

UNIVERSITE MOULOU D MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire présenté pour obtenir le grade de

**MASTER**

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Physique

par :

M<sup>elle</sup>. MOUSLI Fatima

Intitulé

**Elaboration de composite à base de  
polypyrrole et de nanoparticules de Cu<sub>2</sub>O  
préparées par sol gel**

Soutenu le, 22 /09/2014, devant le jury composé de :

<b>Mme. BENBRAHIM Nassima</b>	Professeur	UMMTO	Présidente
<b>Mr. KADRI Abdelaziz</b>	Professeur	UMMTO	Rapporteur
<b>Mr. CHAOUCHI Ahcène</b>	Maitre de conférences (A)	UMMTO	Examineur

## Remerciements

Ce travail est réalisé au sein de Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de la Faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je remercie, vivement Monsieur Kadri Abdelaziz, professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer ce mémoire, m'encourager dans cette voie, pour ses conseils, orientations et son aide. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je tiens à remercier très sincèrement Mme Benbrahim Nassima, professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

J'exprime mes sincères remerciements à Mr Chaouchi Ahcène, maître de conférences à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou qui m'a fait profiter de son expérience dans la synthèse des nanopoudres par sol-gel.

J'ai également une pensée toute particulière pour Mr Saïfi Amirouche, ingénieur à l'université de Tizi-Ouzou pour m'avoir permis de réaliser les micrographies MEB par Microscopie électronique à balayage, Mr Guitoum Abdarrahim, maître de recherche au centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) pour les analyses DRX, et M<sup>elle</sup> Touati Zohra ingénieur à l'université de Tizi-Ouzou pour les analyses infra-rouge.

Je voudrais aussi remercier les doctorants et chercheurs qui ont marqué leur présence durant ces mois passés au laboratoire, Naima Idiri, Salem Boudinar, et Naima Menssouri.

J'exprime ma gratitude à Mr Tahar Marzouk, ingénieur du labo, pour son aide et sa grande gentillesse.

Mes remerciements s'adressent à mes parents, mes sœurs et mes frères qui ont toujours été présents, à Fayssal, pour son don de soins, sa patience et de m'avoir tenu la main jusqu'aux dernières lignes de ce mémoire.

# Table des matières

Liste des symboles .....	01
Liste des figures .....	02
Liste des tableaux.....	04
Introduction générale.....	05

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

<b>I.1</b>	<b>La réaction de réduction d'oxygène.....</b>	<b>07</b>
I.1.1	Structure électronique d'oxygène.....	07
I.1.2	Cinétique de la réaction de réduction d'oxygène .....	08
<b>I.2</b>	<b>Les oxydes métalliques .....</b>	<b>09</b>
I.2.1	Définition .....	09
I.2.2	Oxydes métallique type « n » et type « p » .....	09
I.2.3	Oxydes métallique simples et complexes .....	10
I.2.4	Propriétés des oxydes métalliques .....	10
I.2.5	Application des oxydes métalliques .....	11
I.2.6	Oxyde cuivreux.....	11
I.2.6.1	Propriétés du Cu <sub>2</sub> O .....	11
	• Propriétés structurales .....	11
	• Propriétés électroniques.....	12
	• Propriétés physiques.....	12
I.2.6.2	Sélectivité, réactivité.....	14
I.2.6.3	Stabilité .....	14
I.2.6.4	Application de l'oxyde cuivreux .....	14
I.2.6.5	Interface Cu <sub>2</sub> O/électrolyte.....	14
I.2.7	Méthodes de préparation de l'oxyde cuivreux .....	16
	• Préparation du Cu <sub>2</sub> O.....	16
I.2.7.1	Le procédé sol-gel.....	16
I.2.7.2	Principe de la méthode sol-gel.....	17
I.2.7.3	Les inconvénients du sol-gel .....	17
<b>I.3</b>	<b>Les polymères conducteurs .....</b>	<b>18</b>
I.3.1	Découverte des polymères conducteurs .....	18
I.3.1.1	Polymère conducteur extrinsèque (PCE) .....	19
I.3.1.2	Polymère conducteur intrinsèque (PCI).....	19
I.3.1.3	Transport électronique dans les polymères conducteurs.....	20
I.3.1.4	Application des polymères conducteurs.....	20
I.3.2	Le polypyrrrole .....	21

I.3.2.1	Les propriétés physiques du monomère pyrrole.....	21
I.3.2.2	Méthodes de synthèse .....	22
	• Synthèse chimique.....	22
	• Synthèse par photon : par l'utilisation d'un plasma.....	22
	• Synthèse électrochimique .....	23
I.3.2.3	Mécanisme de polymérisation électrochimique du polypyrrole.....	23
I.3.2.4	Mécanisme de conductivité électronique .....	25
	• La bande de valence (BV).....	25
	• La bande de conduction (BC).....	25
	• La bande interdite (Eg) .....	25
I.3.2.5	Dopage des polymères conducteurs.....	26
I.3.2.6	Principe du dopage.....	27
I.3.2.7	Types de dopage .....	28
I.3.2.8	Morphologie .....	30
I.3.2.9	Solubilité du polypyrrole.....	30
I.3.2.10	Conditions d'électropolymérisation électrochimique du polypyrrole .....	31
I.3.2.11	Matériaux composites à base de polypyrrole .....	31

## **Chapitre II : Méthodes de caractérisation**

<b>II.1</b>	<b>Techniques de caractérisations physiques.....</b>	<b>32</b>
II.1.1	La spectroscopie infrarouge .....	32
II.1.2	Diffraction des rayons X.....	32
II.1.3	Microscopie électronique à balayage .....	34
<b>II.2</b>	<b>Techniques de caractérisation électrochimique .....</b>	<b>34</b>
II.2.1	La voltammétrie cyclique .....	34
	∅ Voltammétrie cyclique en régime de diffusion pure .....	37
	• Système réversible rapide.....	38
	• Système irréversible (lent) .....	38
	• Système quasi-réversible (quasi-rapide) .....	38
II.2.2	La chronoampérométrie .....	39

## Chapitre III : Partie expérimentale

	<b>Généralité .....</b>	<b>40</b>
<b>III.1</b>	<b>Élaboration des poudres de l'oxyde cuivreux.....</b>	<b>40</b>
III.1.2	Préparation de l'oxyde cuivreux .....	40
<b>III.2</b>	<b>Résultats et discussion .....</b>	<b>43</b>
III.2.1	L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	43
III.2.2	La diffraction des rayons X .....	45
	<ul style="list-style-type: none"><li>• La taille des cristallites .....</li><li>• Paramètre de maille .....</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>46</li><li>47</li></ul>
III.2.3	Microscopie électronique à balayage .....	47
<b>III.3</b>	<b>Elaboration d'électrode composite de structure CV/Ppy/Ppy(Cu<sub>2</sub>O)/Ppy...</b>	<b>49</b>
III.3.1	Préparation de l'électrode modifiée .....	49
	<ul style="list-style-type: none"><li>• Traitement de surface.....</li><li>• Polissage mécanique de l'échantillon.....</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>49</li><li>50</li></ul>
III.3.2	Electropolymérisation du pyrrole.....	50
III.3.3	Etude par voltammétrie cyclique .....	52
III.3.3.1	Domaine du balayage du potentiel.....	52
III.3.3.2	Electropolymérisation du Ppy par voltammétrie cyclique .....	53
III.3.3.3	Electropolymérisation du Ppy en présence d'oxyde Cu <sub>2</sub> O.....	55
III.3.3.4	Morphologie des électrodes composites.....	58
III.3.3.5	Comportement électrochimique des électrodes composites .....	60
III.3.3.6	Processus de transport à travers les films d'électrodes .....	64
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>66</b>

## Liste des symboles

---

$\gamma$	Taux de dopage de polypyrrol.
$d$ ( $A^\circ$ )	Distance interréticulaire .
$n$	Ordre de la réfraction.
$\theta$ (rad)	Angle de Bragg.
$\lambda$ ( $A^\circ, nm$ )	Longueur d'onde du faisceau de rayons X.
$d_{DRX}$ (nm)	Taille des cristallites du pic considéré.
K	facteur de forme.
$\Delta(2\theta)$	Largeur à mi-hauteur des réflexions standards.
$a$ ( $A^\circ$ )	paramètre de maille.
E (V)	potentiel de l'électrode indicatrice (V)
$E_i$ (V)	potentiel initial
$E_f$ (V)	Potentiel final.
$u_b / v_b$ (mV/s)	vitesse de balayage.
t (s)	le temps
T ( $^\circ C, ^\circ K$ )	la température
$I_{pa}, I_{pc}$ (A)	courant de pic anodique et cathodique.
$E_{pa}, E_{pc}$ (V)	potentiels de pic anodique et cathodique.
$E_{pa1/2}, E_{pc1/2}$ (V)	potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.
$\Delta E$ (V)	différence de potentiel entre $E_{pa}$ et $E_{pc}$ .
$n$	Nombre d'électron mis en jeu.

## Liste des figures

---

### Chapitre I

- Figure I.1 Représentation schématique de la maille élémentaire de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .
- Figure I.2 Interface métal / électrolyte, semi-conducteur / électrolyte.
- Figure I.3 Formules des polymères conducteurs électroniques possédant un système  $\pi$  conjugué.
- Figure I.4 Mécanisme de polymérisation du pyrrol proposé par Diaz.
- Figure I.5 Ppy dans son état isolant.
- Figure I.6 Représentation de diverses formes polaronique et bipolaronique du polypyrrol.
- Figure I.7 Image MEB d'un film de polypyrrol sous forme de chou-fleur.

### Chapitre II

- Figure II.1 Evolution du potentiel en fonction du temps en voltamétrie cyclique.
- Figure II.2 Voltamogramme cyclique présentant les grandeurs électrochimiques des Voltamogrammes.
- Figure II.3 Différentes allures des voltammogrammes selon la rapidité :  
I : réversible, I : irréversible, II : Quasi-réversible.

### Chapitre III

- Figure III.1 Organigramme de la synthèse de nanopoudres  $\text{Cu}_2\text{O}$
- Figure III.2 Spectres infra-rouge des poudres : (a) : calcinée à  $300^\circ\text{C}$  pendant 3h.  
(b, c, d) : calcinées à  $350^\circ\text{C}$  pendant 4h.
- Figure III.3 Spectres DRX des poudres : (a) : calcinée à  $300^\circ\text{C}$  pendant 3h.  
(b, c, d) : calcinées à  $350^\circ\text{C}$  pendant 4h.
- Figure III.4 Spectre DRX de la poudre (a) calcinée à  $300^\circ\text{C}$  pendant 3h.
- Figure III.5 Images MEB des poudres : (a) : calcinée à  $300^\circ\text{C}$  pendant 3h.  
(b, c, d) : calcinées à  $350^\circ\text{C}$  pendant 4h.
- Figure III.6 Transitoire courant/ temps d'électrodeposition du Ppy, Ppy( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), Ppy.
- Figure III.7 Voltamogramme cyclique de la solution  $\text{NaClO}_4$ , 0.1M sur le CV,  $V_b=50\text{mV/s}$ .

## Liste des figures

---

Figure III.8 Voltamogramme cyclique de polymérisation de film de Ppy sur le CV,  
 $v_b=50\text{mV/s}$  pH = 2.1 et (b) pH = 13.

Figure III.9 Voltamogramme cyclique de polymérisation du Ppy en présence de  $\text{Cu}_2\text{O}$   
sur le CV,  $v_b=50\text{mV/s}$  (a): pH = 2.1 et (b): pH = 13.

Figure III.10 Images MEB du film de Ppy sur le CV.

Figure III.11 Images MEB d'électrodes composites : (a,b) : CV/Ppy/Ppy( $\text{Cu}_2\text{O}$ )  
(c,d) : CV/Ppy/Ppy( $\text{Cu}_2\text{O}$ )/Ppy.

Figure III.12 Voltamogramme cyclique enregistrés sur l'électrode CV/Ppy : (a) pH=2.1,  
(a) pH=13.

Figure III.13 Voltamogramme cyclique enregistrés sur l'électrode CV/Ppy/Ppy( $\text{Cu}_2\text{O}$ )/Ppy :  
(a) pH= 13, (b) pH= 2.1.

Figure III.14 Variation du courant du pic anodique (a), (c) et cathodique (b), (d) des  
voltamogrammes du CV/Ppy En fonction de la vitesse de balayage  
 $I_p = f\left(v_b^{\frac{1}{2}}\right)$  : (a) et (b) pH = 2.1 , (c) et (d) pH = 13

Figure III.15 Variation du courant du pic anodique (a), (c) et cathodique (b),(d) de  
l'électrode composite CV/Ppy/Ppy(ox)/Ppy en fonction de la vitesse de  
balayage. (a) et (b) : pH =2.1, (c) et (d) : pH = 13

## Liste des tableaux

---

### Chapitre I

Tableau I.1 Propriétés physiques d'oxyde cuivreux.

Tableau I.2 Propriétés physiques du monomère pyrrol.

### Chapitre III

Tableau III.1 Taille des cristallites calculée par la méthode de Scherrer.

Tableau III.2 Paramètres cristallographiques calculés sur l'oxyde (a) calciné à 300°C pendant 3h.

Tableau III.3 Caractéristiques des voltamogrammes enregistrés lors de polymérisation du Ppy, Ppy(ox), Ppy.

Tableau III.4 Caractéristiques des voltamogrammes des figures III.12 et III.13.

# **Introduction générale**

## Introduction générale

La réaction de réduction d'oxygène est l'une des réactions les plus étudiées en électrochimie notamment en raison de sa complexité et de son importance dans de nombreux domaines. Ces applications exigent des matériaux d'électrode possédant simultanément de grande activité catalytique, une bonne conductivité électrique, une meilleure stabilité et surtout une grande surface spécifique.

Des électrodes composites de polymères conducteurs ont été intensivement étudiées pour leur énorme potentiel d'application en raison de leur possibilité de traitement facile, la fabrication peu coûteuse et leurs propriétés physico-chimiques uniques. Selon l'application pour laquelle les électrodes composites ont été conçues, différentes espèces chimiques peuvent être incorporées dans la matrice du polymère conducteur. À une étape courante dans la technologie, le platine et les matériaux à base de platine, le palladium et beaucoup d'autres métaux nobles étaient les espèces électrocatalytiques les plus pratiques. Ces catalyseurs étant trop onéreux, la nécessité de trouver des alternatives moins onéreuses devenait une ambition pour la communauté scientifique. De nombreux travaux ont été entrepris sur le développement des catalyseurs alternatifs y compris les catalyseurs non nobles en métal. Ces catalyseurs incluent la quinone et ses dérivés, les composés macrocycliques en métal de transition, les carbures en métal de transition, des oxydes mixtes et des oxydes de métaux de transition.

La taille nanométrique de ces espèces apporte de nouvelles propriétés aux matériaux. Ces électrodes présentent un avantage majeur basé sur l'augmentation de la surface spécifique active et son habilité à former un bon contact électrique entre le polymère et les nanoparticules incorporées.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres:

Le premier chapitre, comprenant deux parties, est consacré à la synthèse bibliographique relative à notre thème. Dans la première partie, après un aperçu sur la réaction de réduction de l'oxygène, nous décrivons les principales propriétés de l'oxyde cuivreux, ses modes de synthèse ainsi que ses applications. La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux polymères conducteurs, en particulier, le polypyrrole.

Les différentes techniques expérimentales et de caractérisation de surfaces utilisées dans le cadre de ce travail constitue l'essentiel du second chapitre.

Le troisième chapitre est dédié à la partie expérimentale. Nous exposons tout d'abord le mode de préparation de l'oxyde cuivreux sous forme de nanopoudres par sol gel et sa caractérisation. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'élaboration électrochimique de l'électrode composite à base de l'oxyde cuivreux imprégné dans une matrice de polypyrrole.

A la fin de ce mémoire, une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats des travaux expérimentaux réalisés.

# **Synthèse bibliographique**

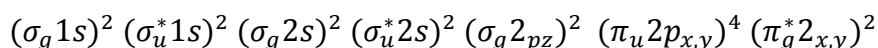
## I.1 La réaction de réduction de l'oxygène (RRO)

### Généralité

La RRO est l'une des réactions les plus étudiées en électrochimie notamment en raison de sa complexité et de son importance dans de nombreux domaines. C'est également la réaction la plus importante dans des processus de la vie tels que la respiration biologique, et dans les systèmes convertissant l'énergie tels que les cellules de carburant. Cependant, les mécanismes de la réaction sont toujours controversés. La cinétique et le mécanisme de la réaction dépendent de plusieurs facteurs notamment le milieu électrolytique, le pH et le type de support. La RRO a fait l'objet de nombreux travaux notamment pour le développement des piles à combustible à basse température.

### I.1.1 Structure électronique d'oxygène

La molécule d'oxygène est relativement stable et donc la liaison entre les deux oxygènes est difficile à rompre [1]. La structure électronique de l'oxygène est la suivante:



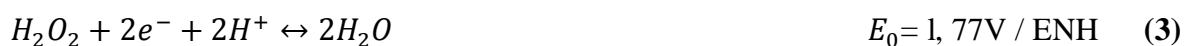
La molécule peut accepter 1, 2 ou 4 électrons dans ses orbitales anti-liantes vacantes et ainsi former respectivement l'ion superoxyde ( $O_2^-$ ), l'ion peroxyde ( $O_2^{2-}$ ) et l'espèce  $O^{2-}$ . La formation de ces intermédiaires affaiblit la liaison **O-O** et permet la réduction de l'oxygène. Deux mécanismes sont proposés pour la RRO ; ils diffèrent selon le support et le type de milieu [2].

#### Milieu acide

##### Passage direct à 4 électrons:



##### Passage par un peroxyde en 2 étapes:



### Milieu basique

#### Passage direct à 4 électrons:



#### Passage par un peroxyde en 2 étapes:



Le passage direct ou par un peroxyde dépend du choix du catalyseur. Selon Yeager [3], le passage par 2 ou 4 électrons dépendrait de la vitesse de désorption de l'ion peroxyde. Ainsi si la vitesse de désorption est élevée, la réduction se ferait en deux étapes avec un intermédiaire peroxydé présent en solution alors que si la vitesse est faible l'oxygène serait réduit en eau. Selon les deux mécanismes réactionnels proposés précédemment il a été possible de classer les catalyseurs en deux grandes classes.

Dans la première où le passage direct par 4 électrons on trouve le platine, le palladium, le ruthénium, l'argent, les oxydes à valence mixte  $Co_3O_4$  et  $NiCoO_4$  et quelques macrocycles de métaux de transition. Pour la seconde classe, on trouve le carbone vitreux, l'or, le mercure et quelques oxydes de métaux de transition comme  $NiO_2$ .

Le passage direct de la réduction de l'oxygène implique des espèces  $OH^-$  ou  $H_2O$  (selon le pH) mais les espèces peroxydées formées demeurent adsorbées sur la surface alors que lors du passage par un peroxyde, celles-ci se désorbent de la surface pour se retrouver en solution. Cette étape peut être critique pour l'électrode. Jusqu'à présent la plupart des catalyseurs employés pour la réduction de l'oxygène en eau par un passage direct sont à base de platine ou d'alliages de platine. Il a été rapporté dans la littérature que le platine réduisait l'oxygène en eau par un passage direct par 4 électrons en milieux acide et basique.

#### I.1.2 Cinétique de la réaction de réduction d'oxygène

La RRO est une réaction très lente qui se produit à la cathode. Afin d'accélérer la réaction, un catalyseur est nécessaire. A une étape courante dans la technologie, le platine et les matériaux basés sur le Pt sont les catalyseurs les plus pratiques. Cependant, ces catalyseurs

---

sont onéreux pour faire un carburant commercialement viable ce qui a conduit la communauté scientifique à entreprendre des études sur le développement des catalyseurs alternatifs, y compris les catalyseurs non-nobles en métal [4]. Ces electrocatalyseurs incluent les métaux et les alliages nobles, les matériaux contenant du carbone, la quinone et ses dérivés, les composés macrocycliques en métal de transition, les carbures en métal de transition, des oxydes mixtes et des oxydes des métaux de transition. Dans notre travail, nous nous intéressons, tout d'abord, à l'élaboration de nanocomposites à base de poudres très fines de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pour ensuite les imprégner, par voie électrochimique, dans une matrice d'un polymère conducteur électronique, en l'occurrence le polypyrrole. L'objectif étant l'étude de la réactivité de ce matériau notamment vis-à-vis de la RRO.

## I.2 Les oxydes métalliques

### I.2.1 définition

Un oxyde métallique est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ( $\text{M}_{1x}\text{M}_{2y}\text{O}_z$ ), où M est le symbole chimique de l'atome métallique considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles.

### Exemples

- oxyde d'aluminium :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alumine.
- titanate de baryum :  $\text{BaTiO}_3$
- oxydes de cuivre :  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Ils sont classés en deux grandes familles selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques sont simples ou complexes.

### I.2.2 Oxydes métalliques type n et type p

Les oxydes métalliques de type p (conduction par trou) sont instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les oxydes de type P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [5,6].

---

Pour les oxydes de type n (conduction par électron), ils sont plus stables. Ils sont également très utilisés dans des applications de type capteurs de gaz car ils ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.

### **I.2.3 Oxydes métalliques simples et complexes**

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories: les oxydes métalliques simples qui sont constitués par un métal comme :  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , .... Et les oxydes métalliques mixtes qui renferment un ou plusieurs métaux de transition comme :  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , ....

### **I.2.4 Propriétés des oxydes métalliques**

La plupart des oxydes métalliques ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , ...) sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend de la nature du gaz environnant. Cette propriété trouve son origine dans des phénomènes d'adsorption-désorption à la surface des grains d'oxyde. Ces phénomènes sont généralement accompagnés de transferts électroniques entre la molécule adsorbée et le matériau semi-conducteur, modifiant sa conductivité.

Ainsi, la présence d'un gaz réducteur ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , vapeurs d'alcool...), va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) se traduira par un comportement inverse. Les phénomènes sont réversibles et peuvent donc être exploités pour la détection de gaz.

Le seuil de détection ainsi que la rapidité et la reproductibilité de la réponse sont étroitement dépendants du matériau utilisé et tout particulièrement de sa composition, de sa morphologie qui doit être contrôlée à l'échelle nanométrique et de son état de surface.

Les propriétés physico-chimiques des oxydes métalliques dépendent de leur mode de préparation, techniques, paramètres, et conditions de préparation [7]. La maîtrise de cette technique et de ces paramètres permet l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées.

Pour l'obtention des propriétés nano structurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisés comme : la taille, la forme, la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules.

### I.2.5 Application des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques présentent un intérêt indéniable dans la réduction chimique de  $O_2$ . Les oxydes simples, tels que les dioxydes de ruthénium et d'iridium ont une activité électrocatalytique avérée [8]. Ils ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ils sont exploités dans plusieurs domaines notamment en microélectronique, l'industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, photocatalyse, nanotechnologies,... Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructurés représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés.

Les oxydes métalliques nanostructurés comme tous les nanomatériaux constitués de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes configurations : monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structurels.

### I.2.6 Oxyde cuivreux

L'oxyde cuivreux ( $Cu_2O$ ) est un matériau semi-conducteur de type « p » de gap 2.17 eV. Cette propriété en fait un matériau attractif pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique [9,10]. Il est actuellement l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'application. Ses propriétés optiques sont de loin celles qui lui confèrent une grande importance.

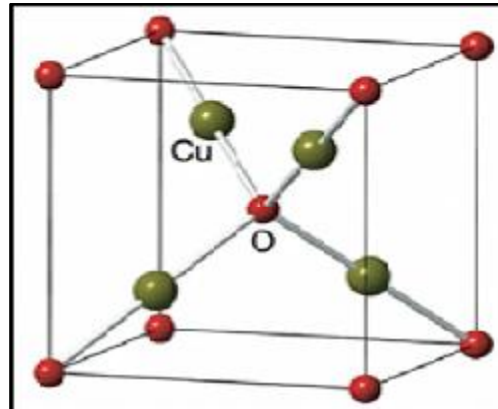
$Cu_2O$  est un matériau dont l'utilisation s'est accrue dans plusieurs domaines d'applications en raison de son coefficient d'adsorption optique élevé [11] et ses propriétés électriques raisonnablement bonnes, en plus de son faible coût et sa basse toxicité. Récemment, il a été montré que  $Cu_2O$  est un photocatalyseur efficace pour la production d'hydrogène et d'oxygène à partir de l'eau [12,13] sous irradiation visible. Il est aussi caractérisé par une grande stabilité vis-à-vis de la photo corrosion [14].

#### I.2.6.1 Propriétés du $Cu_2O$

##### a) Propriétés structurales

La Figure I.1 présente la structure fortement symétrique du réseau cristallin de l'oxyde cuivreux  $Cu_2O$  (cubique, le groupe d'espace  $pn3m$ ,  $a = 4.267\text{\AA}$ , consiste en des ions Cu situés sur la maille conventionnelle cfc à la position  $(1/4, 1/4, 1/4)$  et des ions  $O^{2-}$  situés sur

la maille cc à la position  $(3/4, 3/4, 3/4)$ . Dans cette structure, les ions de cuivre sont linéairement coordonnés (deux fois) et les ions de l'oxygène sont situés au centre (quatre fois) du tétraèdre idéal coordonné avec les ions Cu [15].



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

### b) Propriétés électroniques

Les oxydes de métaux de transitions sont caractérisés par des structures de bandes qui leur confèrent leurs propriétés électroniques (conducteur, isolant...). Les diagrammes de bandes sont caractérisés par les positions relatives de la bande de la valence formée par les orbitales moléculaires pleines (les orbitales  $2p^6$  de l'oxygène) et de la bande de conduction formée par les orbitales moléculaires vides (associées au cation métallique) [16]. Selon les valeurs de bande interdites, l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins marqué. Généralement, les oxydes des métaux de transition se comportent comme des semi-conducteurs à gap modulé et dans le cas des oxydes de cuivre la conduction est de type « p ».

### c) Propriétés physiques

Les propriétés physiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dépendent fortement de l'écart à la stœchiométrie. Elles sont regroupées dans le tableau I.1 [17].

Densité	$3.10 \text{ g. cm}^{-3}$
Masse moléculaire	$143.092 \text{ g.mol}^{-1}$
Constante de la maille à $T_{amb}$	$4.27 \text{ \AA}^\circ$
Point de fusion	$1235 \text{ }^\circ\text{C}$
Constante diélectrique relative	$7.5$
Masse d'électron de la bande de conduction	$0.98 m_e$
Masse de trou de la bande de valence	$0.58 m_e$
Longueur de liaison Cu-O	$1.85 \text{ \AA}^\circ$
Longueur de liaison O-O	$3.68 \text{ \AA}^\circ$
Longueur de liaison Cu-Cu	$3.02 \text{ \AA}^\circ$
Largeur de la bande interdite à $T_{amb}$	$2.09 \text{ eV}$
Capacité de chaleur spécifique $C_p$	$70 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Conductivité thermique (K)	$4.5 \text{ W.Km}^{-1}$
Diffusivité thermique ( $\alpha$ )	$0.015 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tableau I.1** Propriétés physiques d'oxyde cuivreux

Une autre propriété importante de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est qu'il est capable d'absorber et d'adsorber relativement un grand nombre d'atomes d'oxygène en volume et en surface. Cet oxygène excessif sur la surface ou dans le volume confère au semi-conducteur le comportement de type p et les propriétés uniques de catalyse d'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

---

Quand  $\text{Cu}_2\text{O}$  est irradié par la lumière visible dans des milieux aqueux, ces espèces excessives de l'oxygène sont libérées faisant de lui un matériau unique pour la division photocatalytique de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ .

### **I.2.6. 2 Sélectivité, réactivité**

La cuprite est largement utilisée comme catalyseur dans les processus d'oxydation organiques, mais ces processus ne sont pas sélectifs. Pour augmenter la sélectivité, la réactivité et les capacités catalytiques d'oxyde cuivreux, les poudres du  $\text{Cu}_2\text{O}$  doivent être nanométriques et donc une grande surface spécifique.

L'effet catalytique du  $\text{Cu}_2\text{O}$  n'est pas relié seulement à la taille réduite de la poudre mais également avec la morphologie de cette dernière [18].

### **I.2.6.3 Stabilité**

$\text{Cu}_2\text{O}$  tend à être plus stable à l'échelle nanométrique; la diminution de la dimension particulaire augmente la nature ionique du matériau qui rend alternativement le treillis moins directionnel et ainsi, la phase de symétrie plus élevée devient plus stable.

### **I.2.6.4 Application de l'oxyde cuivreux**

Les propriétés physico-chimiques spectaculaires des nanopoudres d'oxyde cuivreux ouvrent des perspectives d'applications dans différents domaines fondamentaux comme la santé, l'énergie ou l'environnement. Sa stabilité structurale fait de lui un meilleur soutien des catalyseurs ou alors un catalyseur important. Il est également utilisé comme matériau d'anode dans les batteries au lithium aussi bien qu'en piles solaires. Il est employé en faisant des fibres et de céramique, détecteur de gaz, fabrication des produits phytopharmaceutiques, la fabrication de matériels électriques.....etc. Son grand potentiel d'application fait de lui un matériau attractif ce qui a mené à développer les méthodes d'élaboration de cet oxyde à basse taille, différentes morphologies et propriétés. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course, pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

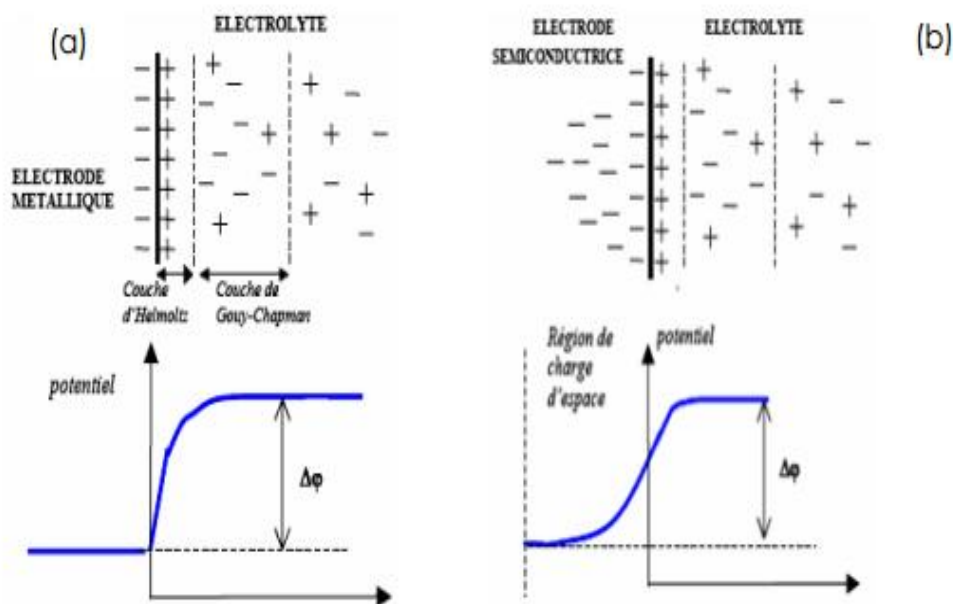
### **I.2.6.5 Interface $\text{Cu}_2\text{O}$ /électrolyte**

L'électrode métallique est considérée, suivant les conditions de polarisation, comme une source parfaite d'électrons. Si bien que la charge superficielle d'électrode se trouve confinée

dans une épaisseur beaucoup plus petite que l'épaisseur de la couche d'Helmholtz. La différence de potentiel qui s'instaure entre l'électrode et l'électrolyte s'établit dans la solution dans la double couche électrochimique.

Dans le cas d'oxyde cuivreux, comme tous les semi-conducteurs, le nombre de porteurs de charge est beaucoup plus faible et la charge au sein du matériau se répartit sur une épaisseur non négligeable, de quelques dizaines d'Angströms : c'est la région de charge d'espace.

La quasi-totalité de la différence de potentiel s'établit cette fois dans l'électrode. Comme pour la double couche électrochimique, la région de charge d'espace est assimilable à une capacité de charge d'espace.



**Figure I.2** Interface électrode/solution : (a) : métal/électrolyte, (b) : semi-conducteur/électrolyte

---

### I.2.7 Méthodes de préparation d'oxydes cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

Les propriétés physico-chimiques des nanoparticules des oxydes métalliques dépendent de leur mode de préparation [7], en particulier sa pureté, son homogénéité chimique, sa taille et sa répartition granulométrique. Il est nécessaire de bien contrôler et maîtriser les paramètres et les conditions d'élaboration afin d'avoir des oxydes à l'échelle nanométrique avec des propriétés souhaitées selon le domaine d'utilisation. Jusqu'à présent, les poudres obtenues par des voies classiques nécessitent un retraitement (broyage, calcination, recristallisation,...) pour pouvoir atteindre des tailles submicroniques voire nanométriques. Ces traitements sont longs et présentent souvent des inconvénients (pollution des échantillons, contamination des poudres,...).

Le but recherché dans toute méthode de préparation d'électrocatalyseurs est d'obtenir des électrodes de grande surface spécifique, présentant une bonne conductivité électrique et une stabilité importante.

#### Préparation de $\text{Cu}_2\text{O}$

Nous connaissons actuellement un fort intérêt pour les nanostructures de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Cet essor est essentiellement dû aux progrès faits sur les modes de synthèse. Il est possible d'accéder à différentes nanostructures de cet oxyde par différentes méthodes de synthèse. Il existe également des méthodes physiques et chimiques. Cependant, la voie chimique est la plus courante car elle permet un meilleur contrôle de la taille à l'échelle nanométrique. Citons par exemple : la voie sol gel [19,20,21], la radiolyse gamma[22], le dépôt potentiostatique [23] et la décomposition thermique[24]. Dans le cadre de notre travail nous nous sommes intéressés à la voie sol gel

#### Le procédé sol gel

Le mot sol gel est composé de «sol » qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide. Les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm et, le mot « gel » signifie un solide semi rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du solide qui peut être colloïdale (sol concentré) ou un polymère. La technique sol gel est un procédé d'élaboration de dépôt constitué des nanoparticules d'oxydes métalliques. Il s'effectue dans des conditions dites de chimie douce à des températures plus basses que celles des voies classiques. Elle consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs

---

moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel).

La méthode sol gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres...) à savoir le mode de séchage. Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détecteurs), les supports de séparation (chromatographie).

C'est une technique facile à mettre en œuvre, sa souplesse permet de mettre le matériau sous différentes formes. Elle permet également l'obtention de poudres très fines et une meilleure homogénéité du système. La richesse des précurseurs sol gel permet le développement de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques dont les propriétés optiques peuvent être contrôlées à volonté. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

### **Principe de la méthode sol-gel**

Une synthèse sol gel se compose habituellement de deux étapes principales. La première, est la formation d'une solution colloïdale, la phase pleine étant dispersée dans une phase liquide continue. La deuxième étape consiste en la conversion de la solution en un gel, ceci se fait par hydrolyse, en ajoutant un agent gélifiant ou par traitement hydrothermique. En cela le solénoïde est chimiquement transformé en gel qui signifie les phases dispersées et continues. En d'autre terme, un gel se compose de gouttes liquides dispersées dans une matrice pleine continue [25]. L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du système.

### **Les inconvénients du sol gel**

Plusieurs inconvénients (temps de processus lents, coût de précurseurs parfois élevé, maîtrise du procédé souvent délicate) font qu'actuellement le sol gel reste d'un emploi marginal dans l'industrie et ne fait l'objet que d'une très faible diffusion commerciale. Cependant, l'élaboration de couches minces à propriétés mécanique ou climatique, électrique ou électronique, magnétique ou optique, est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé dans la mesure où les inconvénients cités sont alors minimisés.

---

### I. 3 Les polymères conducteurs

Les recherches dans le domaine des électrodes modifiées chimiquement sont actuellement très actives en raison du besoin de développer des surfaces bien définies pour étudier les processus d'échanges électroniques mais aussi en raison du fort impact de technologies allant sans cesse vers la miniaturisation des systèmes. Les réactions d'électropolymérisation offrent une façon élégante et propre de modifier des surfaces conductrices. En effet, ces réactions électrochimiques conduisent à des polymères aux propriétés intéressantes et originales par transfert électronique entre l'électrode et le monomère en solution au niveau de la double couche électrochimique.

#### I.3.1 Découverte des polymères conducteurs

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent 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 « polymère conducteur ». Cependant, ils font l'objectif d'un grand intérêt dans le secteur de l'électronique.

La conductivité de ces matériaux qui se trouvent au premier abord à l'état isolant, est obtenue soit par un dopage chimique (ajout d'éléments conducteurs). Ils offrent l'avantage des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles des matériaux plastiques que ne possèdent pas les matériaux conducteurs classiques [26].

Les premiers polymères conducteurs ont été élaborés par l'ajout de charges conductrices extérieures telles que des poudres ou des fibres métalliques ou encore du noir de carbone dans une matrice de polymère isolant «dit hôte». La conductivité est assurée par un phénomène de percolation de ces charges conductrices lorsque leur concentration atteint un certain seuil. Toutefois, pour obtenir une bonne conductivité, le taux de charge doit généralement dépasser 30% de la masse totale, et la diminution du taux de polymère hôte entraîne une dégradation des propriétés mécaniques des composites.

Les polymères conducteurs peuvent être classés selon différents critères. On trouve en premier lieu, les polymères conducteurs extrinsèques, puis intrinsèques qui peuvent aussi être ioniques, électroniques ou alors mixtes (ionique + électronique).

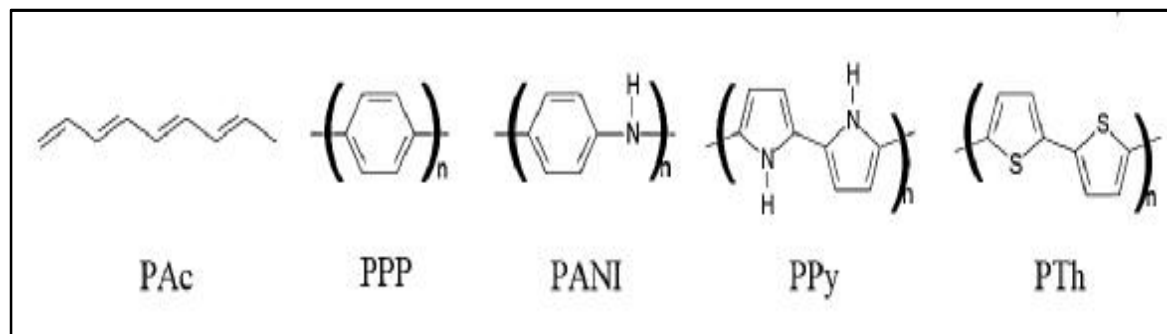
### I.3.1.1 Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

La conduction électrique est assurée par l'ajout des additifs conducteurs dans un matériau isolant (polymères thermoplastiques) comme le polypropylène(**PP**), polyéthylène(**PE**). Ils sont utilisés dans l'emballage, les protections anticorrosion,....

### I.3.1.2 Polymère conducteur intrinsèque

C'est en 1974 que le chimiste Hideki Shirakawa, de la Tokyo Metropolitan Université (Japon), a découvert par accident le premier polymère conducteur intrinsèque (**PCI**). Il s'agissait d'un film de polyacétylène (PAC) de couleur argentée. Pour polymériser son produit, Hideki Shirakawa avait utilisé une quantité mille fois trop importante de catalyseur. Le chimiste Alan G. Mac Diarmid et le physicien A. J. Heeger de l'université de Pennsylvanie aux Etats-Unis ont travaillé sur la synthèse des **PCI**. En 1977, ils ont réussi à augmenter la conductivité du PAC dopé de 11 ordres de grandeur (de l'ordre de  $10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup> à  $10^2$  S.cm<sup>-1</sup>) [27].

Les PCI sont obtenus à partir de matériaux polymères conjugués. Il s'agit de polymères qui se présentent sous la forme de molécules reliées par une alternance de liaisons simples et de doubles liaisons. Ceci permet d'avoir une légère délocalisation des charges qui assurent la conduction électronique. A la suite de ces premiers travaux effectués sur le PAC, les recherches se sont orientées sur le développement de nouveaux polymères conducteurs électroniques stables en atmosphère ambiante, d'autres polymères conjugués ont pris la relève : le polyparaphénylène (PPP) [28], le polypyrrole (Ppy) [29,30], le polythiophene (PTh) [31,32] ou encore la polyaniline (PANI) [33]. Malheureusement ces nouveaux systèmes n'atteignaient jamais la conductivité électrique du PAC dopé.



**Figure I.3** Formule des polymères conducteurs électroniques possédant un système  $\pi$  conjugué.

### I.3.1.3 Transport électronique dans les polymères conducteurs

Le comportement électronique des polymères conducteurs se situe généralement entre celui des métaux et celui des semi-conducteurs. Cependant, la conductivité électrique décroît également lorsque la température diminue mais de façon plus lente qu'une exponentielle. Notons que le nombre de porteurs reste, en première approximation, sensiblement indépendant de la température [34]. Afin de mieux comprendre les particularités du mécanisme de transport, différents modèles ont été proposés:

(i) Le modèle « Charging Energy Limited Tunneling » (CELT) [35] : certains polymères conducteurs peuvent être comparés à des métaux granulaires constitués de particules métalliques dispersées dans un diélectrique. Ce modèle permet de décrire la conductivité de ce genre de système.

(ii) Le modèle de Mott (appelé aussi « Variable Range Hopping ») [36] : selon N. Mott dans les matériaux désordonnés, lorsque la localisation des états électroniques se situe autour du niveau de Fermi, la conduction électrique à basse température est dominée par des sauts de charge à distance variable.

(iii) Le modèle quasi-unidimensionnel [37] : le matériau est considéré comme constitué par l'assemblage en parallèle des chaînes de polymère où la conduction ne peut se faire que dans une seule direction. De ce fait, la conductivité macroscopique totale dépend des processus de sauts inter-chaîne.

### I.3.1.4 Application des polymères conducteurs [26]

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part à maîtriser la mise en œuvre de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles. Même si du point de vue électrique les performances du PAC restent encore en dessous de celles des métaux, de nouvelles applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent de nos jours. Ils sont également utilisés dans la protection des métaux contre la corrosion ainsi dans le blindage contre les interférences électromagnétiques et même pour réaliser des diodes électroluminescentes organiques (OLED). On peut également citer d'autres applications en cours de développement comme par exemple, les OFET (Transistors à effet de champ organique), les super condensateurs ou encore les capteurs de gaz. Ces matériaux innovants qui combinent à la fois les propriétés

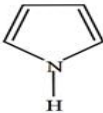
du plastique classique et celles du métal ont déjà ouvert la voie à une multitude d'applications et s'introduisent peu à peu dans notre vie quotidienne.

Dans notre travail nous avons utilisé le polypyrrole, pour cela nous consacrons cette partie juste pour décrire les caractéristiques du polypyrrole.

### I.3.2 Le Polypyrrole

Le polypyrrole a été premièrement synthétisé en 1912, par une voie chimique conventionnelle. Dès les années 90, plusieurs articles sont apparus sur les diverses propriétés et applications du polypyrrole. La polyvalence de ce polymère est déterminée par un certain nombre de propriétés tels que : l'activité redox, la capacité de discrimination d'échange ionique, l'effet électrochimique,.....etc. ce sont des propriétés qui dépendent fortement du procédé de synthèse aussi bien que de la nature de dopant. Il est intensivement étudié comme matériau de stockage d'énergie grâce à sa conductivité électrique intrinsèque, ses propriétés redox et son coût relativement bas.

#### I.3.2.1 Les propriétés physiques du pyrrole

formule	$C_4H_5N$
structure	
Masse molaire	$67.09 \text{ g. mol}^{-1}$
Température d'ébullition	$130^\circ\text{C}$
densité	0.969
Masse volumique du pyrrole	$1.5\text{g.cm}^{-3}$

**Tableau I.2** Propriétés physique du monomère pyrrol.

---

Le pyrrole est un liquide incolore à température ambiante, il a une odeur modérée et une faible toxicité. A cause de son oxydation, sa couleur tend vers le marron un peu sombre lors de son exposition à l'air ou à la lumière. Il est soluble dans l'alcool, l'acétone, le benzène mais sa solubilité tend à être négligeable dans l'eau.

### **I.3.2.2 Méthodes de synthèse [38]**

Deux manières principales sont appliquées pour la synthèse du polypyrrole. Elles sont basées sur l'induction de la polymérisation par différents facteurs:

- (i) déclenchement chimique par agents oxydants.
- (ii) synthèse induite par photon.
- (iii) activation électrochimique par courant anodique.

#### **Ø Synthèse chimique**

Cette voie conduit fréquemment à l'obtention d'un polymère poudreux noir, peu conducteur et peu soluble. Cette synthèse consiste à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol, acide sulfonique, ...), en y ajoutant un agent oxydant comme les ions de métaux de transition ou les halogènes. Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole se polymérise en se liant par la position  $\alpha$  en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, cependant, l'électroneutralité est assurée par la présence d'un anion. C'est une méthode peu coûteuse, facile qui permet de préparer des particules de Ppy à différentes formes et tailles qui s'étendent de plusieurs nanomètres jusqu'à plusieurs micromètres contenant diverses inclusions. D'ailleurs, par le produit chimique de ces méthodes il est même possible d'effectuer uniformément la suroxydation de ce polymère [39].

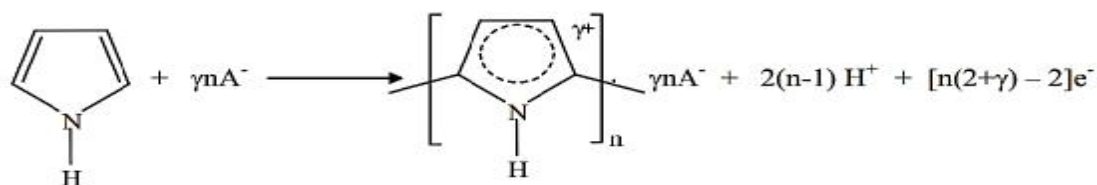
#### **Ø La synthèse par photon : par l'utilisation d'un plasma**

C'est une synthèse attrayante dans l'application photolithographique de ce polymère, puisqu'elle permet des changements de la morphologie de Ppy synthétisé et cela par la modification de la longueur de la vague de lumière d'excitation. Théoriquement, elle pourrait être appliquée pour la conception des morceaux électroniques. Cependant, en raison de la lumière lente induite, le taux de polymérisation avec cette méthode n'est pas très souvent appliqué comparativement à la polymérisation chimique ou électrochimique [39].

## Ø La synthèse électrochimique

L'oxydation électrochimique du pyrrole est la plus utilisée. Elle permet le dépôt de Ppy sur la surface de l'électrode. C'est la raison pour laquelle la polymérisation électrochimique a trouvé une application comme méthode générale de dépôt de couches minces de Ppy. Avec cette méthode, l'épaisseur et la morphologie d'une couche déposée pourrait être contrôlées par application de potentiel bien défini ou d'un courant connu traversant la cellule électrochimique (mode galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique). Le dépôt électrochimique de Ppy pourrait être effectué dans divers solvants (acétone, eau, etc.). Du point de vue de la structure nanométrique de ce polymère, il est vraiment très important que la synthèse de Ppy pourrait être exécutée dans l'eau à pH neutre. C'est une méthode simple, rapide et propre contrairement à la méthode chimique. La solution d'électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou un acide servant d'électrolyte support. Le polymère préparé par polymérisation électrochimique est un matériau souple, continu et noir qui recouvre l'électrode [39].

La réaction générale d'électropolymérisation peut s'écrire :



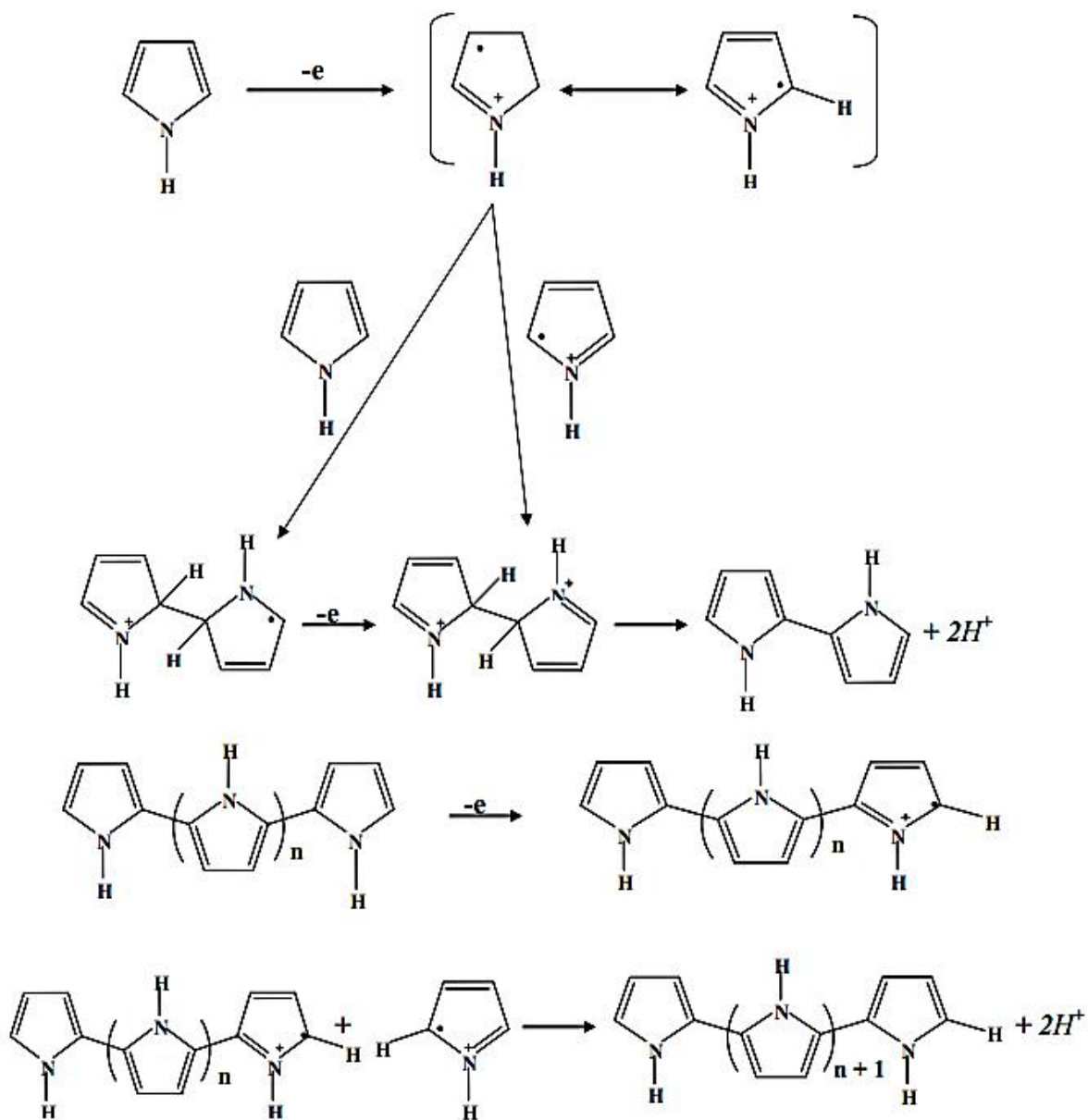
Où  $\gamma$  est le taux de dopage ( $\gamma = 0.25$  à  $0.33$ ).

### I.3.2.3 Mécanisme de polymérisation électrochimique du pyrrole

Le mécanisme de polymérisation du pyrrole peut être expliqué par le processus d'oxydoréduction proposé par DIAZ [40] :

La première étape consiste à oxyder le monomère en un radical cation, avec départ du doublet électronique de l'azote. La seconde étape n'est pas vraiment claire ; pour certains auteurs, le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomère non oxydée. Cette attaque est suivie d'une aromatisation du dimère ainsi obtenu. La polycondensation se poursuit de la même manière tandis que simultanément, la chaîne pyrrolique est oxydée puisque le potentiel d'oxydation du polymère formé est inférieur à celui du monomère. La

polymérisation se termine par le couplage radicalaire de différentes chaînes oxydées ou par l'attaque d'une impureté présente en milieu réactionnel. Ces étapes peuvent être traduites par le mécanisme réactionnel suivant :



**Figure I.4** Mécanisme de polymérisation du pyrrole proposé par DIAZ [40].

### I.3.2.4 Mécanisme de conductivité électronique [41]

Afin de bien comprendre le phénomène de conduction électronique, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes. Le but de la théorie des bandes est de donner une description du comportement de la population totale des électrons du monocristal, considéré comme parfait et infini dans toutes les directions sans chercher de quel atome les électrons sont issus. Les valeurs d'énergie que peuvent prendre ces derniers forment des ensembles continus de bandes permises. Celles-ci sont séparées les unes des autres par des bandes interdites. Le diagramme de bande est défini par:

#### Ø La bande de valence ( $E_v$ )

Bande de faible énergie correspondant à des électrons qui participent à maintenir la structure cristalline (forment des liaisons covalentes)

#### Ø La bande de conduction ( $E_c$ )

Bande à haute énergie située au-dessus de la bande de valence, elle correspond à des électrons quasi-libres de se détacher de la structure et qui peuvent participer à une conduction électrique.

#### Ø La bande interdite ( $E_g$ )

Elle sépare les deux bandes. On l'appelle aussi la bande vide d'énergie (ou gap). Elle est habituellement de l'ordre de quelques électrons volts.

L'importance du gap est de déterminer l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et ainsi les propriétés électroniques des semi-conducteurs. Pour les métaux, le gap est inexistant et les électrons libres peuvent participer à la conduction.

Pour les semi-conducteurs, la conductivité électrique est nulle à zéro Kelvin ; elle augmente avec la température. Cette conductivité résulte du déplacement des électrons qui ont une énergie suffisante pour passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Afin de modifier les propriétés électroniques d'un polymère conjugué isolant, on lui introduit des atomes spécifiques (défaut électronique) dans la chaîne principale; c'est ce qu'on appelle le dopage. C'est le transport de ces défauts entre les chaînes de polymère qui sera responsable de la conductivité électronique observée lorsqu'on applique un champ électrique.

### I.3.2.5 Dopage des polymères conducteurs

Au début des années 1977, Shirakawa [26] a réussi à former des films de polyacétylène de deux conformations différentes : cis et trans. Nous ne discuterons pas ici des procédés de synthèse mis en œuvre mais plutôt de la physique des polymères. La conformation trans, la plus stable d'un point de vue thermodynamique, est également celle qui conduit mieux. Notons que la forme cis peut être convertie en forme trans par chauffage. Ces matériaux sont semi-conducteurs, avec des conductivités de l'ordre de  $10^{-3}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  pour la forme trans et  $10^{-7}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  pour la forme cis.

Heeger et Mc Diarmid [42] ont alors découvert qu'en exposant les films de polyacétylène à du brome ou à du chlore pendant quelques minutes à température ambiante, leur conductivité électrique augmentait. Ainsi, le polyacétylène est transformé en un bon conducteur lorsqu'il est "dopé" avec des halogènes. Il s'agit donc d'un dopage par oxydation, appelé aussi "dopage de type p". Il est également possible de doper le polyacétylène par réduction ("dopage de type n") en utilisant des métaux alcalins.

Le polyacétylène n'est pas le seul polymère pouvant subir un tel traitement. D'autres polymères, dont le polypyrrole, le polythiophène ou la polyaniline présentent même certains avantages sur le polyacétylène: ils sont relativement stables, peuvent être facilement préparés sous forme de films dans un état non dopé, et être dopés par la suite pour atteindre une conductivité de l'ordre de  $10^5\text{S.m}^{-1}$ .

En ce qui concerne les différents types de dopage, il est intéressant de remarquer que le dopage de type p est beaucoup plus courant que le dopage de type n. La raison pour laquelle le dopage par réduction si peu utilisé est le fait que notre atmosphère est riche en oxygène, créant ainsi un environnement oxydant. Un polymère dopé par réduction chimique va alors réagir immédiatement avec l'oxygène de l'air ambiant pour se « dedoper » (c'est-à-dire se réoxyder, revenant ainsi progressivement à l'état non dopé). Ceci explique donc pourquoi on ne rencontre quasiment que des polymères dopés par oxydation chimique

Notons que la conductivité d'un polymère dopé dépend du degré de dopage de celui-ci. Un ordre de grandeur typique de niveau de dopage est d'un dopant pour quatre monomères; ce qui est énorme comparé aux taux de dopage rencontrés dans les semi-conducteurs classiques.

### I.3.2.6 Principe de dopage [43]

Le polypyrrole comme tous les autres polymères sont des mauvais conducteurs. Cependant, ils nécessitent d'être dopés pour devenir conducteurs. Le processus de dopage ou de dédopage correspondant aux réactions d'oxydation ou de réduction du polymère conducteurs n'était pas aussi simple que la description formulée à l'époque (il y'a qu'un seul mouvement anionique quand le polymère passe entre l'état oxydé et l'état réduit). La littérature montre deux processus distincts: transport cationique et transport anionique dans le film de polypyrrole durant la réaction redox. Le transfert ionique pour une électrode modifiée de polypyrrole peut être décrit par les deux réactions suivantes: (A : anion, C : cation)

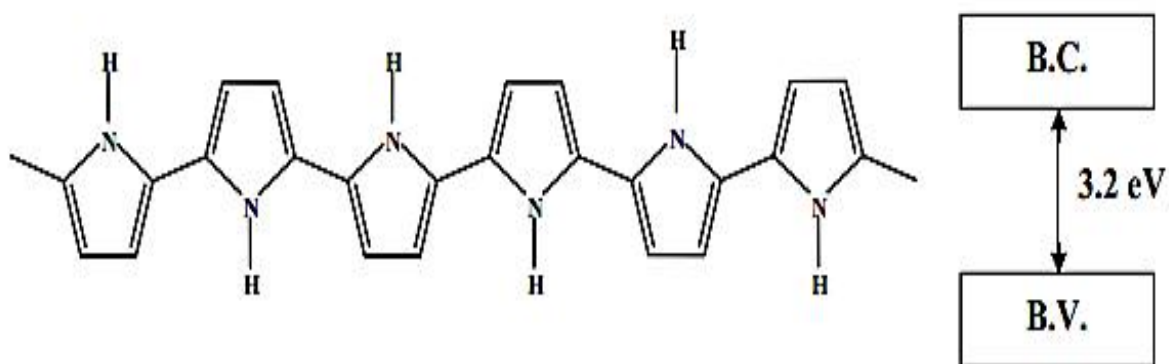
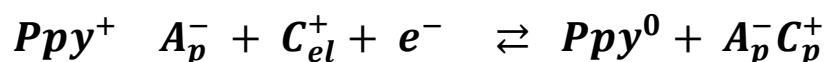
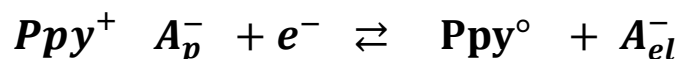


Figure I.5 Polypyrrole dans son état isolant

### I.3.2.7 Types de dopage

Il existe également deux types de dopage : type « p » et type « n ».

Le dopage « p » fait intervenir un défaut électronique positif dans la chaîne principale (forme oxydée du polymère), et le dopage n, fait intervenir un défaut électronique négatif (forme réduite du polymère). Le taux maximal de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, de celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants dans la matrice du polymère. Ainsi, les électrons ou les charges positives fournies à la chaîne principale sont responsables de la conductivité électrique des complexes formés.

Il existe deux principales méthodes de dopage des polymères conducteurs, toutes deux se basant sur une réaction redox.

La première méthode, appelée dopage chimique, expose le polymère à un oxydant ou à un réducteur.

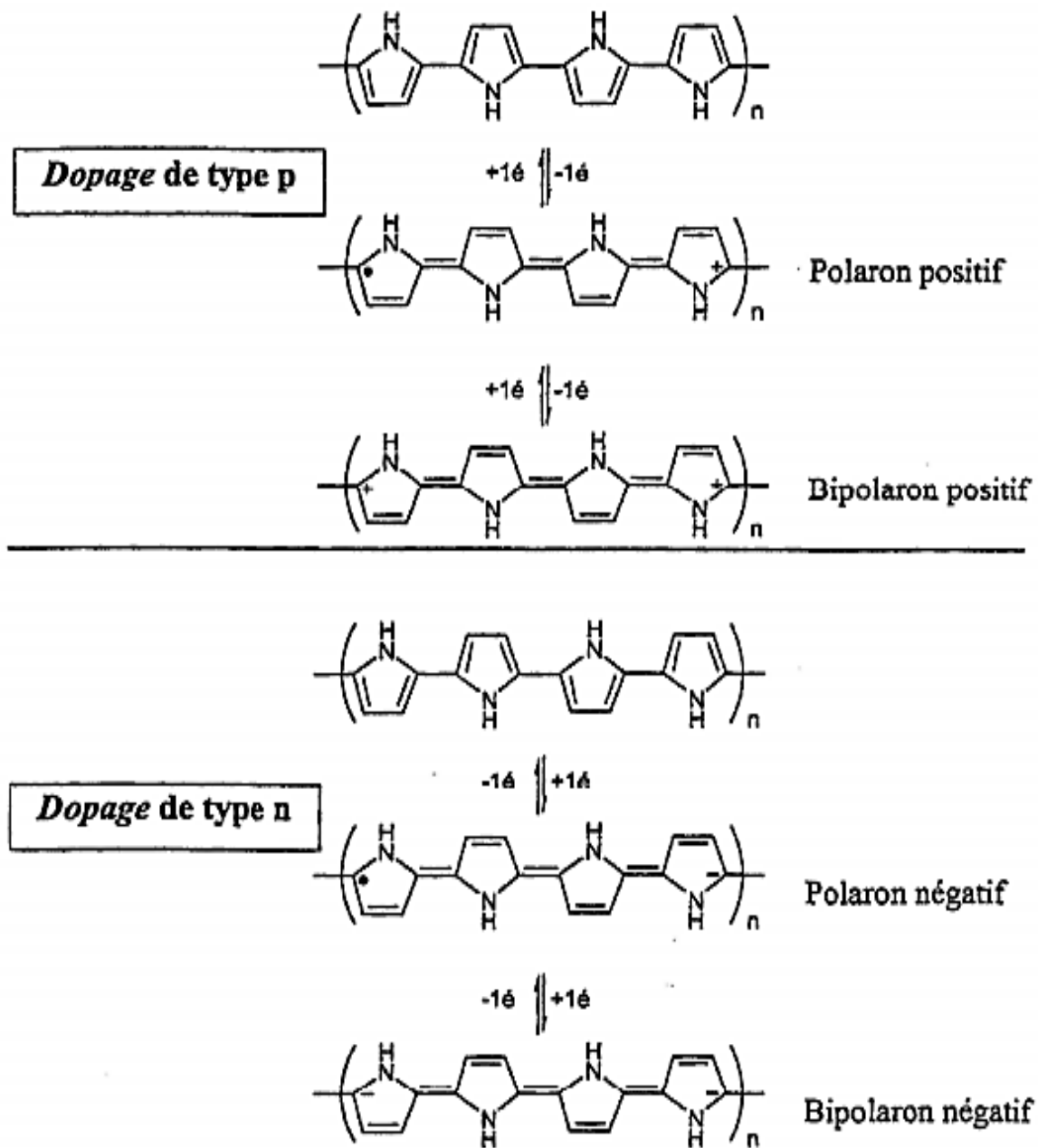
La seconde méthode, appelée dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte d'un polymère immergée dans une solution électrolytique dans laquelle la matrice du polymère est insoluble.

On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité ou s'en échappent.

On obtient ainsi un excès (dopage n) ou un défaut (dopage p) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère.

Le dopage « n » qui consiste à obtenir un excès d'électrons est bien moins courant que le dopage « p ». En effet, l'atmosphère terrestre est riche en oxygène et se présente comme un environnement oxydant. Un polymère dopé « n » réagit alors avec l'oxygène de l'air et perd les électrons en excès, redevenant neutre. Ainsi, le dopage n implique que le polymère est maintenu dans un gaz inerte (le plus souvent l'argon).

C'est pourquoi on ne trouve aujourd'hui aucun polymère conducteur de type « n », leur durée de vie étant trop courte pour une utilisation quelconque.

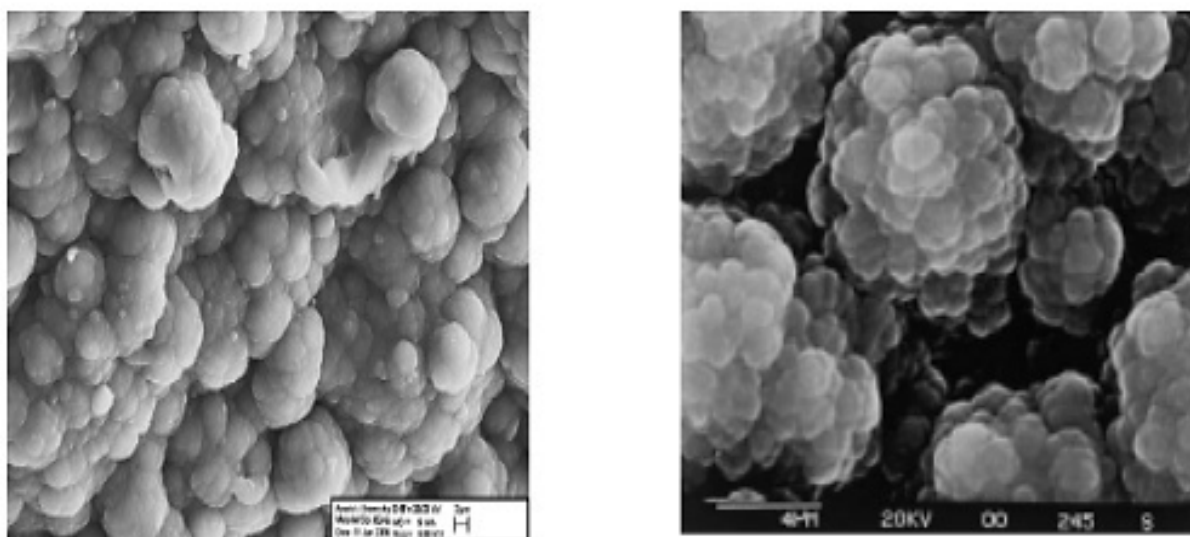


**Figure I.6** Représentation de diverses formes polaronique et bipolaronique du polypyrrole [44].

### I.3.2.8 Morphologie

La structure du film de polypyrrole dépend des paramètres cités précédemment. Des chercheurs ont montré que sous courant ou potentiel très bas, on aura des films de polymère très compact mais la mobilité des anions dopants à travers les chaînes de polymère sera restreinte.

Le polypyrrole a tendance à former une structure globulaire en forme de choux fleur. Généralement, la morphologie des films épais est plutôt hétérogène



**Figure I.7** Image MEB d'un film de polypyrrole sous forme de choux fleur

### I.3.2.9 solubilité du polypyrrole

Quel que soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, la solubilité du polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel. Toutefois, des travaux effectués ont montré que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir [39].

### I.3.2.10 Conditions d'électropolymerisation électrochimique du polypyrrole

Déférents travaux ont montré que les propriétés mécaniques et électrochimiques du film du polypyrrole dépendent fortement de plusieurs paramètres. En effet, le solvant, l'électrolyte support, la température, la pression, la nature des électrodes, la densité de courant et le potentiel imposé pour l'électrodéposition, sont des paramètres qu'il faut maîtriser et bien contrôler pour avoir un film avec les propriétés souhaitées. En général, l'électrodéposition du polypyrrole est réalisée sous atmosphère inerte, dans une cellule classique à trois électrodes, le milieu électrolytique peut être organique ou aqueux en utilisant des sels tout en travaillant en régime potentiostatique, galvanostatique ou potentiodynamique.

### I.3.2.11 Matériaux composites à base de polypyrrole

Le polypyrrole a été largement étudié pour une utilisation en tant que modificateur d'électrode. Cela était dû au fait que, lors de l'oxydation du monomère pour former le polymère, les anions de la solution de polymérisation sont incorporés dans la matrice du polymère. Comme le polypyrrole peut être généré à partir soit des solutions aqueuses du monomère et de l'électrolyte support, il est possible d'incorporer un certain nombre d'anions solubles et insolubles dans l'eau dans la matrice du polymère au cours de l'électrosynthèse.

L'élaboration des électrodes modifiées à base d'espèces actives, des complexes des métaux, et des oxydes métalliques incorporés dans une matrice de polymère conducteur a fait l'objet de nombreuses études pour leur intérêt dans les systèmes catalytiques et électrocatalytiques.

En 2000, Chartier et *al* [45] étaient les premiers qui ont élaboré une électrode composite à base de polypyrrole et des nanoparticules d'oxyde( $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ ) pour l'étude de la réaction de réduction d'oxygène dans des électrolytes neutre et acide.

## **Méthodes de caractérisation**

## II.1 Méthodes de caractérisation physiques

### II.1.1 La Spectroscopie Infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge (IR) est une méthode d'identification et de dosage non destructif. C'est une méthode spectrale couramment appliquée en raison de la facilité de sa mise en œuvre et de la richesse des informations qu'elle fournit. Elle est l'un des outils les plus puissants surtout dans l'analyse qualitative et structurale des composés organiques et inorganiques. Elle sert aussi dans l'analyse quantitative. Cependant, elle est généralement moins satisfaisante en raison des mesures d'absorbances moins précises.

L'énergie du domaine de l'infrarouge peut être absorbée par les liaisons covalentes et groupements fonctionnels des molécules. Il en résulte des bandes d'absorption bien définies correspondant aux modes de vibration des molécules. Ainsi, chaque molécule possède un spectre infrarouge qui lui est unique et qui révèle également des informations sur son environnement. Elle est utilisée pour identifier les phases cristallines et amorphes en donnant des informations sur les groupes moléculaires des différentes phases existant dans le produit analysé.

Dans notre étude, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge FTIR-840, le spectre infrarouge a été enregistré dans le domaine de nombre d'onde de [4000-400]  $\text{cm}^{-1}$  avec un facteur de résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.1.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation physique, utilisée dans de nombreux domaines de la science des matériaux.

Cette analyse permet de déterminer les propriétés structurales et microstructurales tels que la symétrie cristalline, les paramètres de la maille, la composition, la taille des grains....

La réalisation de toutes ces analyses est effectuée par un diffractomètre qui donne l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de diffraction.

La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$2 d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$  avec :  $d_{(hkl)}$ : distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

$\theta$  angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).

$n$  ordre de la réfraction.

$\lambda$  longueur d'onde du faisceau de rayons X

les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k,l) appelés indices de Miller . Pour trouver les indices, on prend les inverses des points où le plan coupe les axes a, b et c. Les trois plus petits entiers d'un même rapport définissent les indices du plan. En éclairant une famille de plans réticulaires avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite on peut obtenir un phénomène de diffraction.

### Calcul des paramètres de maille

Pour chaque type de structure cristalline (cc, cfc, hcp...), la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractants associés permet de calculer les paramètres de maille. Par exemple, le paramètre de maille des matériaux de structure cubique est relié aux indices (h, k, l) et à la position des pics  $d_{h,k,l}$  par la relation suivante:

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractant de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour des petites cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent uniformément. L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer [46,47].

On peut également déterminer la taille des cristallites suivant la méthode de Scherrer en appliquant la relation suivante:

$$d_{DRX} = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}$$

$d_{DRX}$  Taille des cristallites du pic considéré.

K facteur de forme, généralement pour les oxydes, K=0.89

$\lambda$  longueur d'onde du rayonnement X (nm).

$\theta$ (rad) angle de Bragg.

$\Delta(2\theta)$  Largeur à mi-hauteur des réflexions standards.

Dans le présent travail la mesure de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type BRUKER model D8. L'analyse structurale a été mesurée avec une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de 1.54056 Å en effectuant une rotation de 20° à 90°.

### **II.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage est un moyen d'investigation incontournable pour l'étude locale des évolutions microstructurales d'un matériau. Cette technique est basée sur l'interaction forte entre les électrons et la matière. En microscopie électronique à balayage, ce sont les électrons secondaires ou rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail (entre 5 et 30 kV) sont généralement plus faibles que pour un microscope électronique en transmission (100 kV et plus) qui permet d'avoir une résolution plus grande, presque à l'échelle atomique pour les microscopes à haute résolution.

Les caractérisations morphologiques dans notre étude sont réalisées par microscopie électronique à balayage, à l'aide d'un appareil de type ESEM XL30 couplé à un spectromètre à dispersion (EDX). Mais cette technique reste peu efficace dans le cas des nanomatériaux, en raison de la limite de sa résolution (très supérieure à la taille des particules). Dans notre cas, le MEB donne seulement des informations sur l'agglomération des poudres et de visualiser la surface du film de polypyrrole sur l'électrode.

## **II.2 Techniques de caractérisation électrochimiques**

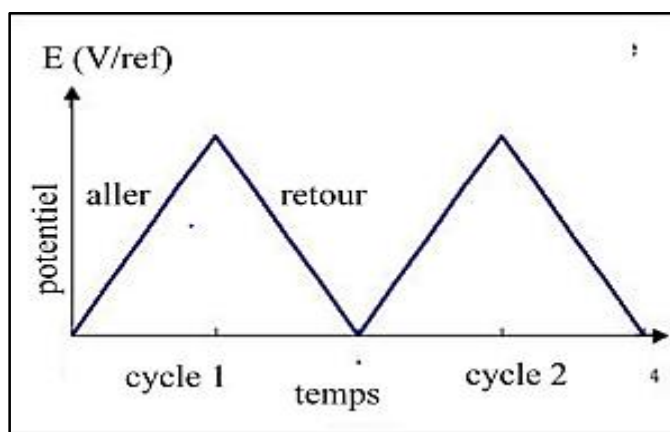
La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de cette relation se traduit par l'obtention des figures appelées voltampérogrammes résultants par la voltammétrie cyclique ou linéaire.

### **II.2.1 La voltammétrie cyclique**

La voltammétrie cyclique est une technique analytique qui fournit des informations sur un processus électrochimique caractéristique que subit une espèce électroactive en solution. Elle consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant qui en résulte.

Le balayage de potentiel s'effectue de façon cyclique à vitesse constante, après avoir balayé vers les potentiels anodiques et réaliser une oxydation. On inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiels cathodiques.

Avant d'effectuer une mesure voltampérométrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte ( $N_2$ , Ar) afin d'éliminer les traces de l'oxygène dissous. Ceci est nécessaire car l'oxygène, qui est présent en concentration relativement grande (environ  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en solution naturellement aérée), est également électroactif. L'électroréduction d' $O_2$  donne deux vagues de réduction successives (correspondant à la réduction d' $O_2$  en  $H_2O_2$  et de  $H_2O_2$  en  $H_2O$  successivement) qui peuvent masquer les signaux des composés à analyser.



**Figure II.1** Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique.

Le potentiel est une fonction de la vitesse de balayage des potentiels et du temps

$$E = E_i \pm u_b t$$

E est le potentiel de l'électrode indicatrice (V)

$E_i$  désigne le potentiel initial qui est dans la plupart des cas le potentiel à intensité nulle.

$u_b$  est la vitesse de balayage :  $u_b = dE/dt$  (V/s)

t est le temps (s)

### L'électrolyte

La solution contient le solvant, un électrolyte inerte et concentré pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le composé à analyser qui subit la réaction redox à la surface de l'électrode de travail.

### Les électrodes

#### Une électrode de travail (ou électrode indicatrice)

Les électrodes de travail les plus utilisées en voltampérométrie sont :

Les électrodes de Hg sous deux géométries différentes : électrode à goutte de Hg pendante ou tombante; électrode à film de Hg , les électrodes solides (fixe ou tournante), formées pour la plupart de métaux nobles ou de métaux de transition à savoir l'objectif étudié tels que Au, Pt, Ir et Cv (carbone vitreux), Fe, Cu....

#### Une électrode de référence

Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène ( $E = 0$  choisi arbitrairement) sont:

Ø L'électrode au calomel saturée (ECS) :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$

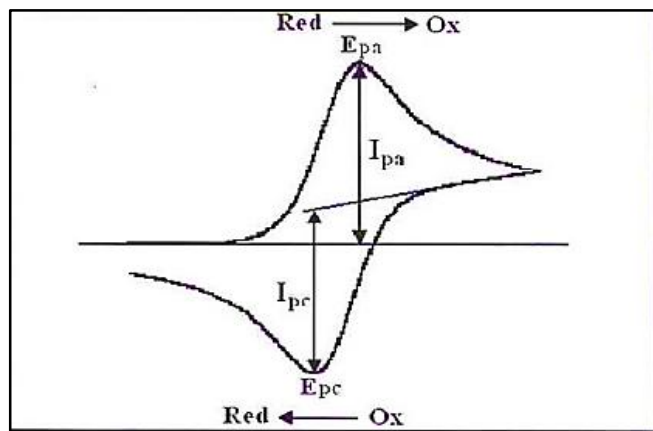
Ø L'électrode au chlorure d'argent saturée :  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$

#### L'électrode auxiliaire (contre électrode)

Une électrode auxiliaire (appelée aussi contre-électrode), assure le passage du courant dans la solution et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone (graphite) et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant. Seul le transport par diffusion semi-infinie est alors à considérer. La convection naturelle est négligeable pendant le temps de la mesure [48].

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont représentées sur la figure ci-dessous:



**Figure II.2** Voltamogramme cyclique présentant les grandeurs électrochimiques.

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

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

$E_{pa1/2}$ ,  $E_{pc1/2}$  potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique

$\Delta E$  différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

### Voltampérométrie cyclique en régime de diffusion pure

La réaction  $Ox + né \leftrightarrow Red$  combine deux phénomènes différents :

- Le transport de charge à l'interface (l'échange électronique)
- Le transport de matière qui permet l'approvisionnement en réactif à l'électrode et l'évacuation du produit formé à l'électrode. On peut distinguer deux cas limites :
  - 1) le phénomène cinétique limitant est le transport de matière quel que soit le potentiel : on parle de système réversible (ou système rapide).
  - 2) le phénomène cinétique limitant est le transfert de charge : on parle de système irréversible (ou système lent).

Il existe évidemment le cas intermédiaire : on parle de système quasi-réversible

**a) Système réversible (rapide)**

Dans ce cas, l'espèce stable Red produite durant le balayage aller est présente à la surface de l'électrode et dans la couche de diffusion. Elle subit au cours du balayage retour la transformation inverse. Les paramètres caractéristiques d'un voltammogramme cyclique d'un système rapide sont :

$$|I_{pa}/I_{pc}| = 1$$

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{pa} - E_{pc} \\ &= 0.565/n\end{aligned}$$

$E_{pa}$  et  $E_{pc}$  sont indépendants de  $v_b$

$I_p$  varie en  $v^{1/2}$

$$\begin{aligned}|E_p - E_{p/2}| &= \\ &0.565/n\end{aligned}$$

**b) Système irréversible (lent)**

Dans le cas d'un système lent, la vitesse de transfert électronique est inférieure ou comparable à la vitesse de diffusion. Elle est insuffisante pour maintenir l'équilibre à l'électrode. Les paramètres électrochimiques des voltammogrammes sont :

$$E_p - E_{p/2} = \frac{1.857 \cdot RT}{\alpha \cdot n \cdot F} = \frac{47.7}{\alpha \cdot n}$$

$$\frac{I_p}{v^{1/2}} = Cts \text{ lorsque } v \text{ varie}$$

**c) Système quasi-réversible (quasi rapide)**

Les caractéristiques sont :

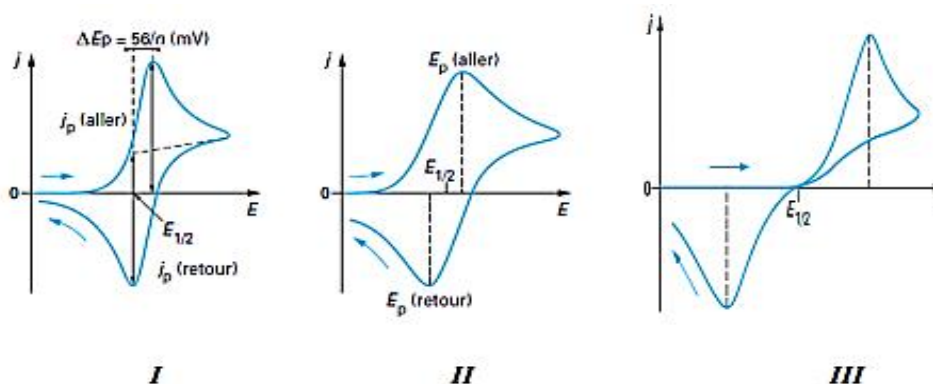
$I_p$  augmente avec  $v^{1/2}$  mais ne lui est pas proportionnel

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} > 0.59$$

$E_{pc}$  varie vers les potentiels cathodiques lorsque  $v$  augmente

La figure ci jointe illustre les trois systèmes : réversible, irréversible, quasi-réversible.



**Figure II.3** Différentes allures des voltammogrammes selon la rapidité des systèmes : **I** : système réversible, **II** : système irréversible, **III** : système quasi-réversible

La voltammétrie cyclique est l'une des techniques électrochimiques les plus largement utilisées. Son avantage provient de la richesse des informations qualitatives et quantitatives collectées dans une durée de temps courte (cinétique des réactions de transfert électronique hétérogène ou encore des processus d'adsorption). Elle permet également de déterminer les charges électriques sous les pics d'oxydation  $Q_{ox}$  et de réduction  $Q_{red}$ , par intégration des pics d'oxydation ou de réduction du système rédox.

## II.2.2 La chronoamperometrie

La chronoamperometrie fait partie des techniques transitoires apparentes à la voltamperometrie en régime de convection naturelle. Elle consiste à imposer une perturbation en potentiel à l'électrode et enregistrer la variation du courant en fonction du temps. Le graphe ainsi obtenu est appelé transitoire courant/temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle et notamment dans le cas des dépôts polymériques. Elle permet également de mettre en évidence les phénomènes (transitoire) de nucléation, puis de croissance cristalline.

L'analyse des transitoires permet de déterminer:

- le contrôle cinétique ( transfert de charge ou de masse)
- le nombre de germe et la cinétique de leur formation
- la nature et la géométrie de la croissance des germes

## **Partie expérimentale**

---

## Généralité

Les nanoparticules métalliques, et d'oxydes métalliques sont d'un grand intérêt parce qu'ils peuvent avoir des propriétés physiques et chimiques qui ne sont pas caractéristiques des atomes ou de leurs matériaux massifs.

Des électrodes composites de polymères ont été intensivement étudiées pour leur énorme potentiel d'application en raison de leur possibilité de traitement facile, la fabrication peu coûteuse et des propriétés physico-chimiques uniques. Divers nanomatériaux ont été explorés pour la fabrication d'électrodes composites à base de polymères y compris des oxydes de métaux de transition et des métaux nobles. Les électrodes composites ont attiré beaucoup d'intérêt en raison de leurs caractéristiques électriques, électroniques, optiques et chimiques et leurs potentielles applications telles que: détecteurs de gaz, membranes de filtration, microélectronique, dispositifs photoniques, ....

La synthèse de nanoparticules par voie chimique présente deux intérêts majeurs qui sont d'une part la possibilité de contrôler précisément la morphologie des particules dans un intervalle de taille très large et d'autre part de permettre, dans certains cas, les conditions d'auto-assemblage de ces particules pour former des édifices 2D ou 3D.

### III.1 Elaboration des poudres d'oxyde cuivreux

La synthèse d'oxyde cuivreux sous forme de poudre constitue la première étape dans notre travail. De nombreuses méthodes d'élaboration physiques et chimiques de nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques ont été présentées. Les caractéristiques morphologiques des particules varient considérablement d'une méthode à l'autre. Parmi les procédés de synthèse qui apparaissent les plus aptes à fournir des nanoparticules mono-dispersées et de taille contrôlable, on trouve la méthode adoptée dans le présent travail qui est la technique sol gel.

#### III.1.2 Préparation de l'oxyde cuivreux

On fait dissoudre une quantité de nitrates de cuivre trois fois hydratés  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dans une solution contenant d'une manière équivalente une quantité d'éthanol et d'eau distillée sous agitation pendant 30 min.

Dans une seconde étape, on chauffe une quantité d'acide citrique (0.03 mol) dans un petit volume d'éthylène glycol (environ 2 ml) à 30°C jusqu'à dissolution complète de l'acide citrique et l'obtention d'une solution transparente. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la première

---

solution pendant 1 heure à 40°C. Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation pendant 12 heures à 100°C.

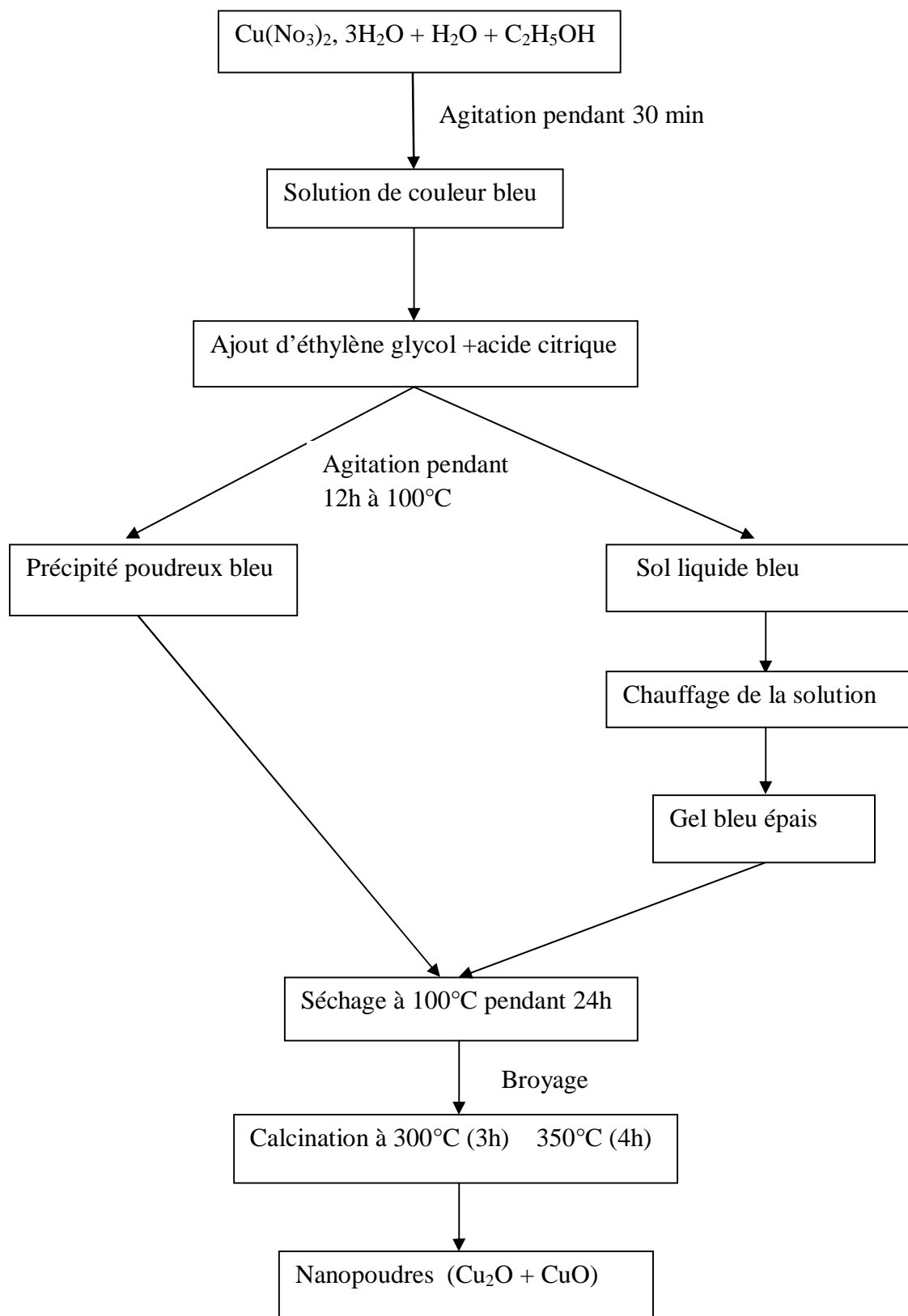
Le montage utilisé est équipé d'une colonne réfrigérante permettant de condenser les vapeurs d'eau et d'éthanol et de travailler à reflux.

Ce protocole nous a permis d'avoir un précipité poudreux, ce dernier est séparé de la solution à l'aide d'une centrifugeuse. La solution restante est alors chauffée à 40-50°C pendant 30min jusqu'à l'obtention d'un gel épais de couleur bleu. Le gel est séché à 100°C pendant 24 heures puis calciné à :

Ø (T=350°C pendant 4 heures)

Ø (T=300°C pendant 3 heures)

La figure III.I schématise le protocole expérimental de la synthèse des nanoparticules de l'oxyde cuivreux.



**Figure III.1** Organigramme de la synthèse de nanopoudres Cu<sub>2</sub>O

---

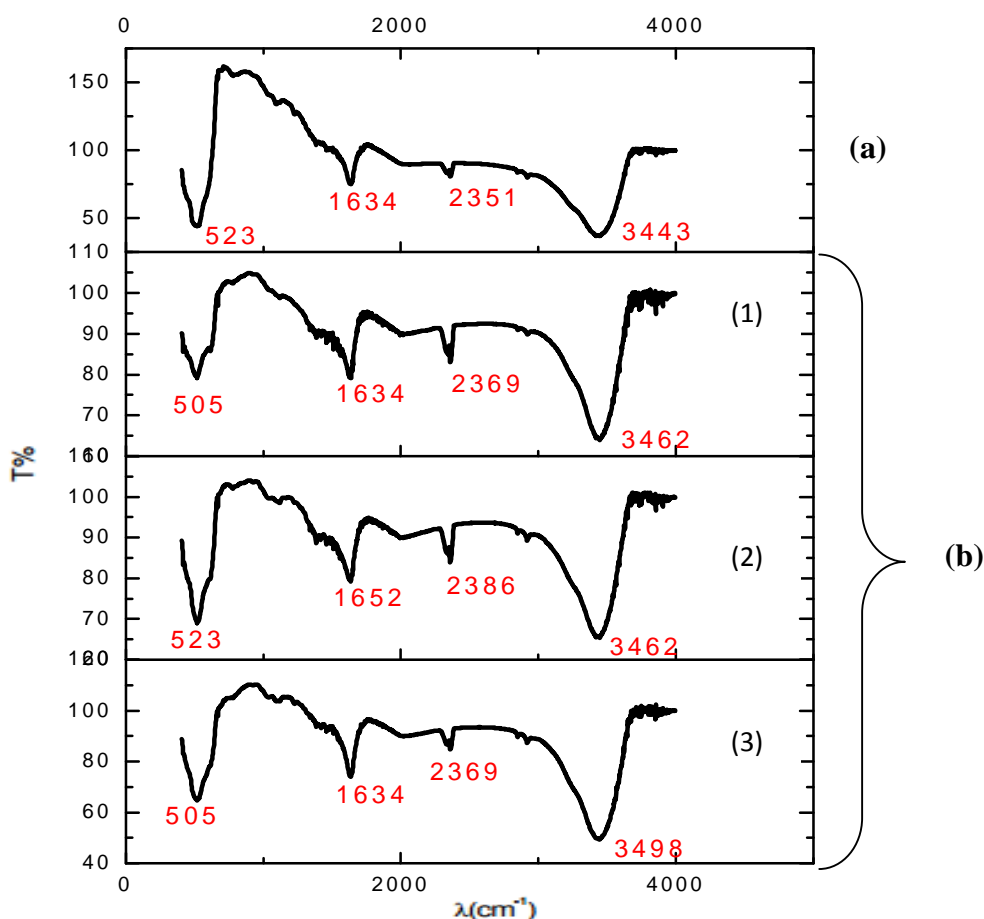
## III. 2 Résultats et discussion

### III.2.1 L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), piloté par un micro-ordinateur, sa gamme de travail est de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Cette technique 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. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules d'oxyde.

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 0,01% en masse d'oxyde broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de  $10\text{ tonnes/cm}^2$  (10 kbars). Les analyses en infrarouge des poudres sont représentées sur la figure III.2.

Les spectres nous renseignent sur les différents groupements organiques présents dans le matériau.



**Figure III.2** Spectres infrarouge des poudres : (a) : calcinée à 300°C pendant 3h (b) : calcinées à 350°C pendant 4h

Les bandes situées à  $3443\text{cm}^{-1}$ ,  $3462\text{cm}^{-1}$ ,  $3468\text{cm}^{-1}$  sont assignées au groupement hydroxyle (OH) symétrique. Les bandes  $2351\text{cm}^{-1}$ ,  $2369\text{cm}^{-1}$ ,  $2386\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Les bandes  $1634\text{cm}^{-1}$ ,  $1652\text{cm}^{-1}$  correspondent à l'élongation anti symétrique de la vibration (OH).

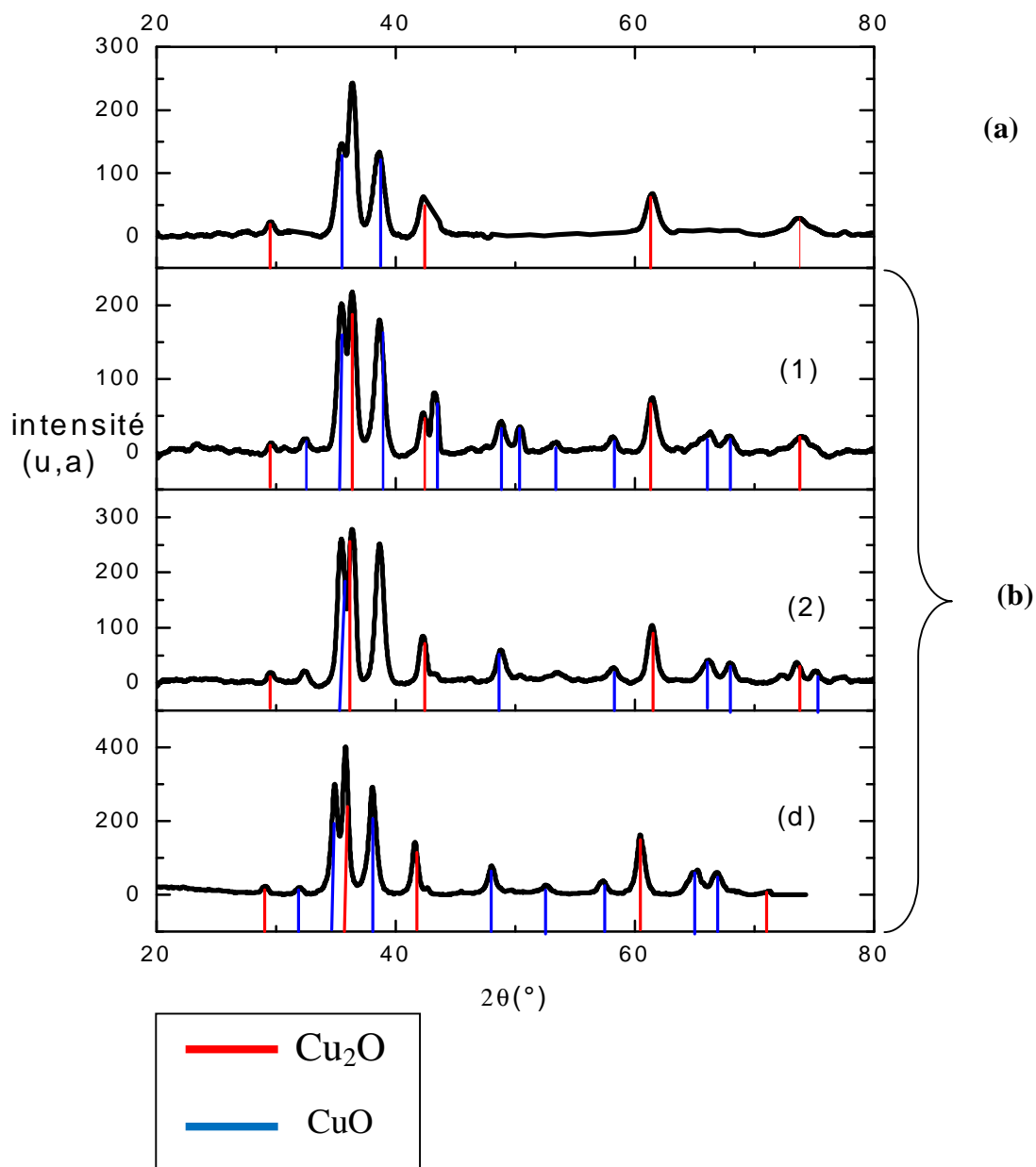
Pour la poudre (a) calcinée à 300°C pendant 3h et celle calcinée à 350°C pendant 4h (b2), on observe une bande à  $523\text{cm}^{-1}$  avec un épaulement, elle correspond à la vibration  $\nu_{\text{Cu=O}}$ .

L'oxyde CuO est majoritaire.

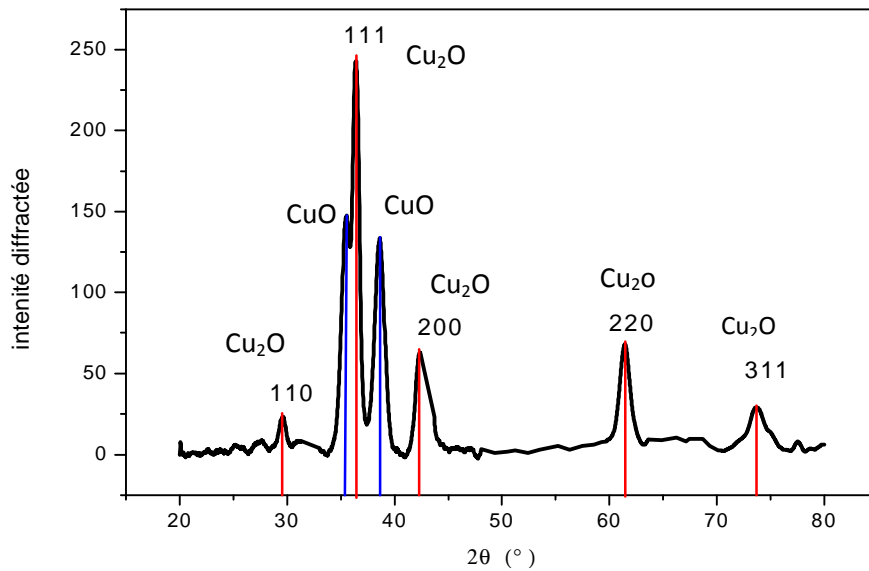
Pour les poudres (b1) et (d3) calcinées à 350°C pendant 4h, la bande à 505  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu_{\text{Cu-O}}$ , et l'épaule observé correspond à la vibration  $\nu_{\text{Cu=O}}$ . Ici, l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  est majoritaire.

### III.2. 2 La diffraction des rayons X

Le spectre des rayons X donne des informations sur la structure cristalline des poudres ainsi que la taille des particules et les paramètres cristallographiques de l'oxyde élaboré. La figure III.3 présente les spectres DRX enregistrés.



**Figure III.3** Spectres DRX des poudres : (a) : calcinée à 300°C, (b) calcinées à 350°C



**Figure III. 4** Spectre DRX de la poudre calcinée à 300°

Les figures III.3 et III.4 révèlent que la poudre (a), calcinée à 300°C pendant 3 heures, contient très peu de ténorite (CuO) (juste deux pics à  $2\theta = 35.4$  et  $38.6$ ), tandis que les poudres (b) calcinées à 350°C pendant 4 heures contiennent une quantité importante de ténorite (CuO). Autrement dit, la calcination à  $T > 300^\circ\text{C}$  favorise la formation de CuO. L'indexation des pics correspond au groupe d'espace cubique. Le pic de référence (le plus intense) étant (111).

### La taille des cristallites

La taille des particules varie en fonction des différents paramètres expérimentaux. Elle peut être également calculée par la relation de Scherrer [49]. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.1.

poudres	Température de calcination (°C)	Taille des particules (nm)
a	300 pendant 3h	10.5
b 1	350°C pendant 4h	12.4
b 2	350°C pendant 4h	10.5
b 3	350°C pendant 4h	15.2

**Tableau III.1** Taille des cristallites calculée par la méthode de Scherrer

La taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température et la durée de calcination.

### Paramètres de maille

La loi de Bragg  $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$  et l'expression du paramètre de maille établie pour une maille cubique

$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$  permet de moyenniser sur chaque pic la valeur de  $a$ .

### Poudre (a)

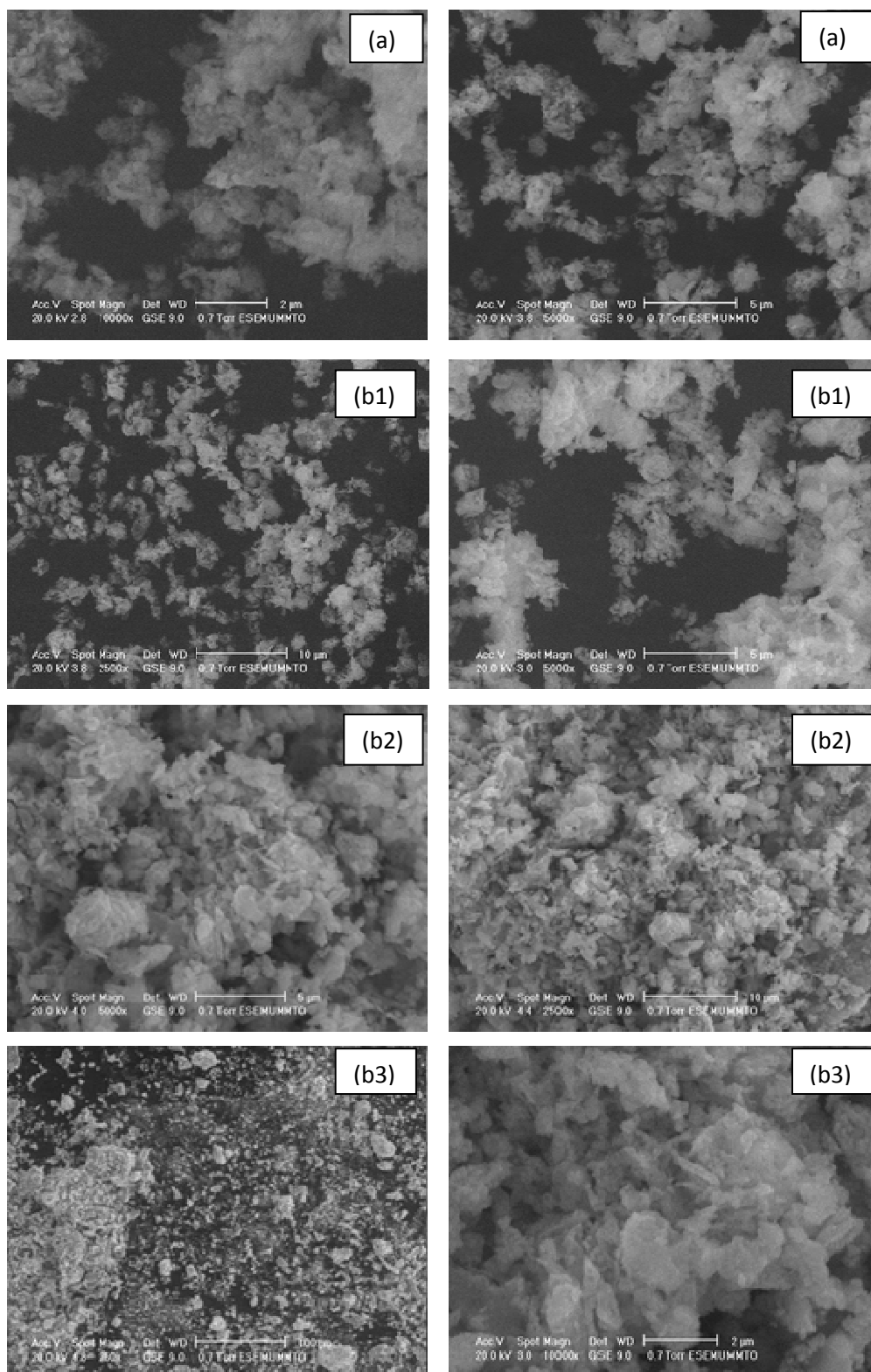
angle $2\theta$	$hkl$	$d$ (Å°)	$a$ (Å°)
29.5	110	3.01	4.2567
36.4	111	2.47	4.2781
42.3	200	2.1349	4.2698
61.6	220	1.5044	4.2550
73.8	311	1.2829	4.2548

**Tableau III.2** Paramètres cristallographiques calculés sur l'oxyde (a) calciné à 300°C pendant 3h

D'après le tableau III.2, on voit que le paramètre de la maille cubique du  $\text{Cu}_2\text{O}$  calculé est proche de la valeur théorique qui vaut  $a = 4.2696 \text{ Å}^\circ$

### III.2.3 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage a été utilisé afin de percevoir les détails morphologiques de la surface des poudres ainsi que le degré d'agglomération de ces dernières. L'échantillon est déposé sur un détecteur permettant d'analyser ces rayonnements pour construire une image de la surface. La figure III.5 présente les images MEB des poudres préparées. Elles montrent que les poudres sont trop fines et peu agglomérées.



**Figure III.5** images MEB des poudres : (a) : calcinée à 300°C pendant 3h.

(b) : calcinées à 350°C pendant 4h.

### III. 3 Elaboration d'électrode composite de structure CV/Ppy/Ppy(Cu<sub>2</sub>O)/Ppy

La notion de nanocomposite a été proposée par Roy [50] qui en a donné la définition suivante "toute combinaison de deux phases ou plus dont l'une au moins est nanométrique dans au moins une dimension". Cette définition, très générale, regroupe toutes les associations entre métaux, céramiques et polymères.

Le concept d'électrodes modifiées est apparu il y a une vingtaine d'années en vue d'améliorer la réactivité et surtout la sélectivité des réactions électrochimiques. Ces derniers temps, différentes stratégies ont été employées pour la modification de l'électrode. Pour autant, les motivations sont communes :

- Ø l'amélioration de la sélectivité et de la sensibilité de la mesure électrochimique.
- Ø la réduction des problèmes d'adsorption des produits d'oxydation à la surface de l'électrode
- Ø la prévention de réactions indésirables rivalisant cinétiquement avec les réactions ciblées. Sans oublier les motivations d'ordres économique et temporel par le fait que ces méthodes sont moins coûteuses et moins consommatrices de temps par rapport aux autres méthodes analytiques classiques. Pour ces raisons, les électrodes modifiées sont largement décrites comme des outils analytiques sensibles et sélectifs et sont adoptées dans différents domaines d'application : analyse en biologie clinique, suivi des procédés agroalimentaires, contrôle de l'environnement....

#### III.3.1 Préparation de l'électrode modifiée

L'électrode de travail utilisée est une électrode en carbone vitreux de 5 mm de diamètre. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>. Les solutions sont désoxygénées par barbotage d'azote. Ces électrodes sont reliées directement à l'instrument de mesure : potentiostat/ galvanostat EG&G model 273A relié à un micro-ordinateur grâce à une interface IEEE. La cellule de mesure est reliée au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre.

#### Traitement de surface : préparation de l'échantillon (carbone vitreux)

La qualité et la reproductibilité des mesures effectuées sur l'électrode dépendent fortement de l'état de surface.

Il est donc nécessaire de disposer d'une surface physiquement et chimiquement propre.

#### **Polissage mécanique de l'échantillon :**

Pour rendre la surface à observer plane et brillante, d'une façon à ce qu'elle ne présente aucune rayure susceptible de gêner l'examen, l'échantillon est poli avec un papier abrasif de granulométrie (500\_2000) sous un jet continu d'eau. Pour donner l'aspect miroir à l'échantillon, l'opération est suivie d'un polissage de finition à l'aide d'un papier abrasif imbibé d'alumine très fin. Pour enlever toutes les impuretés et les polluants adsorbés en surface, on immerge l'échantillon dans un bicher contenant de l'acétone pure pendant 5 min sous ultrasons à température ambiante puis un rinçage à l'eau distillée et séchage à l'air.

### **III.3.2 Electropolymérisation du pyrrole**

L'électropolymérisation du pyrrole est réalisée en mode potentiostatique sur l'embout en carbone vitreux d'une électrode à disque tournant de  $0.2\text{cm}^2$  sous atmosphère d'azote durant tout le processus d'électropolymérisation. Il faut noter que le pyrrole est fraîchement distillé avant chaque essai.

La solution est agitée durant l'électrolyse afin d'avoir une solution homogène et éviter la formation des bulles gazeuses à la surface de l'électrode. Le volume d'électrolyte est de 50ml.

L'électrode composite est réalisée par dépôt en couche par couche en mode potentiostatique en trois étapes. La première étape consiste à déposer la première couche du polypyrrole sur le carbone vitreux : une solution contenant  $0.1\text{mol.L}^{-1}$  de pyrrole et  $0.1\text{mol.L}^{-1}$  de perchlorate de sodium ( $\text{NaClO}_4$ ) en imposant un potentiel de  $0.8\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  pendant 100s.

→ L'électrode composite est de structure CV/Ppy.

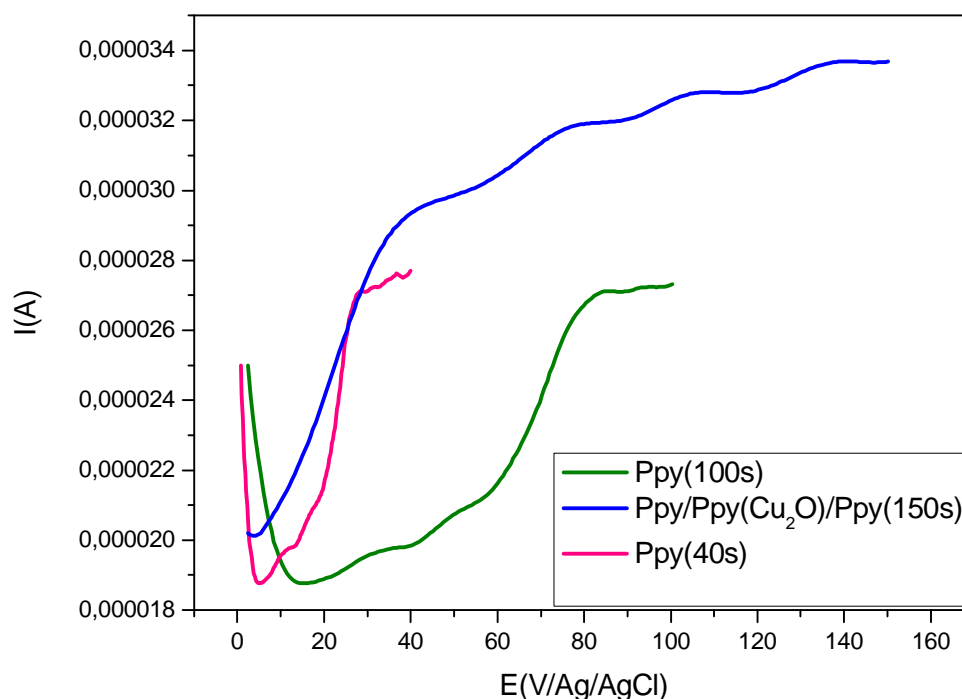
La seconde étape consiste à déposer une autre couche de polypyrrole en présence de la poudre d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  (1g/l) en suspension dans la solution. L'électrolyse est réalisée durant 150s en mode potentiostatique en imposant  $0.8\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

→ L'électrode composite est de structure CV/Ppy/Ppy( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

Lors de la troisième étape, on dépose une couche de Ppy dans les mêmes conditions opératoires que la première étape pendant 40s. Cette couche permet de protéger l'oxyde contre l'acidité du milieu extérieur [51].

→ L'électrode modifiée est de forme CV/Ppy/Ppy( $\text{Cu}_2\text{O}$ )/Ppy.

La figure III.6 présente les transitoires courant / temps de l'électrodéposition des trois couches de polypyrrole en présence et en absence de l'oxyde.



**Figure III.6** Transitoires courant/temps d'électrodéposition du Ppy, Ppy(Cu<sub>2</sub>O), Ppy sur CV

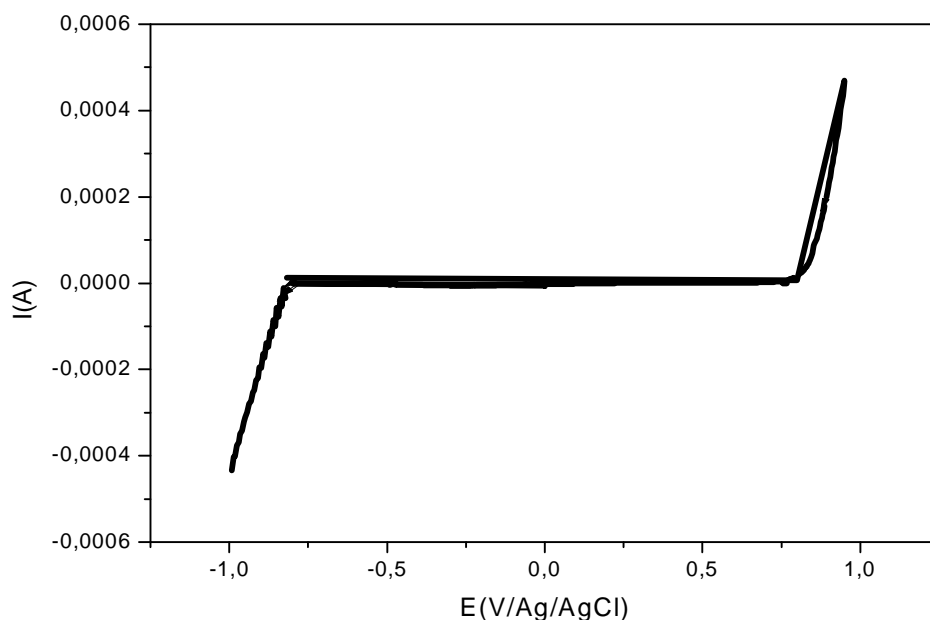
$$E_{imp} = 0.8V/Ag/AgCl$$

Lors du dépôt du Ppy(Cu<sub>2</sub>O), les valeurs de courant enregistrées sont plus importantes que celles enregistrées pour le dépôt de la première et la troisième couche de Ppy. Ce qui est dû la présence de Cu<sub>2</sub>O. Tandis que celles observées lors du dépôt de la troisième couche de Ppy sont presque les mêmes que celles enregistrées lors du dépôt de la première couche de Ppy.

### III.3.3 Etude par voltammétrie cyclique

#### III.3.3.1 Domaine de balayage du potentiel

Avant d'étudier la réaction d'électropolymerisation du pyrrole, il est nécessaire de déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte. Pour réaliser un voltammogramme de référence, nous avons travaillé avec le même dispositif expérimental (électrode de travail : CV, contre électrode Pt, l'électrode de référence Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>) et dans les mêmes conditions de concentration de l'électrolyte NaClO<sub>4</sub> 0.1 mol.L<sup>-1</sup> et de volume d'eau que celles utilisées pour l'électropolymerisation du pyrrole lors de l'élaboration de l'électrode modifiée par chronoampérométrie. Le balayage de potentiel est effectué de -1 à +1 V/Ag/AgCl avec une vitesse de 50 mV/s et une vitesse de rotation de l'électrode fixée à 500 trs/min pour éviter la formation des bulles gazeuses à la surface de l'électrode. La figure III.7 présente le voltammogramme enregistré.



**Figure III.7** Voltammogramme cyclique de la solution NaClO<sub>4</sub> 0.1 mol.L<sup>-1</sup> sur CV

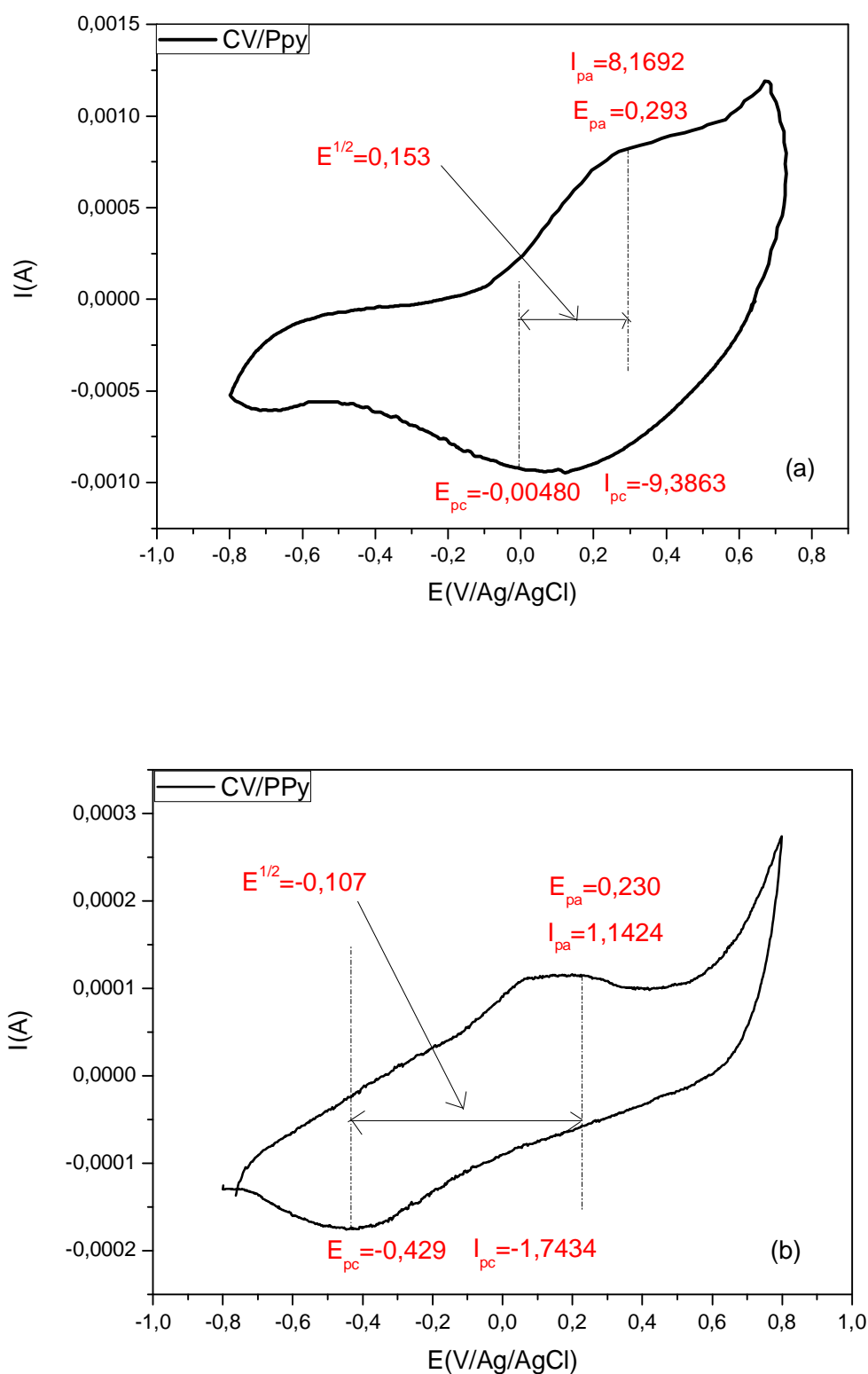
$$v_b = 50 \text{ mV/sec}$$

Sur ce voltammogramme, on note que le domaine d'électroactivité du solvant et de l'électrolyte support s'étend de -0.8 à +0.8 V/Ag/AgCl. Autrement dit, c'est la plage de potentiel où on peut observer le comportement électrochimique du monomère.

#### III.3.3.2 Electropolymérisation du Ppy par voltammetrie cyclique

L'électropolymerisation du pyrrole par voltammétrie cyclique est réalisée dans deux milieux différents: acide (pH=2.1) et alcalin (pH=13).L'ajustement du milieu acide est réalisé par l'ajout de quelques gouttes du HClO<sub>4</sub>.Pour le milieu basique, l'addition de quelques gouttes d'une solution du NaOH était suffisante pour avoir le milieu alcalin. Le balayage est effectué des potentiels négatifs vers les potentiels positifs sous atmosphère d'azote.

La figure III.8 présente les voltammogrammes enregistrés.



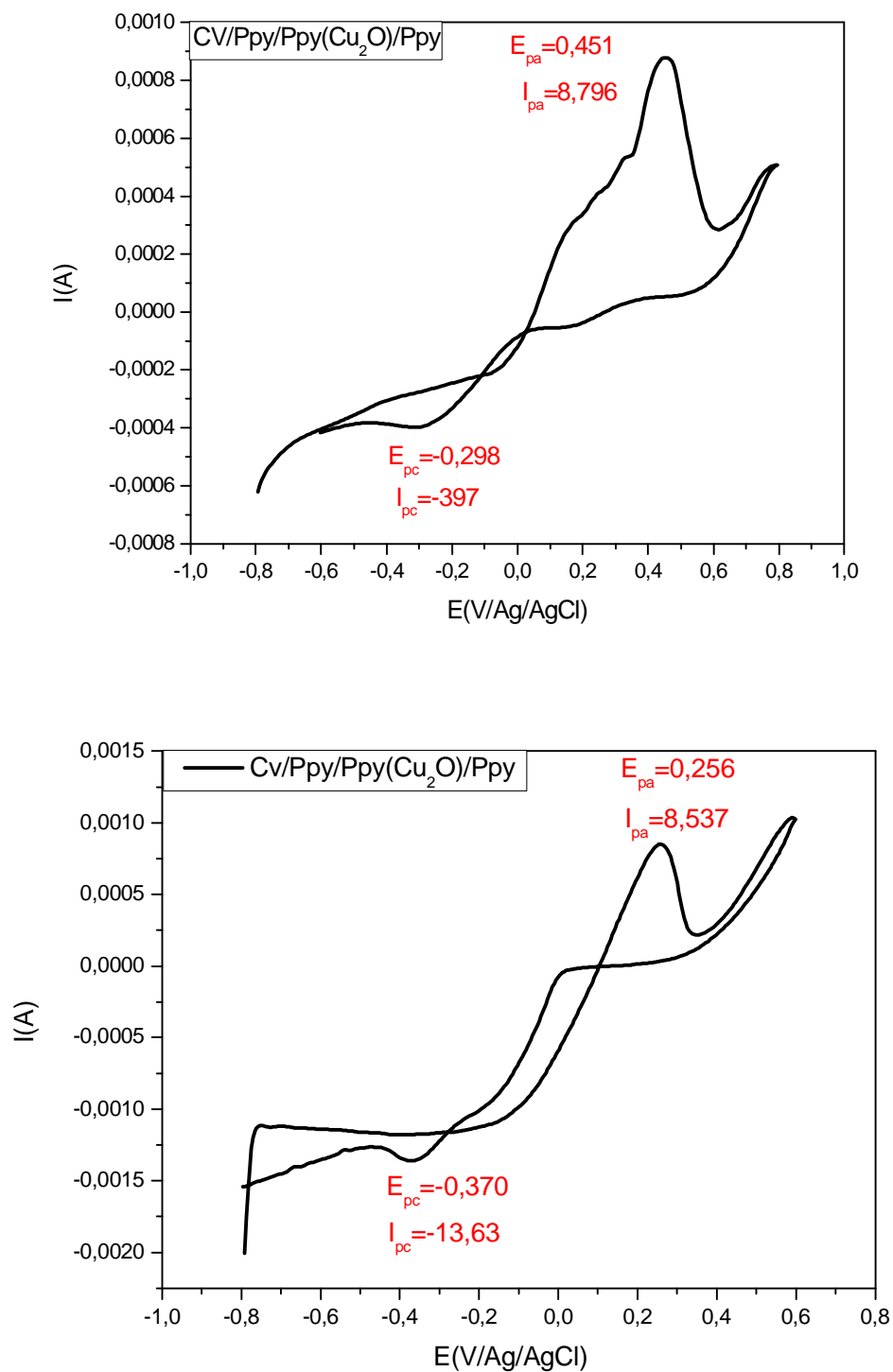
**Figure III.8** Voltammogrammes cycliques de la polymérisation du pyrrole sur le CV.

$V_b = 50$  mV/s. (a) pH=2.1 et (b) pH=13

Lors du balayage anodique, on observe un pic caractérisant l'insertion de l'anion dopant ( $ClO_4^-$ ) provenant de l'électrolyte (dopage). À la direction cathodique, on observe l'apparition d'un pic caractérisant l'expulsion de l'anion dopant (dédopage).

### III.3.3.3. Electropolymérisation du Ppy en présence de $Cu_2O$

L'électropolymérisation du pyrrole en présence des poudres d'oxyde est réalisée dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les voltammogrammes obtenus sont présentés sur la figure III.9.



**Figure III.9** Voltammogrammes cycliques de l'électropolymérisation du pyrrole

en présence de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur le CV.  $v_b = 50 \text{ mV/sec}$ . (a) pH=2.1 et (b) pH=13

Les caractéristiques des voltammogrammes enregistrés sont regroupées dans le tableau III.3

pH	électrodes	$I_{pa}$ $10^{-4}$ (A)	$I_{pc}$ $10^{-4}$ (A)	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)	$\Delta E$ (V)
2.1	CV/Ppy	8.1692	-9.3863	0.293	-0.0048	0.153	0.297
	CV/Ppy(Ox)/Ppy	8.796	-397	0.451	-0.298		0.749
13	CV	1.142	-1.743	0.230	-0.429	-0.107	0.659
	CV/Ppy(Ox)/Ppy	8.537	-13.63	0.256	-0.370		0.626

**Tableau III.3** Caractéristiques des voltammogrammes enregistrés lors de polymérisation du Ppy, Ppy(ox), Ppy.

L'introduction d'oxyde augmente le potentiel du pic d'oxydation dans les deux milieux : acide (pH=2.1) et basique (pH=13) :  $E_{pa}(CV/Ppy/Ppy(ox)/Ppy) > E_{pa}(CV/Ppy)$  donc la cinétique du processus de dopage (insertion des ions  $ClO_4^-$ ) est lente en présence de l'oxyde.

Dans la partie cathodique enregistrée en milieu acide, le potentiel du pic, en présence de l'oxyde, est inférieur à celui du pic cathodique du film de polypyrrole seul :  $E_{pc}(CV/Ppy/Ppy(ox)/Ppy) < E_{pc}(CV/Ppy)$ . On peut dire que la cinétique de ce processus (expulsion de l'ion dopant  $ClO_4^-$ ) est plus rapide à travers le film contenant l'oxyde.

En milieu basique, la présence de l'oxyde se traduit par une augmentation du potentiel du pic cathodique :  $E_{pc}(CV/Ppy(ox)/Ppy) > E_{pc}(CV/Ppy)$ , donc l'expulsion de l'ion dopant  $ClO_4^-$  est lente à travers le film contenant l'oxyde.

Autrement dit, l'insertion de l'ion dopant  $ClO_4^-$  est favorisée en absence de l'oxyde dans les deux milieux, tandis que, la présence d'oxyde favorise l'expulsion du  $ClO_4^-$  en milieu acide. Par ailleurs, en milieu basique, l'expulsion de  $ClO_4^-$  du film de polypyrrole seul est plus rapide.

Les courants des pics anodiques dans les deux milieux sont plus importants en présence de

$$l'oxyde \quad I_{pa}(CV/Ppy(ox)/Ppy) > I_{pa}(CV/Ppy)$$

Mais les courants des pics cathodiques sont importants en absence d'oxyde dans les deux milieux acide et basique  $I_{pc}(CV/Ppy(ox))/Ppy < I_{pc}(CV/Ppy)$ . Nguyen et al [52] ont relié cette augmentation du courant à la formation d'une couche poreuse sur l'électrode.

### III.3.3.4 Morphologie des surfaces composites

La morphologie des films de polypyrrole avec et sans oxyde est visualisée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les électrodes sont préalablement rincées à l'eau distillée pour éliminer toutes les impuretés présentes à la surface des films.

Les figures III.10 et III.11 présentent les images MEB réalisées sur les films de polypyrrole avec et sans oxyde.

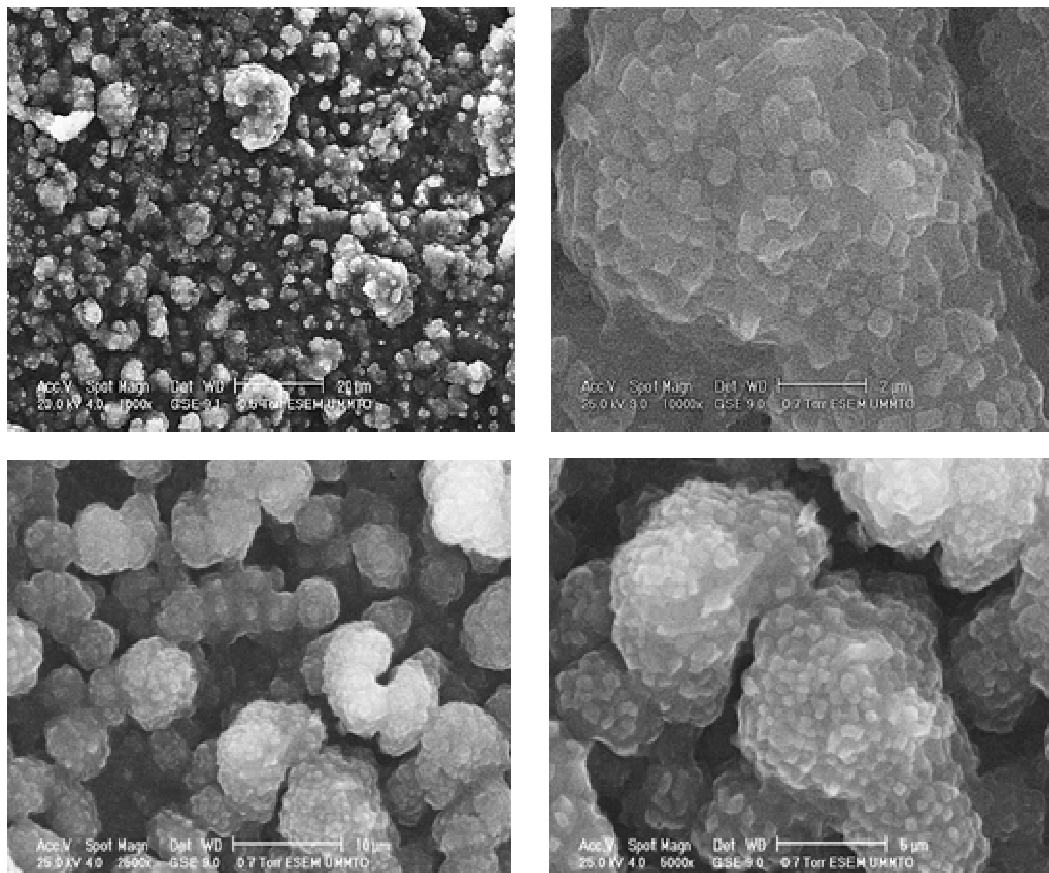
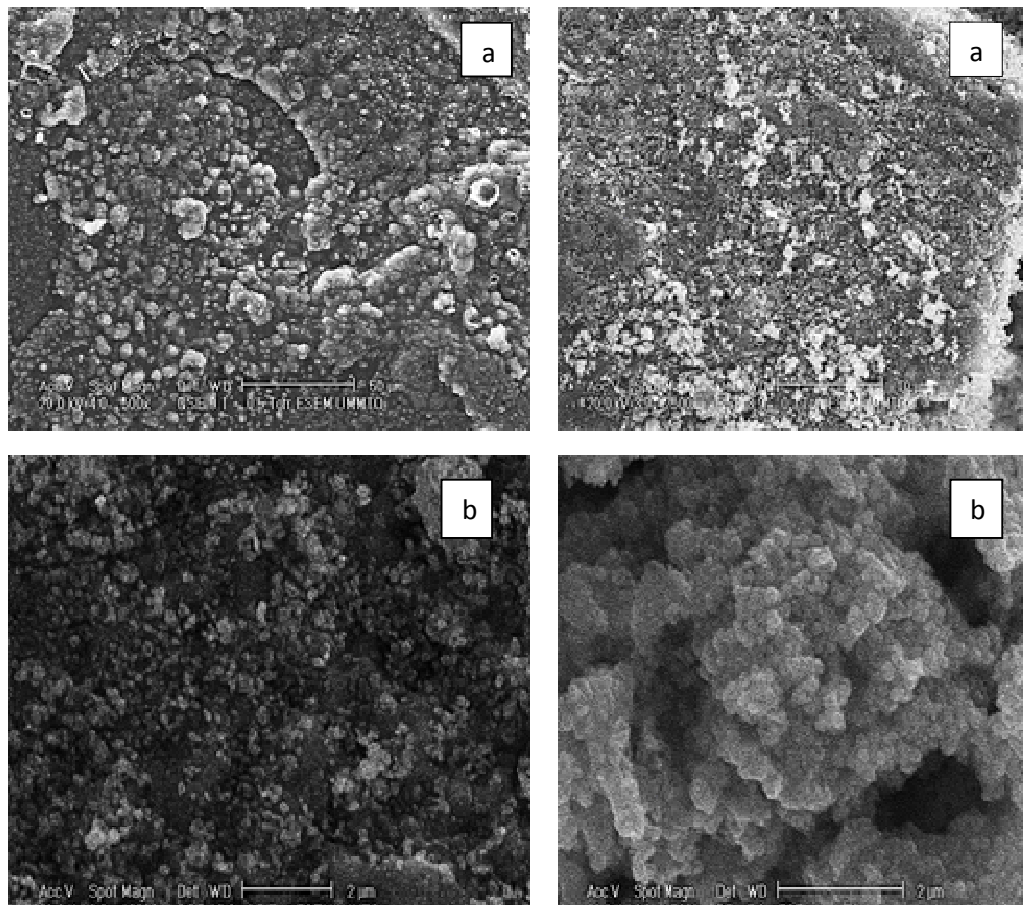


Figure III.10 Image MEB du film de Ppy sur le CV



**Figure III.11** Images MEB d'électrode composites :

(a): CV/Ppy/Ppy(Cu<sub>2</sub>O), (b): CV/Ppy/Ppy(Cu<sub>2</sub>O)/Ppy.

Les figures III.10 et III.11 illustrent les images du film de polypyrrole avec et sans incorporation d'oxyde. Les dépôts réalisés sont marqués par une évolution de la morphologie de la surface avec l'épaisseur de dépôt. Les différents films sont repartis uniformément sur l'ensemble de la surface. Le film de polypyrrole (figure III.10) est compact, dur, en forme de choux fleurs, alors que la figure III.11 montre une surface constituée avec une structure poreuse et globulaire. Ce changement morphologique montre la formation d'un copolymère Ppy/ox.

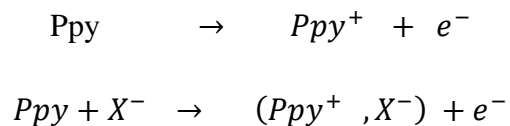
### III.3.3.5 Comportement électrochimique des électrodes composites

Le dopage et le dédopage du film de polymère a été étudié en analysant le comportement de ce film dans la solution électrolytique  $\text{NaClO}_4$   $0.1\text{mol.L}^{-1}$  ne contenant pas d'espèces électroactives.

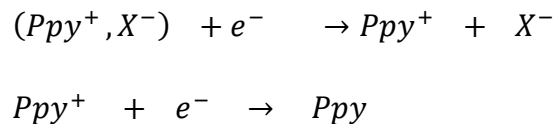
L'étude est réalisée par voltammétrie cyclique partant de  $-0.8$  jusqu'à  $+0.8\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  avec différentes vitesses de balayage (20, 50, 150, et 250 mV/s) en milieu acide (pH=2.1) et basique (pH=13).

L'étude peut être marquée par un processus d'oxydoréduction selon les réactions suivantes :

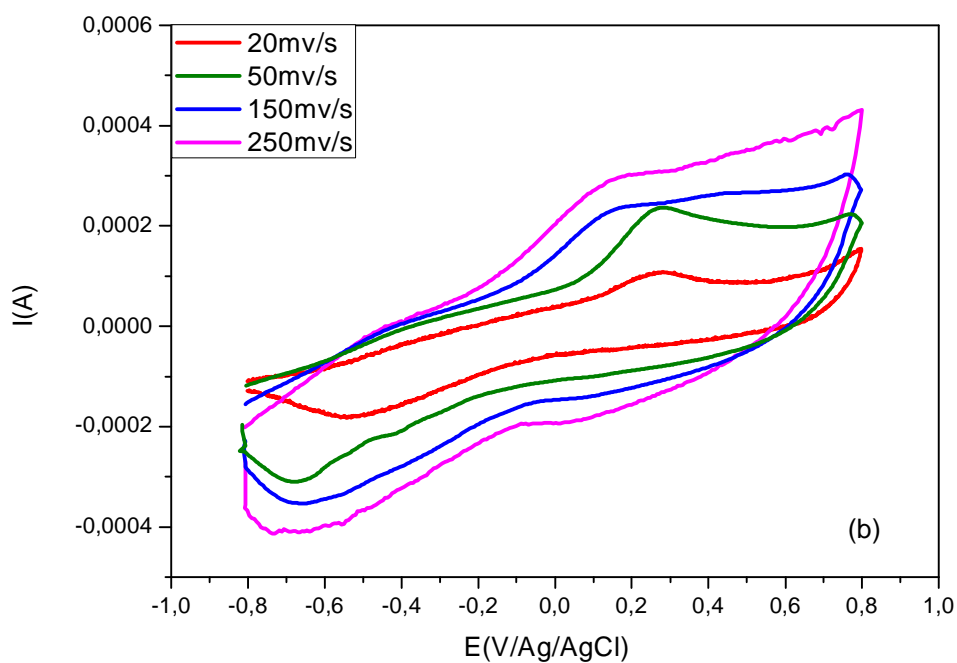
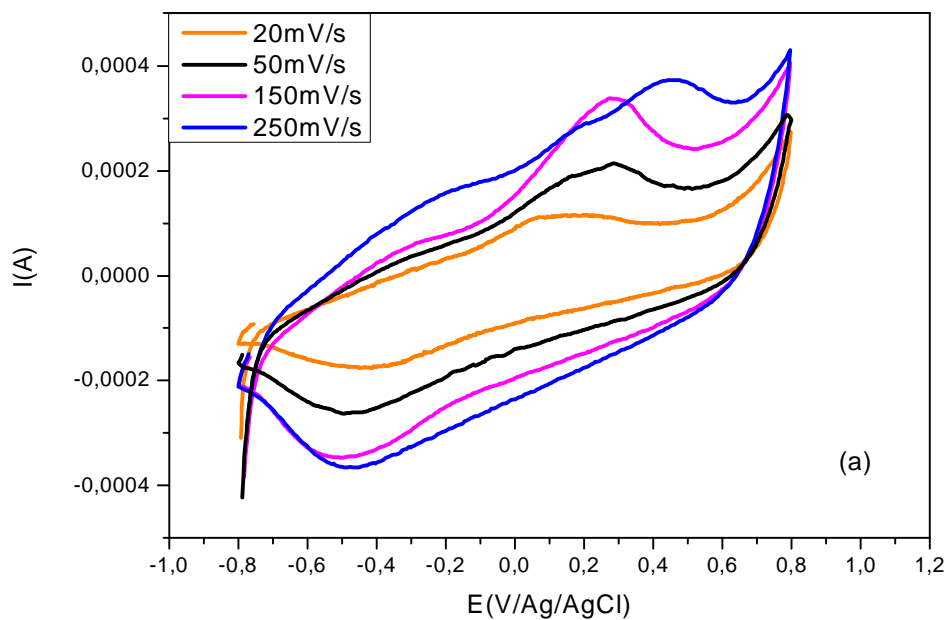
Processus d'oxydation:



Processus de réduction:



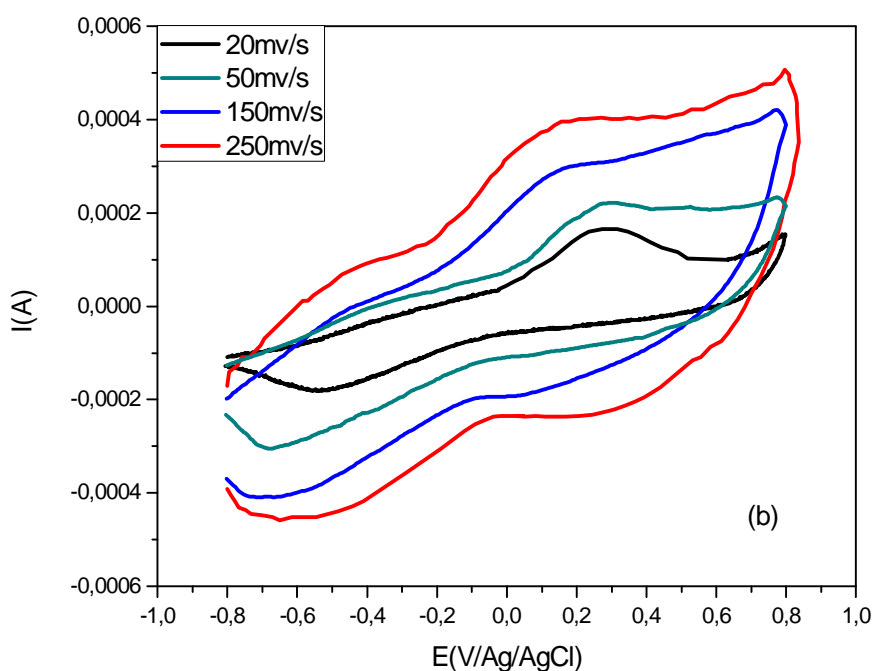
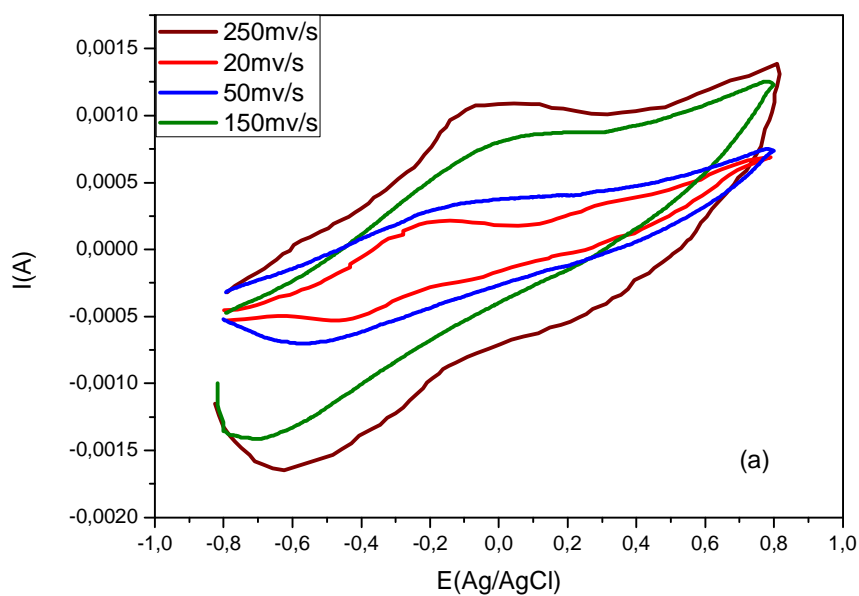
La figure III.12 illustre les voltamogrammes enregistrés.



**Figure III.12** Voltamogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode CV/Ppy

(a) pH=2.1 et (b) : pH= 13

Après l'étude du comportement électrochimique de la composite dans  $\text{NaClO}_4$ , nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage.



**Figure III.13** Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode composite CV/PPy/Ppy(OX)Ppy en solution aqueuse. (a) : pH= 13

(b): pH= 2.1

Les paramètres cinétiques des voltammogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage dans les deux milieux sont regroupés dans le tableau III.4

CV/Ppy						
pH	$v_b$ (mv/s)	$I_{pa}$ * $10^{-4}$ (A)	$I_{pc}$ * $10^{-4}$ (A)	$E_{pa}$ (V/Ag/AgCl)	$E_{pc}$ (V/Ag/AgCl)	$\Delta E$ (V/Ag/AgCl )
2.1	20	1.12	-1.74	0.256	-0.444	0.7
	50	2.12	-2.58	0.277	-0.443	0.72
	150	3.38	-3.45	0.273	-0.448	0.721
	250	3.69	-3.71	0.435	-0.491	0.925
13	20	1.06	-1.84	0.269	-0.546	0.815
	50	2.31	-3.09	0.269	-0.666	0.935
	150	2.37	-3.55	0.179	-0.659	0.838
	250	3.00	-4.04	0.175	-0.651	0.826
CV/Ppy/Ppy(Cu <sub>2</sub> O)/PPy						
2.1	20	1.63	-1.77	0.265	-0.519	0.784
	50	2.19	-2.97	0.265	-0.635	0.9
	150	3.01	-4.01	0.183	-0.624	0.807
	250	4.09	-4.58	0.198	-0.620	0.818
13	20	2.17	-5.40	-0.169	-0.441	0.272
	50	3.35	-6.88	-0.138	-0.589	0.451
	150	7.69	-14.08	-0.030	-0.682	0.652
	250	10.74	-16.44	-0.053	-0.631	0.578

**Tableau III.4** Caractéristiques des voltammogrammes des figures III.12 et III.13.

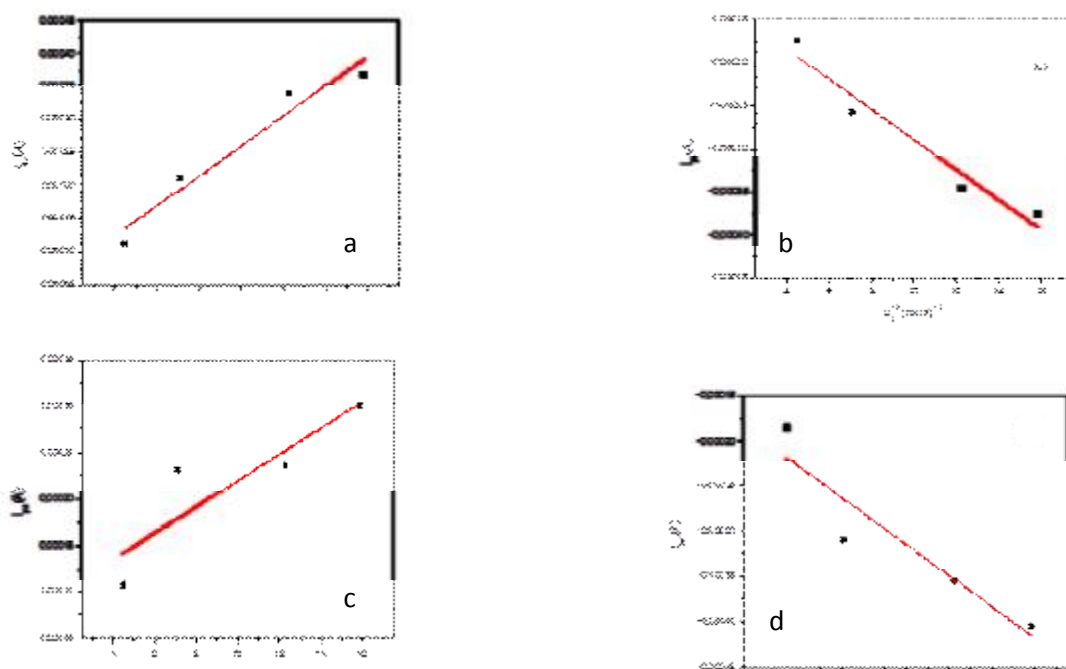
Les voltammogrammes des deux composites révèlent l'influence de la vitesse de balayage, à savoir, une augmentation de la vitesse de balayage s'accompagne d'une évolution remarquable de la position des pics anodique et cathodique d'où l'augmentation des courants. Ce qui traduit une accélération de la réaction de charge et de décharge des électrodes.

Les balayages successifs enregistrés dans l'intervalle (-0.8 +0.8 V/Ag/AgCl) ont donné les mêmes voltammogrammes avec le nombre de cycles, donc, les deux films obtenus sont des systèmes stables. En revanche, si on compare les  $\Delta E_p$  de ces deux films en milieu acide, on note que les  $\Delta E_p$  obtenus en présence de l'oxyde sont plus importants que ceux obtenus pour le film de Ppy. En milieu basique, le contraire a été enregistré :  $\Delta E_p$  de la composite sont inférieurs à ceux obtenus pour le film de Ppy. Autrement dit, la composite CV/Ppy/Ppy(Cu<sub>2</sub>O)/Ppy est stable en milieu acide du fait que les  $\Delta E_p$  CV/Ppy(ox)/Ppy >  $\Delta E_p$  CV/Ppy et moins stable en milieu basique  $\Delta E_p$  CV/Ppy(ox)/Ppy <  $\Delta E_p$  CV/Ppy .

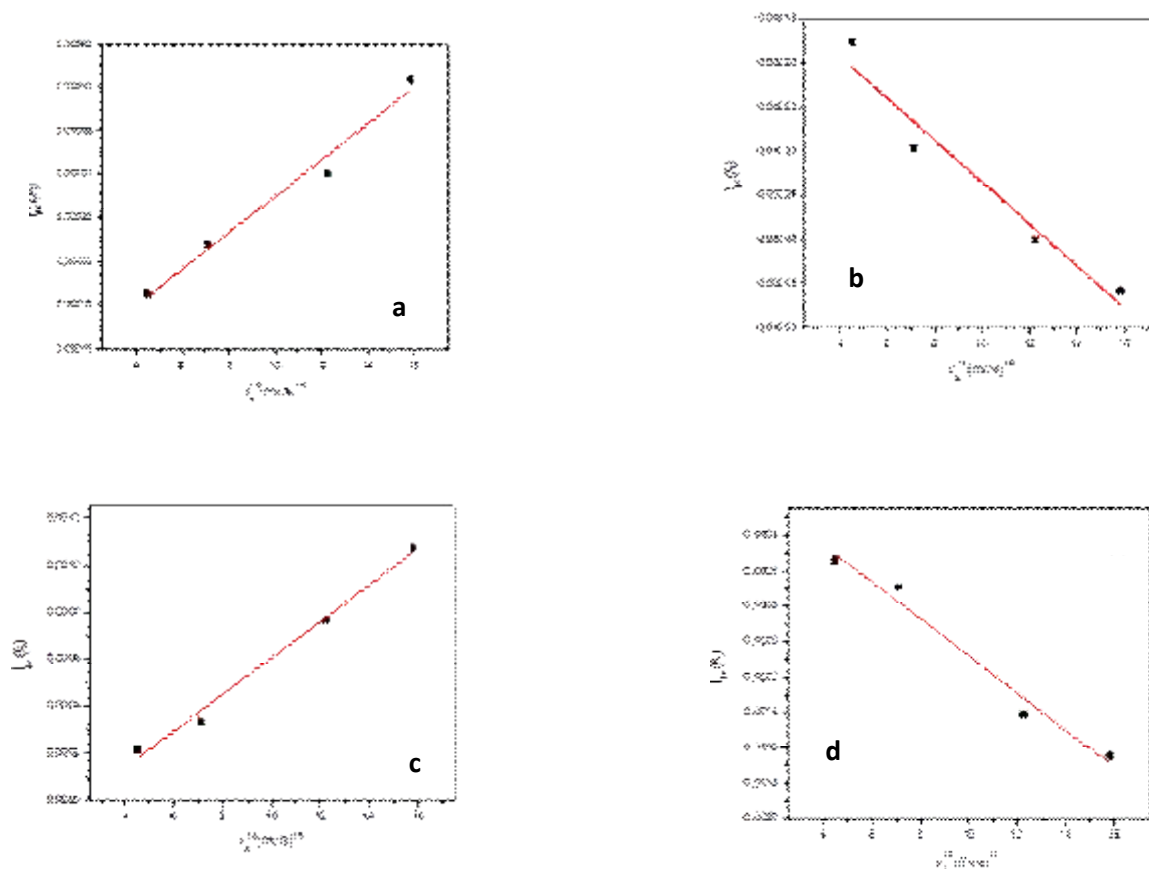
### III.3.3.6 Processus de transport à travers les films composites

Pour mettre en évidence la nature du processus électrochimique qui gouverne la cinétique de la réaction qui se produit à l'interface, nous avons étudié la variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les électrodes composites CV/Ppy et CV/Ppy/Ppy(Cu<sub>2</sub>O)/Ppy dans les deux milieux acide et basique.

#### CV/Ppy



**Figure III.14** Variation du courant du pic anodique (a), (c) et cathodique (b), (d) des voltammogrammes du CV/Ppy En fonction de la vitesse de balayage  $I_p = f(v_b^{1/2})$  : (a) et (b) pH = 2.1 , (c) et (d) pH=13

CV/Ppy/Ppy(Cu<sub>2</sub>O)/Ppy

**Figure III.15** Variation du courant du pic anodique (a), (c) et cathodique (b), (d) de l'électrode composite CV/Ppy/Ppy(ox)/Ppy en fonction de la vitesse de balayage

(a) et (b) : pH = 2.1, (c) et (d) : pH = 13

Les tracés de la fonction  $I_p$  montrent une variation linéaire, donc la cinétique de la réaction électrochimique pour les deux électrodes CV/Ppy et CV/Ppy(Cu<sub>2</sub>O)/Ppy est sous contrôle de la diffusion.

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé l'oxyde cuivreux sous forme de nanopoudres par sol gel. Les poudres élaborées ont été caractérisés par des méthodes physiques à savoir l'infrarouge, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Ces analyses montrent que les poudres d'oxyde préparées par sol gel présentent une structure cubique de taille nanométrique comprise entre 10 et 15 nm. Les poudres calcinées à 350°C pendant 4h présentent une quantité importante de ténorite CuO par rapport à celle calcinée à 300°C pendant 3h.

La taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température et la durée de calcination.

L'électrode composite est réalisée par dépôt couche par couche en mode potentiostatique sur le carbone vitreux. La composite obtenue est de forme CV/Ppy/Ppy(Cu<sub>2</sub>O)/Ppy. La surface des films est visualisée par microscopie électronique à balayage ; les images obtenues montrent des films répartis sur l'ensemble de la surface, le film de polypyrrole est compacte, dur, de forme de choux fleur. L'incorporation de l'oxyde dans la matrice de polypyrrole constitue une surface poreuse et globulaire.

L'étude de l'électrode composite, par voltammétrie cyclique, nous a permis d'observer l'influence des nanoparticules incorporées et le pH de l'électrolyte sur le comportement du matériau.

Les voltammogrammes enregistrés révèlent l'influence de la vitesse de balayage. On note qu'une augmentation de la vitesse de balayage s'accompagne d'une évolution remarquable de la position des pics anodique et cathodique, d'où l'augmentation des courants qui les caractérisent, autrement dit, une accélération de la réaction de charge et de décharge des électrodes.

Les films composites obtenus sont stables du fait que les balayages successifs enregistrés dans le même domaine de potentiel ne montrent pas d'évolution des voltammogrammes.

Les tracés de la fonction  $I_p = f\left(v_b^{\frac{1}{2}}\right)$  confirment que le processus de transfert de charge à travers le film composite est sous contrôle de la diffusion.

## **Références bibliographiques**

## References bibliographiques

- [1] Jones, R. D. Summerville, D. A. Basolo, F. Chemical Reviews 79, (1978) 139-179.
- [2] Kinoshita, K. Electrochemical Oxygen Technology. Wiley-Inter science: New York. (1992) p19-35.
- [3] Yeager, E. Electrochimica Acta,29, (1 1),( 1984) 1527-1537.
- [4] Zhang L, Zhang J, Wilkinson DP, Wang H. progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reaction. J power sources.156.2 (2006) 171-82.
- [5] G. korotcenkov. Metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice, material science and engineering, journal article B 1, 2007.
- [6] P.T Moseley BCT: solid states gas sensors. Book 1987.
- [7] J. Douch, A. Ait Addi, M. Hamdani, 23 (1998) ,PP.575-588.
- [8] Makhtar Guene, Mamadou Gueye, Mor Cissé et Modou Fall, Université Cheikh Anta Diop, P 5085, Dakar, Sénégal.
- [9] R. N. Briskman, sol. Energie Mater. Sol.Cell 27 (1992)361.
- [10] L. C. Olcenf. W. Addis, W. Miller, Sol.Cells T (1982)247.
- [11] Ping He, Xinghai Shen, Hongcheng Gao, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.J. of Colloid and Interf. Sci. 284 (2005) 510–515.
- [12] G. Larsen, S. Noriega. Appl, cat.A: Gen 278 (2004) 73.
- [13] M. Hera, Tera. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. anaka, J. N. Kondo, K. Domeu, chem. Commun (1998) 357.
- [14] P. E. De Jongh, D.Vanmarkelbergh J, J. K.elly. Chem. Commun (1999) 106.
- [15] M. Martinez - Clemente, T. Bretheau et J. Castaing. Système de glissement au cours de la déformation plastique de Cu<sub>2</sub>O. Tome 37, page 895.

- [16] A. lenestour, thèse doctorat « corrélation structure- propriétés d'adsorption UV-vis-IR associer aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et Wurtzite » avril 2006.
- [17] D. Dadoo « Production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre», Thèse de doctorat, Université de Trento-Italie, (2010) .
- [18] Y. R. Uhm , J. H. Park, W. W. Kim, M. K. Lee C.K. Rhee. Material science and engineering A 449 – 451 (2007) 817- 820.
- [19] Yakui Bai ,Tengfei Yang, Qing Gu, Guoan Cheng, Ruiting Zheng. powder technology 227(2012) 35-42.
- [20] D. S. C. Halin, I. A. Talib, , M. A. A. Hamid, A. R. Daud, Solid State Science and Technology, Vol. 16, No 1 (2008) 232-237.
- [21] O. Akhavan, H. Tohidi, A.Z. Moshfegh Thin Solid Films 517 (2009) 6700–6706, Tehran, Iran.
- [22] P. He, X. Shen, H. Gao. journal of colloid and interface science 284(2005) 510-515.
- [23] A. L. Daltin, A. A, J. P. Chopart. Journal of cristal growth. 282(2005) 414-420.
- [24] X. Liu, B. Geng, Q. Du, J. Ma. Material science and engineering A. 448(2007) 7-14.
- [25] Niklas Mårtensson. Optical Properties of Silica-Copper Oxide Thin Films Prepared by Spin Coating . Linkoping University 2013.
- [26] Liang Chenghua, thèse doctorat université du Litoral côte d'opale. France 2010.
- [27] C.K. Chiang, C.R. Fincher ,Jr, Y. park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, lan G. Mac Diarmid. Phys. Rev.lett.39, 1098-1101 (1977).
- [28] K. K. Kanazawa. A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. K wak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, J. Chem. Soc chem. Comm, (1979) 854.
- [29] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, J. chem.comm, (1979) 635.
- [30] A. F. Diaz, chem. Scripta,17(1981)142.
- [31] G. Tourillon, F. Garnier, J. Electronal chem, 135 (1982) 173.

- [32] A. F. Diaz, J. A. Logan. *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 111.
- [33] E. M. Genies, C. Tsintavis, A. A. syed, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 181.
- [34] Renaud Payerne, *Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes Modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs*, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (2004).
- [35] Fulin Zuo, Marie Angelopoulos, Alan G. Mac Diarmid, Arthur J. Epstein, *Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system* *Phys. Rev. B* 36, 3475–3478 (1987).
- [36] N.F. Mott, E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon, Oxford, Londres (1971).
- [37] Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional metallic states* *Phys. Rev. B* 45, 4190–4202 (1992).
- [38] A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6025–6037.
- [39] C. Jérôme, D. E. Labaye, R. Jérôme, "Electrochemical formation of polypyrrole Nanowires *Synthetic Metals* 142 (2004) 207–216.
- [40] Diaz, A. F. et Lacroix, J. C. *New J Chem*, 12 (1988) 171-180.
- [41] Nguyen THI Le Hien, thèse doctorat, université de Paris 2002.
- [42] Shirakawa, H. Louis, E.J. Mac Diarmid, A. G. Chiang, C. K. Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977,(16),578.
- [43] Kim, C.Y, Lee, J.Y, Kim, D. Y, Patent 5,795,953.1998.
- [44] Jimmy Bouchard. *Nouveaux dérivés de polyfluorène: synthèse et propriétés électriques*. Thèse doctorat de l'université Laval 2000. P.5.
- [45] H .Nguyen Cong, K. El Abbassi, P. Chartier, *J. Electrochem. Soc.* 149(5) (2002)A525.

- [46] Powder diffraction techniques. Pannetier J. Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer-Verlag 207 (1994)
- [47] Powder diffraction techniques. Pannetier J. Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer- Verlag 207 (1994)
- [48] Theories et technique de la radiocristallographie. Guinier A. Editions Dunod, Paris (1956)
- [49] Sekli-Belaidi Fadhila, thèse doctorat Université Toulouse III - Paul Sabatie 2011
- [50] R. Roy, Mat. Res. Symp. Proc. , 286, (1993), 241-250
- [51] H. Nguyen Cong, K. El Abbassi, J. L. Gautier, P. Chartier. Electrochemica Acta 50 (2005)1369-1376.
- [52] H. Nguyen Cong V. de la garza guadarrama, J.L.Gautier, P chartier, Electrochem. Acta 48 (2003) 2389-2395.