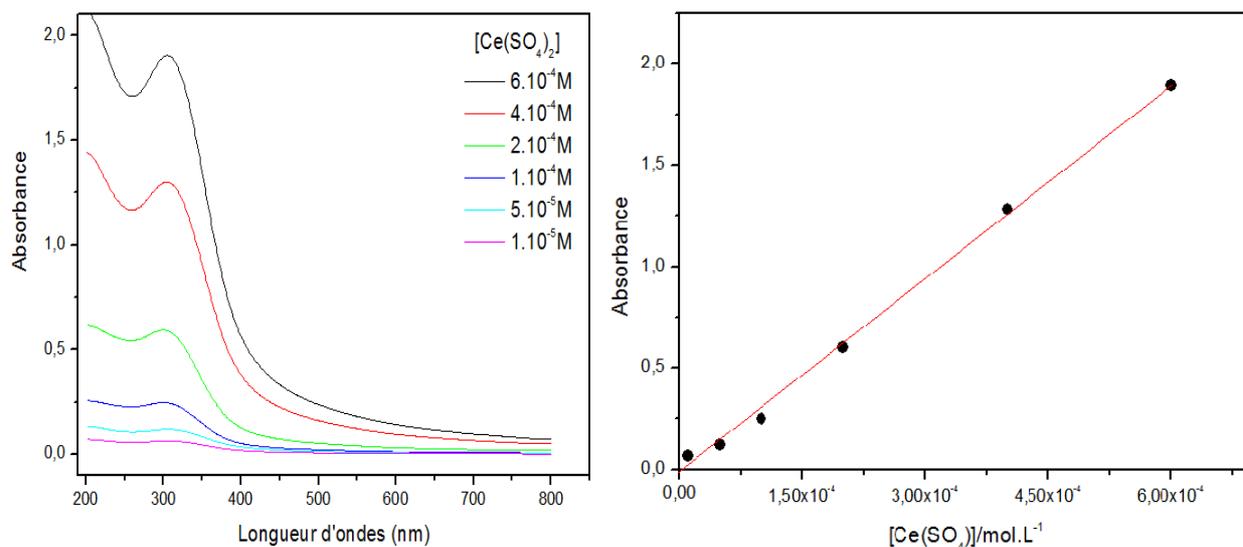


Fig. III.30 : (a) Spectre UV de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, (b) courbe d'étalonnage.

Par la suite, nous avons réalisé des mesures d'absorption UV-Visible sur des solutions de surnageant récupérées et diluées afin de permettre de bien exploiter les spectres obtenus.

La Fig.III.31 regroupe les spectres enregistrés pour les différentes solutions de surnageant. Nous distinguons trois maximums (pics) d'absorption. Les pics (1) situés aux longueurs d'ondes 219 et 243 nm correspondent à la transition ($\pi-\pi^*$) du monomère pyrrole et du polymère. Le pic (2), qui nous intéresse pour le moment est situé autour de 300nm, il est assigné aux cations Ce^{4+} , tandis que le pic (3) à 460 nm caractérise la présence de formes polaroniques de polymère ou d'oligomères qui est similaire à celle trouvée par Manik et al. [11]

L'analyse des spectres met en évidence que le pic d'absorption du Ce^{4+} restant en solution après la polymérisation augmente en augmentant la concentration initiale, et en tenant compte, bien sur, du facteur de la dilution. Ceci est attendu étant donné que la concentration en monomère est constante.

D'autre part, nous constatons que le pic caractéristique du polypyrrole augmente lorsque la concentration en Ce^{4+} initiale diminue. Ceci est vraisemblablement dû à la présence d'oligomères de faible poids moléculaire lorsque la concentration initiale en oxydant est faible. Pour des concentrations élevées en ion oxydant (Ce^{4+}), le pic du polymère n'est pas intense, car la quasi-totalité du polymère formé est précipité en raison de son haut poids moléculaire. Les rendements de la réaction (quantité de polypyrrole obtenue) confirment bien cette hypothèse.

A partir de la courbe d'étalonnage et des spectres enregistrés pour les solutions de surnageant nous avons tenté de calculer la concentration de Ce^{4+} restant, et par conséquent remonter à la quantité de Ce^{4+} mise en jeu dans la réaction.

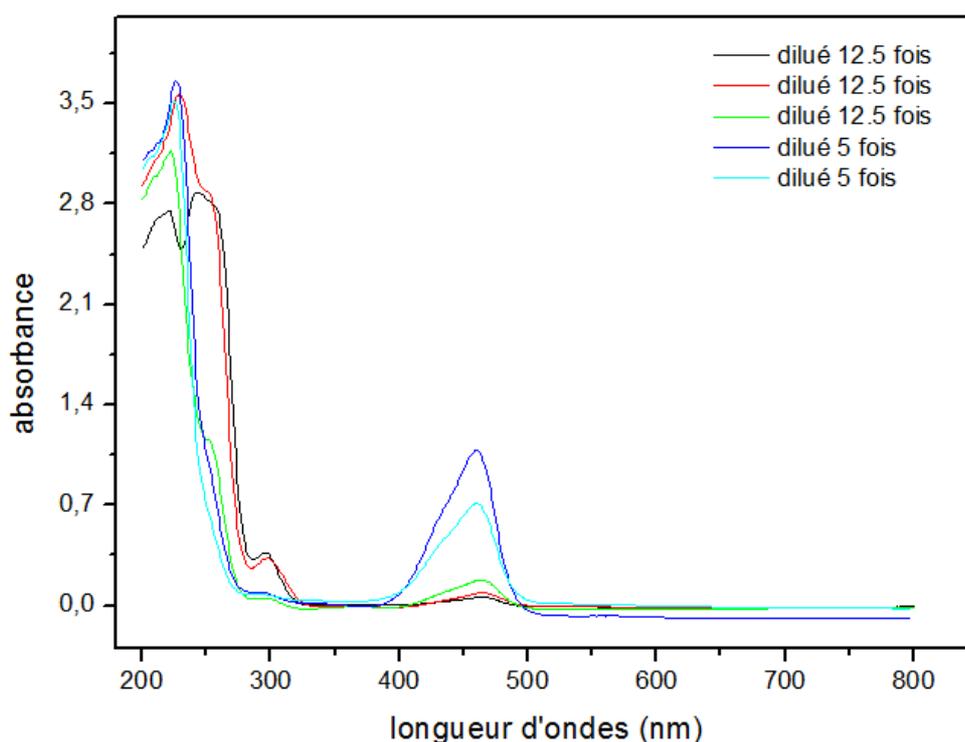


Fig. III.31 : Spectres UV-Visible des filtrats de différentes concentrations.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

C_0 (M)	F (facteur de dilution)	$C_{\text{restante}}=C_{\text{trouvé}}*F$ (M)	$C_{\text{consommée}}=C_0-C_{\text{restante}}$ (M)	$R(\%)=C_{\text{consommée}}/C_0$
0.2	12.5	2×10^{-4}	0.1998	99.9
0.1	12.5	1.46×10^{-3}	0.0985	98.54
0.033	12.5	1.31×10^{-3}	0.0317	96
10^{-2}	5	3.37×10^{-4}	9.63×10^{-3}	96.6
5×10^{-3}	5	2.87×10^{-4}	4.71×10^{-3}	94.25

Tableau III.8 : Quantités de Ce^{4+} consommées et restantes dans les différents filtrats

L'analyse de ces résultats montre que la réaction d'oxydation est quantitative par rapport au cérium. En effet, nous constatons que pour une concentration de 0.2M en Ce^{4+} , la quasi-totalité de celui-ci (99.9%) a été consommée. Une quantité infime de cations Ce^{4+} est restée dans le surnageant. En revanche, une grande quantité de PPy de haut poids moléculaire est récupérée pour cette même concentration de Ce^{4+} .

- Par voie électrochimique :

D'autre part, nous avons effectué des tests électrochimiques afin de vérifier la subsistance d'une quantité de monomère dans le surnageant. Pour ce faire, nous avons réalisé de la voltammétrie cyclique d'une électrode de Pt dans les surnageants issus des différentes solutions contenant une concentration initiale fixe en Py (0.1M) et différentes en Ce^{4+} .

La figure III.32 représente le résultat de la caractérisation électrochimique des filtrats par la voltammétrie cyclique :

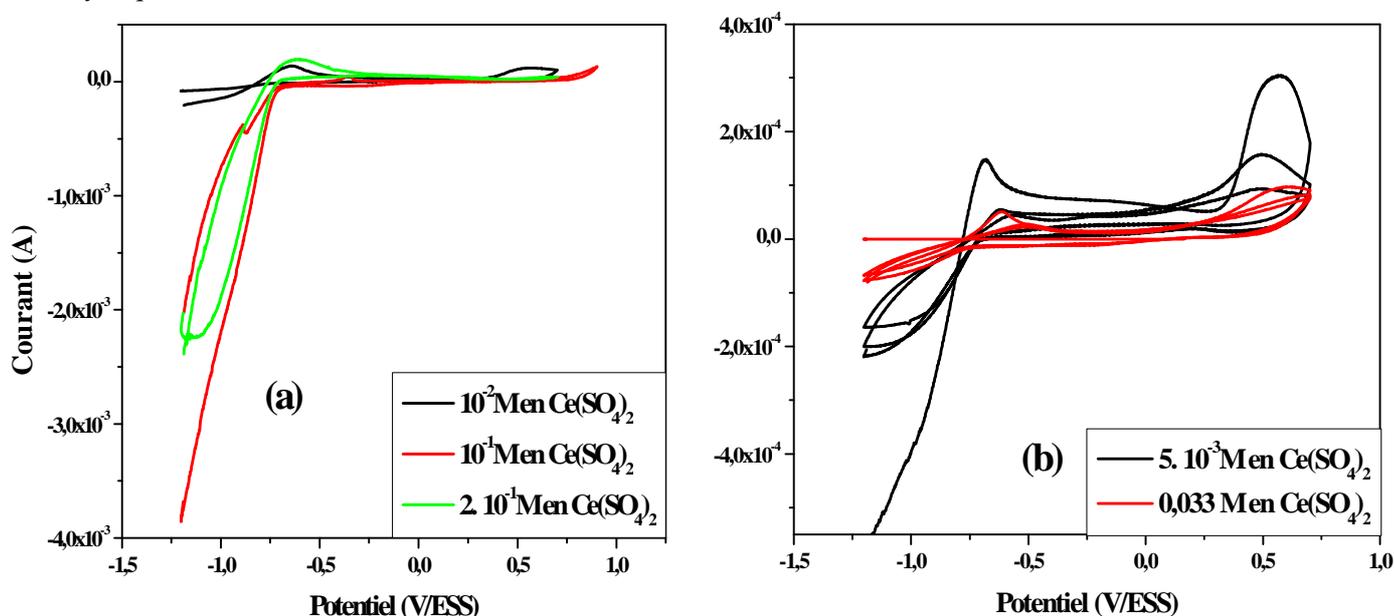


Fig. III.32 : Voltamogrammes des filtrats ($Ce(SO_4)_2 + Py$) à différentes concentrations en $Ce(SO_4)_2$.

Nous remarquons sur ces voltamogrammes que : pour des concentrations élevées en Ce^{4+} (courbes (a)), la vague correspondante à l'oxydation du pyrrole est absente. Le courant de dépôt est très faible. Il n'y a pas de dépôt noir sur l'électrode de travail. Pour une concentration initiale de Ce^{4+} égale à $10^{-2} M$, le courant correspondant à l'oxydation du monomère commence à être perceptible. Un film très fin est observé sur l'électrode de travail.

Par contre, pour de faibles concentrations initiales en Ce^{4+} , nous enregistrons un courant assez important à partir de 0.4 V, ce qui correspond à l'oxydation du pyrrole. Un film épais est obtenu sur l'électrode de travail. Nous déduisons donc, que le surnageant contient encore une quantité importante de monomère non oxydé ou bien sous forme d'oligomères apte à s'engager dans d'autres processus d'oxydation qui donneront suite à la formation ultérieure de polypyrrole.

Toutes ces observations corroborent bien ce qui a été constaté plus haut par UV-Visible ainsi que par les quantités de poudres de PPy précipitées pour les différentes concentrations d'agent oxydant Ce^{4+} .

En conclusion :

Dans un milieu contenant le cation Ce^{3+} , nous avons pu réaliser l'étude électrochimique. Des dépôts sous forme de composite PPy/ CeO_2 ont été élaborés, soit en mode potentiodynamique ou en mode potentiostatique/galvanostatique. Les couches sont disposées de manière alternée.

Dans un milieu contenant le cation Ce^{4+} , l'oxydation chimique (polymérisation) s'amorce instantanément, et nous avons obtenu des poudres noires, conductrices de PPy. Par conséquent, une autre approche a été adoptée afin de mieux comprendre le mécanisme de polymérisation ainsi que la caractérisation du PPy synthétisée.

Références bibliographiques :

1. GOLDEN.T.D and WANG.A.Q, Journal of the Electrochemical Society, 150 (9), C621-C624 (2003).
2. HAMLAOUI.Y., Thèse doctorat, Département de Chimie, Université Badji Mokhtar Annaba (2008).
3. . HOUARI.F., Mémoire de master, Département de Chimie, UMM-TO (2015).
4. 4. HAMDIA.S, SIAB.R and BONNET.G, Lebanese Science Journal, Vol. 10, No. 2 (2009).
5. KANG.H.S, KANG.Y.C, KOO.H.Y, JU.S.H, KIM.D.Y, HONG.S.K, SOHN.J.R, JUNG.K.Y, PARK.S.B, Mat.Sci.Eng, 127B, 99 (2006).
6. HUISMAN.C.L, HUIJSER.A, DONKER.H, SCHOONMAN.J and GOOSSENS.A, J.Macromolecules, 37, 5557-5564 (2004).
7. IDIRI.N, Mémoire de Magister, Département de Chimie, UMM-TO (2011).
8. J. Husson.S.L., S. Monney, C.C. Buron, B. Lakard.,J. Synthetic Metals, 220(1): p. 247-254 (2016).
9. FERREIRA.C.A, DOMENECH.S.C and LACAZE.P.C, Journal of Applied Electrochemistry, 31(1): p. 49-56 (2001).
10. WILKINS.F.A.M.A.C.H., M.I.Thèse de doctorat, Department des recherches en chimie-physiques, Pittsburgh 13, Pa., Editor 1951.
11. MANIK.A.C, SHAILESH.G. P, PRASAD.R.G, RAMESH.N.M, SHASHWATI.S, VIKAS.B.P, Soft Nanoscience Letters,SciRP., 2, 6-10. DOI: 10.4236/sn.l.2011.11002 (2011).
12. TRUFFAULT.L, Thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ D'ORLÉANS (2010).
13. OUZAOUIT.K, Département de Chimie, Spécialité : Sciences des Matériaux, l'Université du Sud Toulon Var en co-tutelle avec l'Université Ibn Zohr d'Agadir (2007).
14. SAKTHIVEL.S and BOOPATHI.A, Journal of Chemistry and Chemical Sciences, 4(3): p. 144-149 (2014).

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la réaction d'oxydation (polymérisation) du monomère pyrrole par des cations de cérium sous ses deux valences (+3) et (+4).

En présence du Ce^{+3} , nous avons exposé une étude électrochimique, à savoir des synthèses en mode galvanostatique, potentiostatique et potentiodynamique.

Des films de polypyrrole, d'oxyde de cérium et des composites PPy/CeO₂ en couches alternées ont été élaborés.

Les différentes techniques d'analyses, à savoir la microscopie MEB, la DRX, la FTIR et les méthodes électrochimiques ont confirmé que ces synthèses ont été réalisées avec succès.

En présence du Ce^{4+} , la polymérisation chimique se déclenche instantanément : le pyrrole s'oxyde en faveur de la formation des poudres de polypyrrole, et les cations Ce^{4+} se réduisent en valence inférieure (Ce^{3+}). Dans ce cas, nous avons adopté une autre approche et nous avons caractérisé les poudres obtenues ainsi que le surnageant.

Les différentes techniques de caractérisation ont montré que le polypyrrole formé est conducteur, dopé à l'ion sulfate. La conductivité de ces poudres augmente lorsque la concentration en agent oxydant augmente.

L'étude du surnageant par spectroscopie UV-Visible a montré que la concentration de l'agent oxydant (Ce^{4+}) joue un rôle important sur le déroulement de la réaction : Le rendement de la polymérisation, le poids moléculaire et l'état de dopage augmente en augmentant la concentration en Ce^{4+} .

En conclusion, la présence du cation Ce^{+3} nous a permis d'élaborer des films composites polypyrrole/oxyde de cérium, tandis qu'en présence du cation Ce^{4+} , nous avons préparé du polypyrrole seul.

En perspectives, nous envisageons de reproduire ces dépôts composites sur d'autres substrats, notamment le fer, l'acier., mais aussi d'autres explorations pour améliorer les conditions d'élaboration et la qualité du dépôt.

Concernant le polypyrrole synthétisé par voie chimique, il serait intéressant de faire des calculs plus poussés afin de remonter à la stœchiométrie (monomère/agent oxydant) de la réaction d'oxydation du polypyrrole par le cation Ce^{4+} .

Name and formula

Reference code: 00-004-0593

Mineral name: Cerianite-(Ce), syn
Compound name: Cerium Oxide
PDF index name: Cerium Oxide

Empirical formula: CeO₂
Chemical formula: CeO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225

a (Å): 5,4110
b (Å): 5,4110
c (Å): 5,4110
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 158,43
Z: 4,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Forensic
Inorganic
Mineral
NBS pattern

Quality: Star (S)

Comments

Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Deleted Or Rejected By: Deleted by 34-0394.

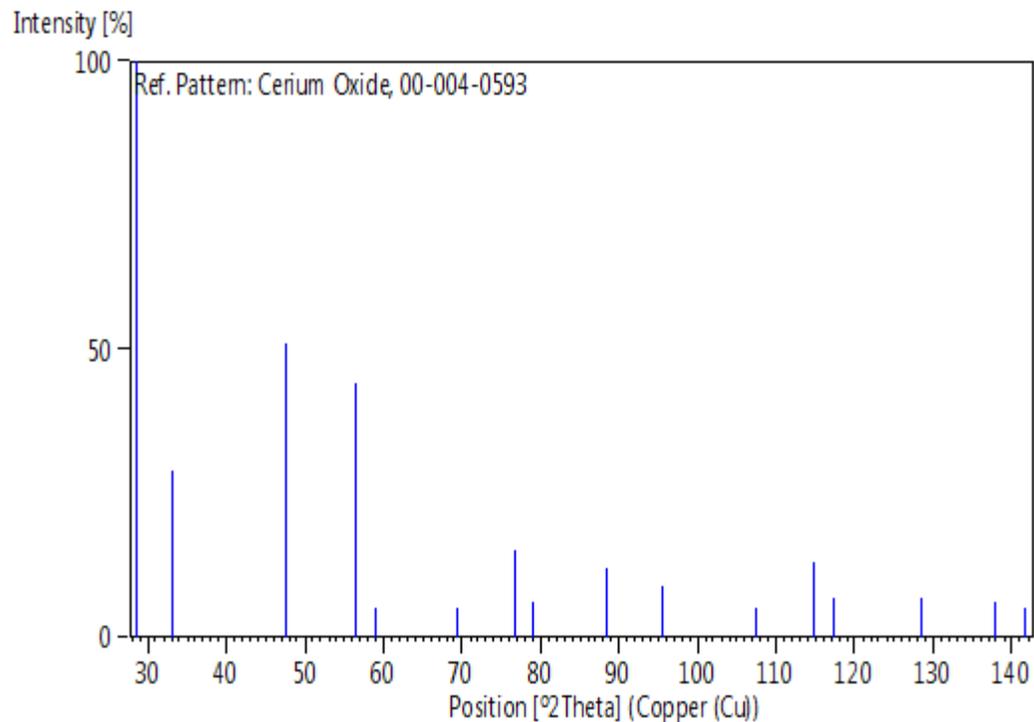
References

Primary reference: Swanson and Tatge., *Natl. Bur. Stand. Report*, (1949)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3,12400	28,550	100,0
2	2	0	0	2,70600	33,077	29,0
3	2	2	0	1,91300	47,490	51,0
4	3	1	1	1,63200	56,328	44,0
5	2	2	2	1,56200	59,096	5,0
6	4	0	0	1,35300	69,407	5,0
7	3	3	1	1,24100	76,736	15,0
8	4	2	0	1,21000	79,079	6,0
9	4	2	2	1,10440	88,451	12,0
10	5	1	1	1,04120	95,432	9,0
11	4	4	0	0,95650	107,285	5,0
12	5	3	1	0,91460	114,752	13,0
13	6	0	0	0,90180	117,339	7,0
14	6	2	0	0,85560	128,396	7,0
15	5	3	3	0,82510	138,001	6,0
16	6	2	2	0,81580	141,548	5,0

Stick Pattern



RESUME

L'objectif de notre travail c'est d'étudier l'influence de la valence de cérium sur le mode de synthèse de polypyrrole, basé sur les sels de cérium (III) et (IV). Pour cela nous avons utilisés les nitrate de cérium (III) qui nous a permet d'obtenir des films de composite PPy/CeO₂ en suivant les méthodes électrochimique et aussi les sulfates de cérium (IV), ces dernier ont favorisés la formation des poudre de PPy par la méthode chimique. Des technique de caractérisation physico-chimiques sont présentées dans ce modeste travail afin de faciliter notre étude : MEB, DRX, spectroscopie UV-Visible et FTIR, et aussi pour affirmer la synthèse de PPy sous forme d'un film composite et sous forme de poudre.

Mots clés: polypyrrole, sels de cérium (III) et (IV), composite PPy/CeO₂, méthodes électrochimique, méthode chimique, MEB, DRX, spectroscopie UV-Visible et FTIR.

ABSTRACT:

The aim of our work is to study the influence of cerium valence on the synthesis method of polypyrrole, based on cerium salts (III) and (IV). For this we used the cerium (III) nitrate, which allows us to obtain composite films PPy / CeO₂ following the electrochemical methods and also cerium sulfate (IV), these latter have favored the formation of powder PPy by the chemical method. Physico-chemical characterization of the technique are presented in this modest work to facilitate our study, SEM, XRD, UV-Vis spectroscopy and FTIR, and also to affirm the synthesis of PPy as a composite film and powder form .

Keywords: polypyrrole, cerium salts (III) and (IV), composite PPy / CeO₂, electrochemical methods, chemical method, SEM, XRD, UV-Vis and FTIR spectroscopy.