

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI - OUZOU



FACULTE DES : SCIENCES
DEPARTEMENT DE : CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Option : Electrochimie appliquée à l'environnement

Mémoire de Magister

Présenté par :

M^{lle} : IDIRI Naima

Thème

Elaboration d'électrodes modifiées à base des nanoparticules $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ dans une matrice de polypyrrole. Application en électrochimie.

Devant le jury

Mme. BENBRAHIM Nassima	Professeur	UMMTO	Présidente
Mr. KADRI Abdelaziz	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr. KHELIFA Abdellah	Professeur	U.S.D. Blida	Examineur
Mr. CHAOUCHI Ahcene	Maître de conférences (A)	UMMTO	Examineur
Mr. ZAID Bachir	Maître de recherche (A)	C.R.N.D	Examineur

Soutenu le 07 /06 /2011

Remerciements

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisées au sein de Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur **Kadri Abdelaziz**, professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour la qualité de son encadrement, pour m'avoir guidé et encouragé dans ce travail de recherche, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il m'a apporté, pour la patience, son soutien constant et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ces mois. Grâce à vous j'ai beaucoup appris.

Je tiens à assurer de ma profonde gratitude Madame **BENBRAHIM Nassima**, pour la gentillesse dont elle a toujours fait preuve à mon égard et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail, qui se sont déplacés pour cette soutenance et qui ont passé beaucoup de temps à lire le manuscrit et évaluer ce travail :

J'adresse mes chaleureux et vifs remerciements à Monsieur **KHELIFA Abdellah**, Professeur à l'Université U.S.D. Blida, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité d'Examineur.

Remerciements

Je tiens à exprimer mes très sincères remerciements à Monsieur **CHAOUCHI Ahcene** Maître de conférence classe A, à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (UMMTO), qui m'a fait profiter de son expérience et ces compétences dans la synthèse des nanopoudres par la méthode Sol-Gel, et de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité d'Examineur.

Monsieur **ZAID Bachir**, Maître de recherche au Centre Nucléaire de Recherche de Draria (CRND), d'avoir accepté de faire partie du jury et à qui j'adresse mes plus vifs remerciements.

J'exprime ma grande gratitude à Madame MEZEGHRANE Lamia, Maître de Conférence à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (UMMTO), pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses compétences que j'ai pu apprécier aux cours des nombreuses discussions, et qui a eu toujours pris le temps de répondre à mes questions.

Pour leur compétence et leur grande gentillesse, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont donné accès aux techniques d'analyse : Monsieur BOUTERFAIA, Monsieur SAIDI et Monsieur HADJI, Docteurs au centre nucléaire de recherche de Draria, Alger (ATD, ATG, BET « surface spécifique »), Monsieur YAFSAH Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (DRX), Monsieur AMIROUCHE à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (MEB), Je remercie Monsieur SOUAMI, et plus particulièrement Monsieur GUITTOUM Abderrahim, Maître de recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), qui a réalisé pour moi de nombreuses analyses MEB et de diffraction des rayons X des poudres d'oxyde ,

Remerciements

pour ces conseils avisés et nos nombreuses discussions autour d'un spectre des rayons X.

Je voudrais exprimer toute mon amitié à tous les membres du laboratoire plus particulièrement BENFEDDA Baya, BENMOUHOUBE Chabha, BOUGHRARA Dalila et AIMEUR Nacera, pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, leur collaboration, leur soutien, l'esprit d'équipe et la joie de vivre qu'ils font rayonner autour d'eux.

Enfin, j'aurais une pensée toute particulière pour ma famille, à *mes parents*, mes frères *Ferhat* et *Yidir*, mes sœurs *Fatima*, *Yamina*, *Chafiaa* et *Nora*, *mes nièces*, *mes neveux* et *mes amis*, pour leur soutien et les encouragements qu'ils m'ont apportés. Qu'ils en soient ici très chaleureusement remerciés.

Liste des symboles.....	1
Liste des figures.....	3
Liste des tableaux.....	6
Introduction générale	8
Chapitre I <i>Revue Bibliographique</i>	
I.1 La réduction de l'oxygène généralités	11
I.1.1 Structure électronique de l'oxygène	11
I.1.2 Aspects thermodynamique et cinétique	11
➤ Réduction directe à 4 électrons	12
➤ Réduction à 2 électrons	12
I. 2 Oxydes de structure spinelle	13
I. 2. 1 Introduction.....	13
I. 2. 2 Structure spinelle.....	14
I. 2.2.1 Distribution cationique.....	15
➤ Spinelles directs et inverses.....	15
➤ Intermédiaire.....	15
I. 2. 2.2 Distribution cationique dans $Ni_xCo_{3-x}O_4$	16
a) Co_3O_4	16
b) $NiCo_2O_4$	16
c) $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$	16
I. 2. 3. Applications	17
I. 2. 4 Les cobaltites de nickel: $Ni_xCo_{3-x}O_4$	18
I. 3. Méthodes de préparation de $Ni_xCo_{3-x}O_4$	18
I. 3.1 Méthode sol gel	19
➤ Voie inorganique ou colloïdale	19
➤ Voie métallo-organique ou polymérique.....	20
➤ Principe.....	20
Les avantages et les inconvénients du procédé sol gel.....	21
Historique des travaux concernant la préparation de $Ni_xCo_{3-x}O_4$ par sol gel	22

I. 3.2. Décomposition thermique	23
➤ Principe.....	23
I. 3.3 Coprécipitation d'hydroxydes métalliques	24
➤ Principe.....	24
I. 3. 4 Nébulisation réactive	24
➤ Principe	24
I. 4. Méthode de préparation adoptée dans ce travail.....	25
I. 5 Les polymères conducteurs	26
I. 5.1 Les polymères conducteurs électroniques.....	29
I. 5.2 Le polypyrrole.....	33
I. 5.2. 1 Historique.....	33
I. 5.2. 2 Les propriétés physiques du monomère pyrrole	33
I. 5.2. 3 Méthodes de synthèse.....	34
➤ Synthèse chimique	34
➤ Synthèse électrochimique.....	35
I. 5.2. 4 Mécanisme de polymérisation électrochimique du polypyrrole	36
I. 5.2. 5 Mécanismes de conductivité électronique	37
I. 5.2. 6 Principe du dopage	39
I. 5.2. 7 Elaboration électrochimique du polypyrrole	42
I. 5.2. 8 Morphologie	43
I. 5.2. 9 Matériaux composites à base de polypyrrole	43

Chapitre II *Techniques de caractérisation*

II. 1 Techniques de caractérisation physique	46
II. 1. 1 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	46
II. 1. 2 Analyse thermique	46
II. 1. 3 Diffraction de rayons X.....	48
II. 1. 4 Technique BET.....	50

II. 1. 5 Microscopie électronique à balayage	50
II. 2 Techniques de caractérisation électrochimique	51
II. 2.1 La voltammétrie cyclique	51
II. 2.2 La Chronopotentiométrie	54
II.2. 3 Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique	55
II.2. 3. 1 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	56
➤ Représentation de Nyquist.....	57
➤ Représentation de Bode.....	57
II.2. 3. 2 Processus électrochimiques et éléments de circuit électrique équivalent	58
• Résistance de la solution	58
• La capacité de double couche.....	59
• Impédance de Warburg.....	60
• Élément de phase constante.....	61
 Chapitre III .Elaboration et caractérisation des électrodes composites	
III. 1 Etude expérimentale	63
III. 1. 1 Elaboration des poudres d'oxyde mixte de structure $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$	63
Méthode 1 : L'agent complexant est l'acide oxalique	63
Méthode 2 : l'agent complexant est l'acide citrique.....	64
III. 2 Résultats et discussion.....	65
III. 2. 1 L'analyse Infra-Rouge par Transmission IR.....	65
III. 2. 2 Analyses thermogravimétrique (ATG) et analyse différentielle ATD.....	67
III. 2. 3 Diffraction aux rayons X	69
III. 2. 4 Technique B.E.T.	72
III. 2. 5 Microscopie électronique à balayage	73
III. 2. 6 Analyse élémentaire (EDS)	74
 III. 3 Elaboration d'électrodes composites de structure CV/Ppy/Ppy($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$)/Ppy.75	

III. 3. 1 Morphologie des électrodes.....	76
III. 3. 2 Microanalyse élémentaire EDS.....	78
III .3. 2. 4 Surface spécifiques des poudres	73
III. 3. 2. 5 Microscope électronique a balayage	74
III. 3. 2. 6 Analyse élémentaire (EDS)	75
II. 4 Elaboration d'électrodes composites de structure	
CV/Ppy/Ppy(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/Ppy	76
II. 4. 1 Morphologie des électrodes	77
II. 4. 2 Micro-Analyse élémentaire EDS	79
Conclusion	80

Chapitre IV Caractérisation électrochimique des électrodes composites de structure CV/Ppy/Ppy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/Ppy

IV. 1 Caractérisation par voltammétrie cyclique	82
IV. 1. 1 Domaine de balayage de potentiel	82
IV. 1. 2 L'électrodéposition	83
IV. 1.3 Influence des particules d'oxydes sur le transfert de charge dans les électrodes composites	84
IV. 1.4 Stabilité électrochimique des électrodes composites.....	88
IV. 1.5 Influence de la vitesse de balayage	93
IV. 1.6 Processus de transport à travers le film d'électrode	95
IV. 2 Propriétés électrocatalytique des électrodes composites vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène	96
IV. 3 Caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	98
1- Etude dans un électrolyte à pH = 12.....	98
1-Modélisation par un circuit électrique équivalent	100
➤ Quelques modèles des circuits électriques équivalents rapportés dans la littérature.....	100
2-Modèle cinétique pour l'électrode modifiée CV/Ppy/Ppy(Ni _{0.3} Co _{2.7} O ₄)/Ppy.....	101

Tables des Matières

➤ L'évolution des paramètres à hautes fréquences (R_s , R_{tc} , Q_{dc} , n_1)	102
➤ L'évolution des paramètres à hautes fréquences (R_f , Q_f , n_2 , W)	103
Conclusion générale	105

Liste des symboles

E^0 (Volt)	Potentiel d'équilibre
T (°K) ou (°C)	Température
γ	Le taux de dopage de polypyrrole
E_g (eV)	L'énergie de gap
a_0 (nm)	Le paramètre de maille
λ (Å ou nm)	Longueur d'onde
d (Å)	La distance réticulaire
d_{DRX} (nm)	Taille des cristallites du pic considéré
$\Delta(2\theta)_{inst}$	Correction instrumentale dans l'approximation de profil lorentzien
$\Delta(2\theta)_{exp}$	Largeur à mi-hauteur des réflexions de l'échantillon
$\Delta(2\theta)_s$	Largeur à mi-hauteur des réflexions d'un standard (pour l'échantillon qui est bien cristallisé)
θ (rad)	Angle de Bragg
S_p (m ² /g)	surface spécifique
d_p (nm)	Diamètre de la particule calculé par la méthode BET
ρ_{ox} (g/cm ³)	Masse volumique de l'échantillon
E (Volt)	Potentiel de l'électrode indicatrice
E_i (Volt)	Potentiel initial appliqué à l'électrode
v_b (mV/s)	Vitesse de balayage
t (s)	Temps
I_{pa} , I_{pc} (A)	Courants de pic anodique et cathodique
E_{pa} , E_{pc} (Volt)	Potentiels de pic anodique et cathodique
$E_{pa1/2}$, $E_{pc1/2}$	Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques
ΔE (V)	Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}
I (A/cm ²)	
Q (C.cm ⁻²)	La charge calculée sous le pic
e (cm)	L'épaisseur du film de polymère déposé à la surface de l'électrode
n	Le nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique
S (cm ²)	Surface géométrique d'électrode
F (C)	Nombre de Faraday
ω (Hz)	Pulsation
ϕ (rad)	Déphasage
f (Hz)	La fréquence

$Z(\omega) (\Omega)$	L'impédance électrochimique
$Z_c (\Omega)$	Impédance de la double couche
$Z_t (\Omega)$	Impédance totale
$R_s (\Omega)$	Résistance de l'électrolyte
$I_c (A)$	Courant de déplacement
$C_d (F)$	Capacité de la double couche
$R (J.K^{-1}.mol^{-1})$	La constante molaire des gaz
α	Le coefficient de transfert
$\varepsilon (F/m)$	La permittivité diélectrique du vide
$A (cm^2)$	L'aire de la réaction
$e (cm \text{ ou } \mu m)$	l'épaisseur du diélectrique
$\overline{c_{ox}}$ et $\overline{c_{red}}$	Les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites
D_{red} et D_{ox}	Les coefficients de diffusion respectifs.
$R_d (\Omega)$	Résistance de Warburg
$\delta_n (\mu m)$	L'épaisseur de la couche de diffusion.
$D (cm^2/s)$	Coefficient de diffusion
Q	L'élément de phase constante
n	Coefficient de dispersion

Liste des figures

Chapitre I

- Figure.I 1 Position des atomes dans deux octants adjacents de la maille de paramètre a . Cercles noirs sites A; cercles blancs: sites B; cercles gris: anions (page. 14).
- Figure.I 2 Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel (page.21)
- Figure.I 3 Brève classification des polymères conducteurs (page. 27)
- Figure.I 4 Structure et conductivité des différents polymères conducteurs (page. 29)
- Figure.I 5 Liaisons alternées pour le polypyrrole : structure aromatique (à l'état fondamental) et quinoïdique (à l'état excité) (page.30)
- Figure.I 6 Processus d'oxydation et de réduction des polymères π - conjugués (page.32)
- Figure.I 7 Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique (page. 34)
- Figure.I 8 Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux : (a) isolants, $E_g > 2$ eV ; (b) semi-conducteur, $E_g \approx 1$ eV ; (c) conducteur, $E_g = 0$ eV (page. 37)
- Figure.I 9 Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole proposé par Diaz et *al* (page. 38)
- Figure.I 10 Représentation des diverses formes polaronique et bipolaronique des polymères conducteurs à l'aide de la théorie des bandes (page. 39)
- Figure.I 11 Schéma du polypyrrole à son état isolant (page. 40)
- Figure.I 12 Schéma de la formation de polaron dans les chaînes de PPy (page.40)
- Figure.I 13 Schéma de la formation de bipolarons dans les chaînes de PPy : (a) à faible niveau de dopage ; (b) à haut niveau de dopage (page. 41)
- Figure.I 14 Le processus de dopage et de dédopage du polypyrrole (page. 42)
- Figure.I 15 Image MEB d'un film de polypyrrole sous forme de choux fleurs (page. 43)

Chapitre II

- Figure II. 1 Principe de détermination de la grandeur des cristallites. Profil lorentzien de raie (page. 49)
- Figure II. 2 Voltammétrie linéaire (a) et voltammétrie cyclique (b) (page. 52)
- Figure II. 3 Allure générale de la courbe voltammétrie et ces grandeurs caractéristiques (page. 53)
- Figure II. 4 Courbe de voltammétrie cyclique pour une réaction rédox (page. 53)
- Figure II. 5 Chronoampérogramme de l'électrodéposition d'un film de polymère (page. 55)
- Figure II. 6 Principe d'une mesure d'impédance électrochimique (page.56)

Liste des figures

- Figure III. 7 a) Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique Schéma de Randles et b) Diagramme d'impédance schématique d'un polymère conducteur en situation bloquante (page. 58)

Chapitre III *Elaboration et caractérisation des électrodes composites*

- Figure III. 1 Organigramme de synthèses de nanopoudres de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ élaborée par la méthode 1 (page. 63)
- Figure III. 2 Organigramme de la synthèse de nanopoudres de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ élaborée par la méthode 2 (page. 64)
- Figure III. 3 Spectres d'analyse infrarouge effectués sur des poudres de gel séchées à différentes températures (page. 65)
- Figure III. 4 Spectre infrarouge d'une couche mince de NiCo_2O_4 (page. 66)
- Figure III. 5 Courbe ATG – DTG des poudres du gel de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$. a) préparée par la méthode 1 et b) préparée par méthode 2 (page. 67)
- Figure III. 6 Diffractomètre des oxydes $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$: a) élaborés par la méthode 1. b) élaborés par la méthode 2 (page. 69)
- Figure III. 7 Images MEB des oxydes spinelles $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ préparés par la voie sol gel calcinés 2heures à 350°C . a, a') méthode-1 et b,b') élaboré par méthode-2 (page.73)
- Figure III. 8 Spectre d'analyse par microsonde (page. 73)
- Figure III. 9 Micrographie de l'électrode composite : a,b) CV/PPy de différents épaisseur (400 et 600 fois), c,e) CV/PPy/PPy(Ox) (500 et 20000 fois) et d) CV/PPy/PPy(Ox)/PPy (50 000 fois) (page. 76)
- Figure III. 10 Spectre d'analyse par microsonde de l'électrode: CV/PPy/PPy($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$) a) analyse sur matrice, b) analyse pointée (page. 77)

Chapitre IV *Caractérisation électrochimique des électrodes composites de structure*

CV/PPy/PPy/($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$)/PPy

- Figure IV. 1 Voltamogramme cyclique de la solution KCl 0.8M sur le carbone graphite, $v_b = 50 \text{ mV/sec}$ (page. 81)
- Figure IV. 2 Chronoampérogramme de l'électrodéposition du polypyrrole sur CV à $i = 15 \text{ mA/cm}^2$ (page. 83)

Liste des figures

- Figure IV. 3 Voltampérogrammes cycliques de la polymérisation du film Ppy sur CV obtenus en solution aqueuse à $v_b = 50 \text{ mV/s}$. a) solution à pH= 2.8 et b) solution à pH= 12 (page. 84)
- Figure IV. 4 Voltamogrammes cycliques des électrodes enregistrés en milieu acide (pH = 2.8) a : CV/PPy ; b : CV/PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PP (page. 87)
- Figure IV. 5 Voltamogrammes cycliques des électrodes enregistrés en milieu basique (pH= 12). a : CV/PPy ; b : CV/PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PP (page. 88)
- Figure IV. 6 Les voltampérogrammes de film de l'électrode CV/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy, (a) pH 2.8 et (b) pH 12, $v_b = 50 \text{ mV/s}$ (page. 90)
- Figure IV. 7 Voltamogrammes cycliques CV/PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy à différentes vitesses de balayage. a) pH = 2.8 ; b) pH = 12 (page. 92)
- Figure IV. 8 Variations du courant du pic anodique (a) et cathodique (b) en fonction de la vitesse de balayage. $I_p = f(v_b^{1/2})$ à pH = 2.8 (page. 93)
- Figure IV. 9 Variations du courant du pic anodique (a) et cathodique (b) en fonction de la vitesse de balayage. $I_p = f(v_b^{1/2})$ à pH = 12 (page. 93)
- Figure IV. 10 Caractéristiques courant-tension stationnaire ($i = f(E)$) enregistrées dans la solution 0.8M KCl solution pH= 2.8 sous atmosphères d'O₂ et d'N₂ sur GC/PPy/PPy(Ox)/PPy Ox= Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄ . a : pH = 2.8, b à pH = 12 (page. 95)
- Figure IV. 11 Diagrammes d'impédance dans les plans de Nyquist (gauche) et Bode (droite) enregistrés sur une électrode modifiée CV/PPy(ox) d'épaisseur 8,6 μm à différents potentiels de polarisation dans une solution 0.8 mol.L⁻¹ KCl (pH = 12) sous atmosphère de N₂ à 25°C. (page. 98)
- Figure IV. 12 Courbes d'impédance montrent la superposition de tous les diagrammes en représentation de Niquist de la figure IV. 11. (page. 99)
- Figure IV. 13 Schéma du circuit équivalent du système PPy/PPy(Ox)/PPy dans une solution 0.8mol.L⁻¹ KCl (pH = 12) désaérée (page. 101)
- Figure IV. 14 Valeurs des résistances de transfert de charge en fonction des potentiels de polarisation tracé à partir du tableau IV.4 (page. 103)
- Figure IV. 15 Valeurs des résistances du film PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy en fonction des potentiels de polarisation tracé à partir du tableau IV.4 (page. 103)

Liste des tableaux

Chapitre I *Revue Bibliographique*

- Tableau I. 1 Distributions cationiques proposées dans la littérature pour le spinelle NiCo_2O_4 (page. 17)
- Tableau I. 2 Conductivité électrique de quelques matériaux (page. 26)
- Tableau I. 3 Oxydants chimiques utilisés pour la polymérisation chimique du pyrrole (page. 35)

Chapitre III *Elaboration et caractérisation des électrodes composites*

- Tableau III.1 Paramètres cristallographiques calculés sur les oxydes élaborés par voie sol gel (page. 71)
- Tableau III.2 Taille des particules calculée par la méthode de Scherrer (page. 72)
- Tableau III.3 Surface spécifique mesurées par la méthode de la B.E.T et taille des particules mesurée par la méthode de Scherrer et BET (page. 74)
- Tableau III.4 Analyse élémentaire des oxydes en poudres de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ obtenus par voie sol gel (page. 76)

Chapitre IV *Caractérisation électrochimique des électrodes composites de structure*

CV/PPy/PPy/($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$)/PPy

- Tableau IV. 1 Caractéristiques des Voltamogrammes de la figure IV. 1 (page. 88)
- Tableau IV. 2 Caractéristiques des voltamogrammes des figures IV. 4 et IV. 5 (page. 91)
- Tableau IV. 3 Caractéristiques des voltamogrammes de la figure IV. 6 (page. 93)
- Tableau IV. 4 Les valeurs des paramètres du circuit équivalent de l'électrode CV/PPy/PPy(Ox)/PPy dans un électrolyte 0.8M de Cl^- à pH 12 sous atmosphère d'azote à 25 °C. (page. 104)

Introduction générale

La réaction de réduction de l'oxygène attire une considérable attention due à ses nombreuses applications notamment dans le domaine de l'environnement, ces applications exigent des matériaux d'électrodes possédant simultanément de grande activité catalytique, une bonne conductivité électrique, une meilleure stabilité et surtout une grande surface spécifique, et les électrodes composites à trois dimensions réalisent bien ces critères.

Les matériaux composites sont constitués d'une dispersion homogène et non aléatoire de nanoparticules actives au sein d'une matrice de polymère. L'avantage majeur des matériaux composites est basé sur l'augmentation de la surface spécifique active et son habilité à former un bon contact électrique entre les polymères composites et les nanoparticules incorporées.

Plusieurs polymères ont été utilisés pour la fabrication des électrodes composites, du fait de la très grande surface spécifique qui leur est associée, exemples, le thiophène, l'aniline, polyaniline, le polypyrrole, etc... et ce dernier présente indéniablement de nombreux avantages pour une application industrielle et en catalyse : non-toxicité, potentiel d'oxydation peu élevé 0.7 V, électropolymérisation réalisable en milieu aqueux avec une très bonne solubilité du monomère dans l'eau (0,8 M) et la possibilité d'utilisation d'une large gamme de pH.

Concernant les espèces électrocatalytiques incorporées dans la matrice du polymère les plus utilisés sont les métaux nobles (Pd, Rh, Pt, Ru par exemple) dont le coût élevé est évidemment le premier inconvénient d'utilisation, cependant, des recherches concernant l'utilisation des oxydes à valence mixtes des métaux de transition comme matériaux alternatifs pour l'élaboration des électrodes composites ont suscité un intérêt croissant durant cette dernière décennie.

L'élaboration de ces entités nanométriques présente un intérêt majeur. En effet, tendre vers des tailles nanométriques (<100 nm) permet non seulement une très importante amélioration des performances mais également de conférer de nouvelles propriétés aux matériaux. Dans ce contexte les méthodes chimiques de synthèse et plus particulièrement celles de type sol – gel sont très attrayantes car elles sont connues pour permettre de synthétiser, à basse température, aussi bien des poudres nanométriques que des matériaux à microstructure fine. Elles assurent de surcroît une grande pureté chimique.

Dans ce contexte nous nous sommes intéressés à l'élaboration et caractérisation de nouvelles électrodes composites réalisées par incorporation directe des nanoparticules d'oxydes à valence mixtes de type spinelle ($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$) dans une matrice de polypyrrole. Le but ultime

étant la conception de nouveaux systèmes électrochimique basés sur des électrodes composites pour une utilisation éventuelle dans les traitements des eaux usées par l'oxydation indirecte de composés organiques toxiques, par l'ion peroxyde issu de la réaction de réduction de l'oxygène.

Notre mémoire est structuré en quatre chapitres, le **chapitre I** de ce mémoire est consacré à un bilan bibliographique dans lequel sont présentées les informations qui ont servi de base lors de ce travail. Nous aborderons en premier, la réaction de réduction de l'oxygène mais d'une manière très brève, nous présenterons les oxydes mixtes des métaux de transition plus particulièrement, la cobaltite de nickel et les différentes méthodes chimiques d'élaboration. Finalement, nous décrivons les électrodes modifiées à base de polypyrrole et les nanoparticules d'oxyde incorporées.

Le **chapitre II** est consacré aux rappels théoriques des méthodes de caractérisations, qu'elles soient physiques ou électrochimiques.

Le début de **chapitre III** est consacré aux modes de synthèse des poudres d'oxydes de cobalt et nickel de type spinelle, et leur caractérisation par différentes méthodes physiques à savoir : la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse différentielle, la diffraction de rayons X (DRX), la (B.E.T.). L'analyse de surface est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Dans la seconde partie, nous exposons l'élaboration de l'électrode composite qui est à base de polypyrrole et de fines particules d'oxyde, ainsi que la caractérisation du matériau.

Le **chapitre IV** est dédié à la caractérisation électrochimie et électrocatalytique des électrodes composites à base de polypyrrole et d'oxydes $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ vis-à-vis de réaction de réduction de l'oxygène. Nous présentons ensuite l'étude du processus de transfert dans le système CV/PPy/PPy($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$)/PPy par spectroscopie d'impédance électrochimique.

On termine par une conclusion générale dont laquelle sont exposés les principaux résultats de ce travail.

Revue Bibliographique

I.1 La réduction de l'oxygène généralités

La réaction de réduction de l'oxygène est d'une grande importance, en raison de ses applications potentielles, notamment dans les mécanismes de corrosion des aciers en milieu aéré comme dans le domaine de l'environnement telle que l'oxydation indirecte par H_2O_2 des composés organiques, la conversion de l'énergie électrochimique (cellules à combustibles et batteries alcalines). De ce fait la réaction de réduction de l'oxygène (rro) est considérée comme l'une des plus importantes réactions en électrocatalyse et de nombreux travaux de recherche ont été menés sur cette réaction [1].

I.1.1 Structure électronique de l'oxygène

La molécule de dioxygène est relativement stable. Les seize électrons qu'elle possède, à l'état fondamental, sont distribués dans les orbitales moléculaires dans la configuration suivante : $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p_z)^2 (\sigma_u 2p_x)^4 (\sigma_u 2p_y)^2$. La distribution orbitalaire de cette molécule fait apparaître six orbitales de valences avec deux électrons célibataires dans les orbitales antiliantes. Ces deux électrons étant de spins non appariés; la molécule est donc paramagnétique et dans un état triplet. L'état triplet de la molécule est responsable de la faible réactivité de l'oxygène moléculaire sur la majorité des substrats qui eux sont à l'état singulet. La molécule peut ainsi accepter 1, 2 voire 4 électrons dans ses orbitales antiliantes pour former respectivement l'ion superoxyde, l'ion peroxyde O_2^{2-} et l'espèce O^{2-} . Les liaisons oxygène-oxygène se trouvent alors affaiblies dans ces différentes espèces: 1,21 Å, 1,34 Å et 1,49 Å respectivement dans l'oxygène moléculaire, l'ion superoxyde et l'ion peroxyde. Par ailleurs, la liaison O-O est une liaison forte (enthalpie de formation = - 498,7 kJ mole⁻¹). Autrement dit, cette dernière est difficile à rompre ce qui explique les difficultés quant à la réduction de l'oxygène dans cette configuration.

I.1.2 Aspects thermodynamique et cinétique

La réduction de l'oxygène est une réaction thermodynamiquement favorable mais très lente voire de vitesse quasiment nulle sur certains substrats. L'oxygène peut être réduit selon deux voies différentes suivant la nature du matériau d'électrode [1].

Selon Yeager et al [2], le facteur déterminant le mécanisme de la réduction de l'oxygène selon l'un ou l'autre des processus électrochimiques serait la vitesse de désorption des peroxydes: la

réduction de l'oxygène se ferait préférentiellement selon un mécanisme à deux électrons sur un matériau permettant une vitesse de désorption élevée alors que le processus à quatre électrons prédominerait sur des surfaces où cette vitesse est faible. Selon ces deux chemins réactionnels, il a été possible de diviser les différents matériaux d'électrode en deux groupes [3].

Dans le premier groupe où la réaction prédominante est généralement la réaction de transfert à 4 électrons on trouvera le platine, le palladium, le ruthénium, l'argent, l'acier inoxydable [1], les oxydes métalliques (SnO_2 , TiO_2) [5], les oxydes à valences mixtes Co_3O_4 et $NiCoO_4$ et quelques macrocycles de métaux de transition, etc... Pour les matériaux classés dans le deuxième groupe on trouvera, le carbone vitreux [3], le graphite, l'or, quelques oxydes de métaux de transition tels que MnO_2 [6] et NiO .

La cinétique et le mécanisme de la réaction cathodique de l'oxygène dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux dont la nature du matériau d'électrode ainsi que l'électrolyte. Selon Yeager et *al.* [7], en milieu aqueux, la rro peut se produire selon deux chemins différents : la réduction directe avec échange de quatre électrons ou bien la réaction de réduction avec deux électrons.

➤ **Réduction directe à 4 électrons**

Milieu alcalin



- Milieu acide



➤ **Réduction à 2 électrons**

- Milieu alcalin



Suivie par la réduction du peroxyde selon :



- Milieu acide



Suivie de la réduction de l'eau oxygénée selon:



En outre, les espèces H_2O_2 et $2HO_2^-$ sont susceptibles de se dismuter selon:



I. 2 Oxydes de structure spinelle

I. 2. 1 Introduction

L'électrocatalyse de l'évolution et de la réduction de l'oxygène intervient de manière prépondérante dans plusieurs domaines notamment environnementaux [8].

Cependant, de nombreux travaux sont en cours afin d'améliorer l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène (rro) par le remplacement partiel du platine avec un métal moins onéreux tels que Fe, Co, Cr et Ni [9, 13]. Parmi les différents oxydes étudiés, ceux de type perovskite tels que, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ et les oxydes spinelles, $Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$ [14], $Cu_xMn_{3-x}O_4$ [15], $CoFe_2O_4$ [16] les cobaltites de cobalt et nickel sont décrits comme des catalyseurs très prometteurs pour l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène [17, 18].

De ce fait, nous avons sélectionné, dans le cadre de ce mémoire comme objet d'étude le spinelle $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ sous la forme de nanoparticules dispersées dans une matrice de polymère conducteur qu'est le polypyrrole. Les dimensions nanométriques confèrent aux nanomatériaux de nouvelles propriétés physiques différentes de celles que l'on peut trouver pour des matériaux de la même substance ne possédant pas de structure nanométrique. Ces nouvelles propriétés découlent de la grande proportion d'atomes en surface. Elles sont à l'origine des nombreuses

applications des nanomatériaux dans plusieurs secteurs: l'environnement, l'énergie, le textile, la chimie, le cosmétique, la santé, l'automobile, l'aéronautique, l'électronique, le verre et les articles en verre, les céramiques et matériaux de construction, le caoutchouc, les matières plastiques, la métallurgie, la défense, les peintures, les détergents, l'agroalimentaire, l'agronomie et la production de papier.

I. 2. 2 Structure spinelle

L'une des classes les plus importantes des oxydes de métaux de transition est celle ayant la structure spinelle [20, 21], cristallisant comme le spinelle minéral naturel qui porte ce nom (MgAl_2O_4). La formule générale des spinelles est AB_2O_4 , où les ions métalliques A sont, en général, des cations bivalents, et les ions métalliques B, des cations trivalents.

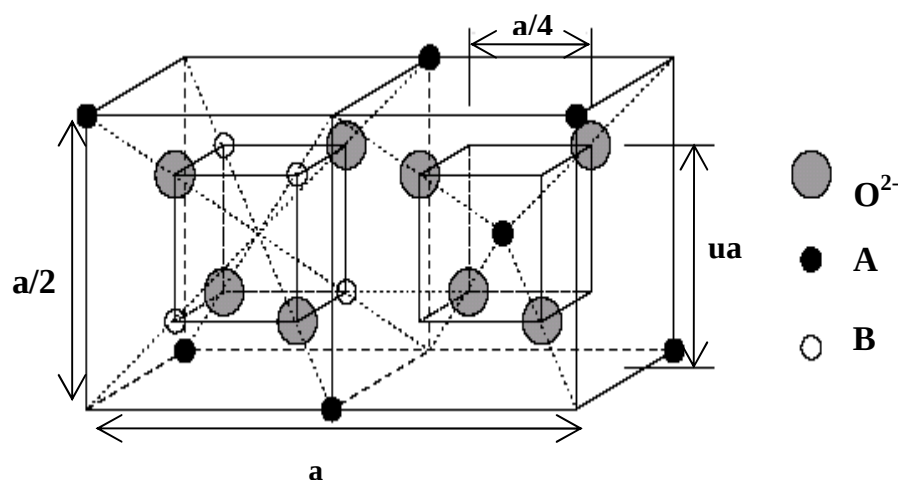


Figure I. 1 Position des atomes dans deux octants adjacents de la maille de paramètre a .

Cercles noirs: sites A; cercles blancs: sites B; cercles gris: anions.

La figure I. 1 présente le schéma de la structure spinelle idéale, constituée d'empilements compacts cubiques à faces centrées (cfc), conditionnés par le réseau des ions oxygène dans lequel, selon les sites occupés, tous les cations A se trouvent sur des sites tétraédriques et les cations B sur des sites octaédriques.

La maille spinelle peut être divisée en huit cubes d'arête $a/2$. Dans deux cubes ayant en commun une face ou un sommet, les positions ioniques sont différentes, mais elles sont identiques dans deux cubes ne partageant qu'une arête. Il est suffisant de représenter les positions ioniques dans deux cubes adjacents pour décrire la structure totale. Cet arrangement produit la formation de 64 sites tétraédriques, dont 8 sont occupés par les cations A, et 32 sites octaédriques dont 16 sont

occupés par les cations B. La figure indique la manière dont un ion oxygène est entouré par les ions métalliques voisins (en observant les arrangements compacts dans le réseau). Ces ions sont un ion A et trois ions B qui constituent avec l'ion oxygène une unité qui peut être considérée comme l'unité de base du réseau spinelle. Chaque ion A et B est entouré par quatre et six ions oxygène respectivement. La direction O-A est celle de l'une des diagonales du cube et la direction O-B coïncide avec ses arêtes.

Les paramètres de maille des spinelles déterminés expérimentalement sont, généralement, compris entre 8 et 8.11 Å.

I. 2.2.1 Distribution cationique

La distribution cationique, c'est-à-dire la répartition des cations entre les sites tétraédriques ou octaédriques, est une caractéristique très importante. Dans le cas d'une spinelle $M^{2+}(M^{3+})_2O_4$, où M représente l'ion métallique; cette répartition peut être:

➤ Spinelles directs et inverses [22] :

Les spinelles contenant des ions di- et trivalents sont classés par rapport au spinelle $MgAl_2O_4$ selon que le cation divalent occupe les sites A ou les sites B. Lorsque le cation divalent occupe les sites A (tétraédriques) $M^{3+}[M^{2+}M^{3+}]_2O_4$, le spinelle est dit de structure «directe», ou encore « normale ». Lorsque le cation divalent occupe les sites B (octaédriques) $M^{2+}[(M^{3+})_2]O_4$, le spinelle est dit «inverse».

➤ Intermédiaire :

Si on trouve des ions divalents placés partiellement dans des sites A et B: $M_{1-x}^{3+}M_{1-x}^{2+}[M_{1-x}^{2+}M_{1+x}^{3+}]O_4$. Nous trouverons, par exemple, que la cobaltite de cobalt possède une structure spinelle normale, tandis que la cobaltite de nickel présente une structure spinelle inverse.

En ce qui concerne les spinelles de distribution cationiques partiellement inverses, nous pouvons citer la ferrite de magnésium qui possède une structure 90% inverse, ou l'aluminate de nickel qui est inverse d'environ 70% [22]. Il faut noter que les facteurs qui déterminent si le spinelle est normal, inverse ou intermédiaire sont très complexes. Ils sont, en général, déterminés par un ensemble d'analyses par diffraction de rayons X, spectroscopie de photoélectrons de rayons X et des mesures des propriétés magnétiques.

I. 2. 2.2 Distribution cationique dans $Ni_xCo_{3-x}O_4$

Les études fondamentales sur la détermination, la répartition atomique et la détermination des états d'oxydation des cations dans le réseau des oxydes à valences mixtes des métaux de transition ont apporté une meilleure connaissance de leurs propriétés à l'état solide. A cet effet, différentes propositions sur la distribution de charge sont rapportées dans la littérature pour les oxydes spinelles $Ni_xCo_{3-x}O_4$ plus couramment pour ceux de compositions avec $x = 0$ et 1 (c'est-à-dire à Co_3O_4 et $NiCo_2O_4$). Pour les autres compositions de cette série, les études sur la distribution cationique sont rares.

a) Co_3O_4

Il communément admis dans la littérature [23, 24] que la répartition cationique dans Co_3O_4 est $Co^{2+} [Co^{III}; Co^{III}]O_2$. Cette formulation représente 1/8 de la maille spinelle. Les cations occupant les sites octaédriques sont placés entre crochets, et on indique l'état de valence des métaux en chiffres romains quand leurs ions sont dans un état de spin bas.

b) $NiCo_2O_4$

Plusieurs configurations ont été données pour $NiCo_2O_4$, la plus citée est $Co^{2+}(Ni^{III}, Co^{III})O_4$. On trouve aussi des distributions cationiques qui n'ont pas été encore suffisamment prouvées. Le tableau I. 1 présente les différentes distributions cationiques proposées dans la littérature.

c) $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$

Les distributions cationiques pour $Ni_xCo_{3-x}O_4$ de compositions x ($0 \leq x \leq 1$), n'ont été rapportées que récemment par Rios et al [31]. Ils proposent pour la cobaltite $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ une distribution cationique de la forme :

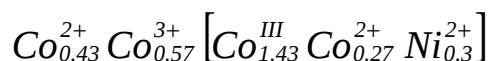


Tableau I. 1 Distributions cationiques proposées dans la littérature pour le spinelle $NiCo_2O_4$

Auteurs	Sites tétraédriques	Sites octaédriques
Knop et al [27]	Co^{3+}	$[Ni^{2+} Co^{III}]$
King et al [28]	$Co_{0.9}^{2+} Co_{0.1}^{3+}$	$[Ni_{0.9}^{2+} Ni_{0.1}^{3+} Co^{3+}]$
Lenglet et al [29]	$Co_{0.8}^{2+} Co_{0.2}^{3+}$	$[Ni_{0.2}^{2+} Ni_{0.8}^{3+} Co_{1}^{III}]$
Rios et al [30]	$Co_{0.59}^{2+} Co_{0.41}^{3+}$	$[Ni_{0.41}^{2+} Ni_{0.59}^{III} Co_{1}^{III}]$

I. 2. 3. Applications

Les applications des spinelles sont extrêmement variées et se retrouvent, par exemple, dans le domaine du magnétisme, l'électronique, de l'optique ou encore de la mécanique notamment dans l'industrie électrique grâce à leurs propriétés électriques et/ou magnétiques. Ils sont également l'un des pôles les plus attrayants de l'électrocatalyse dans le cadre de l'effort technologique consacré à la conversion de l'énergie. Cependant, pour certains, les applications continuent à être encore limitées. C'est le cas des oxydes spinelles $Cu_xMn_{x-3}O_4$ qui ont été largement étudiés comme des matériaux d'électrode pour la réaction de réduction de l'oxygène [15].

Le comportement électrochimique et électrocatalytique des oxydes spinelles sont souvent étudiés pour mieux comprendre la relation entre la structure du matériau d'électrode et la réactivité de l'électrocatalyseur vis-à-vis des réactions électrochimiques qui conduisent aux applications impliquant l'évolution [31] et la réduction de l'oxygène [32, 33]. De nombreuses recherches se poursuivent sur une vaste diversité d'oxydes spinelles à fin de trouver de meilleurs rendements pour des applications industrielles.

I. 2. 4 Les cobaltites de nickel: $Ni_xCo_{3-x}O_4$

Les métaux en particulier les métaux nobles sont depuis longtemps connus pour leurs propriétés électrocatalytiques. Cependant, du fait de leur coût élevé et leur mauvaise stabilité dans des solutions alcalines [34], quelques oxydes à valence mixtes de métaux de transition ont été proposés comme matériaux d'électrodes alternatifs pouvant se substituer à ceux appartenant aux métaux du groupe du platine (Pt) essentiellement RuO_2 et IrO_2 . C'est dans les années soixante qu'il est apparu clairement qu'une partie des propriétés prêtées aux métaux était en réalité due à la couche d'oxyde qui les recouvre. Ceci a donné un grand essor aux recherches sur l'électrocatalyse sur les oxydes métalliques. De nombreux produits ont fait l'objet d'études ; les oxydes mixtes contenant un ou plusieurs cations de métaux de transition représentent une classe de composés particulièrement attractifs car en changeant la composition (ce que l'on peut souvent faire sur un intervalle assez large) on fait varier les propriétés comme la conductivité, la surface spécifique et bien sûr l'activité catalytique de manière continue. Parmi les oxydes mixtes une classe a fait l'objet d'études intensives : le spinelle. Parmi eux, les oxydes de structure spinelle $Ni_xCo_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1.8$) ont particulièrement attirés l'attention car ils ont montré une stabilité et une activité électrocatalytique très intéressantes pour la réduction de l'oxygène [35, 36], l'évolution de l'oxygène [36, 37] ou encore le dégagement du chlore en milieu alcalin [38].

Plusieurs auteurs ont montré que la méthode de préparation et la composition chimique des oxydes à valences mixtes de métaux de transition sont des facteurs déterminants, étant donné qu'elles conditionnent leur distribution cationique et leurs propriétés électrocatalytiques [28]. De ce fait, de nombreuses recherches sur de nouvelles méthodes de préparation continuent, dans l'espoir de développer des électrodes plus performantes.

Leur élaboration sous forme de poudres nanométriques a été faite par plusieurs méthodes chimiques. Des recherches [39, 40] sont menées sur l'effet de la méthode d'élaboration sur la taille des particules et les propriétés électrocatalytiques des oxydes *Ni-Co*. Ces études ont révélé que l'activité électrocatalytique est la plus importante pour les oxydes préparés par la voie sol gel, et c'est la méthode qui permet d'avoir une taille des particules la plus petite.

I. 3. Méthodes de préparation de $Ni_xCo_{3-x}O_4$

Il est bien connu que la réduction du volume de petites particules par rapport au matériau massif, en d'autres termes l'augmentation du rapport surface/ volume, confèrent aux nanoparticules des propriétés singulières, notamment magnétiques, optiques ou catalytiques de ce fait un bon contrôle de la morphologie des particules est alors nécessaire.

Le but recherché dans toute méthode de préparation d'électrocatalyseur est d'obtenir des électrodes de grande surface spécifique, présentant une bonne conductivité électrique et une stabilité importante. On peut distinguer deux procédés généraux de préparation des oxydes à valences mixtes [41].

- Synthèse directe par inter diffusion : cela se fait généralement à haute température, dans un mélange stœchiométrique d'oxydes à valences mixtes stables à ces températures.
- Décomposition de sels métalliques, où les complexes mixtes obtenus peuvent montrer des structures non stœchiométriques.

Dans ce travail, nous avons utilisé des sels de cobalt et de nickel comme précurseurs des oxydes spinelles, préparés selon le deuxième processus mentionné ci-dessus.

I. 3.1 Méthode sol gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide: il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus

denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable.

Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals.

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel). La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. Il existe deux voies de synthèse sol-gel:

- **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.
- **Voie métallo-organique** ou **polymérique**: obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

Les matériaux préparés par cette méthode présentent une grande pureté chimique, une très bonne homogénéité, une haute densité, de grande surface spécifique. La taille de grain peut être inférieure à 10 nm [42] et des températures d'élaboration faibles.

➤ Principe

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé «chimie douce», correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » vers un état colloïdal appelé «gel». Le gel est le résultat d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées (figure I. 2):

(a) Une application déjà un peu ancienne, mais importante, du procédé sol - gel est la fabrication et l'enrobage de fibres de verre, pour réaliser par exemple des fibres optiques. Des xérogels peuvent être étirés sur des fibres, sous forme de dépôts : la fibre est simplement tirée lentement hors du sol, et la gélification se produit simultanément avec l'évaporation du solvant.

(b) Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents: verres, céramiques, métaux, polymères.

Lors de l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples en utilisant les techniques de spin-coating ou dip-coating).

(c) L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau.

(d), (f) Le gel peut être séché dans des conditions douces. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

(e) Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel n'ayant subi aucune densification: c'est un aérogel.

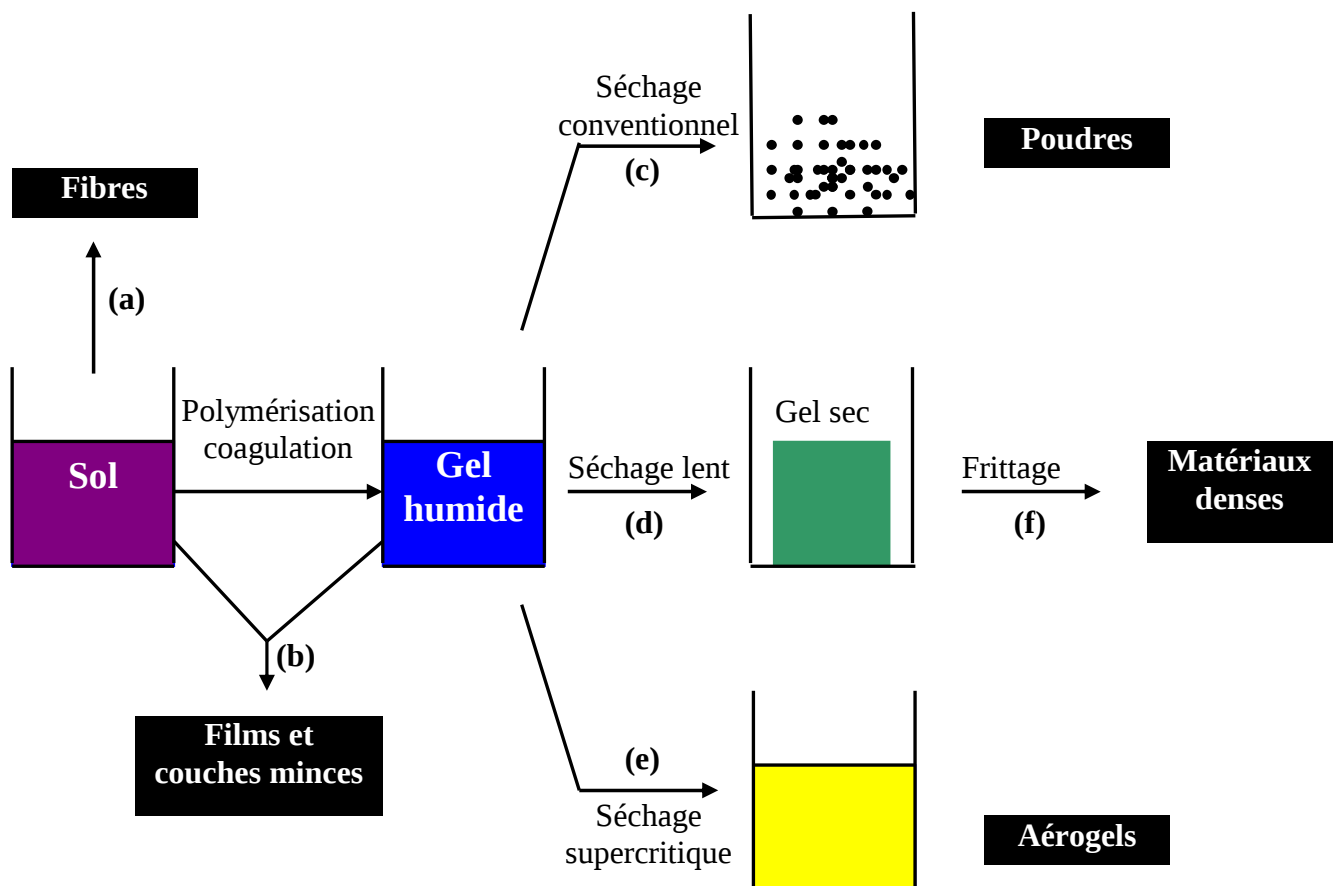


Figure I. 2 Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel [43].

Les avantages et les inconvénients du procédé sol gel

De nombreux avantages sont apportés par cette méthode [44, 45] :

- ✓ Obtention des poudres fines.
- ✓ Une meilleure homogénéité chimique du système.
- ✓ Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- ✓ Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air.
- ✓ Formation des films de verre et de céramiques utilisables en microélectronique.
- ✓ La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- ✓ Facile à mettre en œuvre et les équipements nécessaires pour la synthèse sont disponibles.
- ✓ Obtention des couches de grandes surfaces et possibilité d'effectuer des dépôts sur des substrats de géométrie complexe et permet de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité d'épaisseur [46].
- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur
- ✓ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

Malgré ces avantages, la technique sol gel a les inconvénients suivants :

- ✓ Maîtrise délicate du procédé.
- ✓ La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois).
- ✓ Un très grand retrait du gel lors du traitement thermique
- ✓ La présence de fissures durant le séchage des gels dans le cas des dépôts de couches minces, et pour cette raison, un séchage hypercritique est recommandée.
- ✓ Coût des précurseurs des précurseurs relativement élevé.

Historique des travaux concernant la préparation de $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ par sol gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 «la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

Depuis la fin des années 1970, de nombreux groupes de recherche dans le monde utilisent les procédés sol gel pour élaborer des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique et mécanique.

Cette méthode n'a été utilisée qu'au début des années 90 pour l'obtention des cobaltites de nickel. El Baydi et *al* [48] ont mis au point une méthode sol gel basée sur l'utilisation de carbonates en milieu acide propénoïque pour Co_3O_4 et NiCo_2O_4 . Le gel a été obtenu par évaporation du solvant et formation de propionates métalliques. La méthode sol gel a été d'abord proposée par Svegel et *al* [49] pour préparer des films de Co_3O_4 sur ITO, puis Singh et *al* [50] l'ont utilisée pour l'obtention des films de divers spinelles. Malgré les bonnes propriétés des oxydes préparés par cette voie, celle-ci n'a pas été beaucoup utilisée pour les spinelles de cobalt et nickel.

La méthode sol gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). 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 [51], l'électronique, les biomatériaux [52], les capteurs, les supports de séparation (chromatographie). 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 [53].

I. 3.2. Décomposition thermique

La décomposition thermique de sels métalliques (principalement des nitrates mais aussi des acétates et des oxalates et des chlorures) est la plus utilisée pour sa simplicité. Pour la préparation des poudres il suffit de chauffer les nitrates qui se dissolvent dans un premier temps dans leur eau de cristallisation permettant ainsi un mélange des produits de départ. De toutes les

méthodes, la voie directe par la décomposition de nitrates des métaux de transition pour l'obtention des spinelles continue à être la moins onéreuse et la plus simple [54]. A condition de bien homogénéiser le mélange de sels avant les processus thermiques. Cette méthode restera toujours utile, pour une obtention aisée des catalyseurs purs sous la forme de poudres.

➤ **Principe**

Les sels métalliques sont mélangés dans des proportions stœchiométriques par deux voies :

- sels solides : application directe d'un traitement thermique ;
- sels en solution : mise en solution dans un solvant (soit de l'eau ou de l'alcool), puis dépôt soit par peinture sur des supports généralement conducteurs, soit par trempage de ces derniers dans la solution. Le solvant est ensuite évaporé après un traitement thermique ($T < 100^{\circ}\text{C}$), puis l'on procède à une calcination à des températures au dessus de 200°C et inférieures à 900°C .

I. 3. 3. Coprécipitation d'hydroxydes métalliques

Cette méthode a été utilisée pour la synthèse des oxydes mixtes dans le but d'obtenir un produit possédant une surface spécifique plus importante que celle obtenue par DTN. Elle est basée sur la coprécipitation des hydroxydes ou des oxalates de métaux suivie d'une décomposition thermique du précipité.

Les avantages par rapport aux autres techniques sont:

- homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation;
- contrôle de la morphologie des produits;
- obtention d'une surface spécifique de produits importante;

➤ **Principe**

Dans cette méthode de préparation, on dissout les sels métalliques dans de l'eau distillée, puis on ajoute à chaud une solution généralement de NaOH ou d'acide oxalique, ce qui permet la précipitation d'hydroxydes ou d'oxalates, respectivement. On évapore l'eau dans un bain marie et on filtre et lave le précipité formé à l'eau distillée. Celui-ci est ensuite exposé à des températures de calcination fréquemment supérieures à 300°C .

I. 3. 4 Nébulisation réactive

La nébulisation réactive est une variante de la décomposition thermique mais conduit à des électrodes ayant des propriétés particulières [54]. La méthode de nébulisation réactive a été largement utilisée car elle constitue une méthode efficace et peu onéreuse pour la préparation d'oxydes.

Principe

Cette méthode consiste à projeter un brouillard d'une solution de sels des métaux impliqués (généralement des nitrates ou des acétates) solubilisés dans l'eau ou l'alcool sur un support conducteur chauffé à une température suffisante pour obtenir la décomposition des sels mis en solution dans des liquides nébulisés. On obtient ainsi des films compacts qui adhèrent bien sur le support et qui ont une conductibilité élevée. Il a été montré que la surface spécifique des composés obtenus peut-être augmentée en provoquant la formation d'une structure poreuse, par ajout dans la solution de nébulisation des sels solubles (nitrates alcalins par exemple) qui se déposent au sein de la couche dans un premier temps et sont ensuite dissous [55]. E. Rios et *al* [54] ont montré que la température de formation de la phase d'oxyde désirée peut-être abaissée en modifiant les paramètres essentiels de nébulisation : concentration de la solution, pression du gaz vecteur, flux d'électrolyte, ... Ils ont donc préparé du Co_3O_4 à 160°C alors que la température de préparation habituelle est de 300 à 400°C. En remplaçant le support par un bain de sels fondus on obtient de cette manière des poudres très bien cristallisées.

I. 4. Méthode de préparation adoptée dans ce travail

Toutes ces méthodes nécessitent, généralement, d'opérer dans des conditions précises qui diffèrent d'un composé à l'autre. On trouve, en effet, des disparités entre les produits de même composition élaborés par des méthodes différentes.

Dans ce cadre nous nous appuyons sur l'expérience de la synthèse de matériaux par des méthodes chimiques et plus particulièrement la voie sol gel. Notre démarche pour la réalisation de nanostructures repose sur les caractéristiques intrinsèques des voies sol gel : les matériaux ainsi synthétisés présentent une grande pureté chimique, une granulométrie très étroite, une très bonne homogénéité, une grande surface spécifique et des températures d'élaboration faibles.

I. 5 Les polymères conducteurs

Le développement des polymères conjugués, a commencé au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\approx 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$) pour le polynitrure de soufre $[(S=N-)_x]$. Cette propriété remarquable suscita, en effet, l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués. Ils ont été les plus largement étudiés depuis la découverte relativement récente du premier polymère conducteur intrinsèque par Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa et *al.* en 1977 [56]. Ces auteurs ont découvert qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à ce lui de conducteur. L'importance et le potentiel de l'impact de cette nouvelle classe de matériaux ont été reconnus par la communauté scientifique quand les travaux de ces trois pionniers ont été récompensés par un prix Nobel en 2000 [57-58].

Dès lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Ces polymères sous forme simple ou composites, ont fait l'objet de nombreuses propositions pour des applications concernant la conversion de l'énergie, la synthèse organique, la dépollution et la médecine parmi les plus importantes [3].

Tableau I. 2 Conductivité électrique de quelques matériaux [3, 59, 60]

Etat	Matériaux	Conductivité S.cm^{-1}
conducteur	Argent, (Ag)	$6.289 \cdot 10^5$
	Cuivre, (Cu)	$5.988 \cdot 10^5$
	Or, (Au)	$4.255 \cdot 10^5$
Polymères conducteurs	Polyacétylène, (PA)	$10^2 - 10^3$
	Polypyrrole, (PPY)	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^2$
	Polythiophène, (PT)	$1 \cdot 10 - 1 \cdot 10^2$
isolants	Polyvinyle chlorure, (PVC)	10^{-14}
	Polyéthylène, (PE)	10^{-16}

La plupart des polymères conducteurs sont le résultat de la réaction de chaînes polymériques doublement conjuguées avec des espèces susceptibles de transférer des électrons vers ou à partir de cette chaîne. Leur conductivité dépend fortement des procédés de synthèse, de dopage et des paramètres de formation du polymère.

Le domaine de conductivité des polymères organiques s'étend de $10^{-22} \text{ S.cm}^{-1}$ pour les très bons isolants, à environ 1000 S.cm^{-1} pour certains plastiques conducteurs (composites polymères chargés par une poudre de carbone ou des particules de platine) ou bien encore pour des polymères conducteurs (tableau I. 2)

La classification des polymères conducteurs reste complexe selon différents critères, ils peuvent être classés en plusieurs familles, tel que montré dans la figure I. 8.

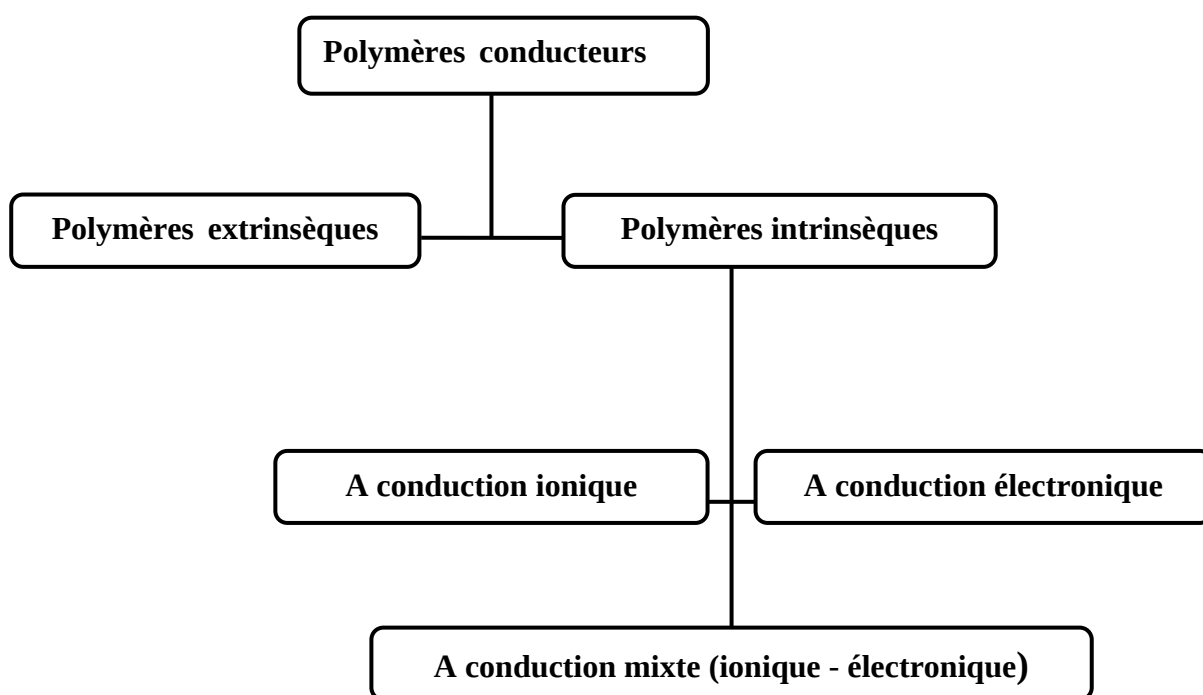


Figure I. 8 Brèves classifications des polymères conducteurs

Le premier type entre dans la classe des polymères conducteurs composites ou encore polymères conducteurs extrinsèques. La conduction électrique est assurée par des additifs conducteurs incorporés dans le polymère isolant. Parmi eux, on peut citer le noir de carbone, l'argent, l'aluminium et d'autres matériaux particuliers dispersés sous forme de fibres, paillettes, perles, grains, ou aiguilles dans des polymères thermoplastiques (polypropylène (pp), polyéthylène

(PE)) ou thermodurcissables (époxydes, silicone,.). Un exemple type est le polyéthylène chargé au carbone conducteur.

Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore les supports antistatiques. D'un autre côté, les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués. On peut distinguer trois types de polymères conducteurs intrinsèques :

- les polymères conducteurs électroniques (PCE),
- les polymères conducteurs ioniques (PCI),
- les polymères à conductivité mixte (PCM).

D'une manière générale, les polymères à conduction ionique sont étudiés en présence d'un solvant polaire, l'eau dans la plupart des cas. Ce milieu diélectrique permet la solvation et la dissociation des paires d'ions, dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. En raison de leurs applications dans les batteries et technologies similaires, ils sont aussi appelés polymères électrolytiques. Quelques exemples de ce type de matériaux sont les métalloprotéines, les membranes échangeuses d'ions, tels que les perfluorosulfonates de type Nafion, et les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, sont utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80 pour les applications batterie Li-polymère et Li-ion, en sont aussi un exemple.

Les polymères à conduction électronique reflètent leur structure électronique délocalisée au long d'un squelette conjugué unidimensionnel. L'alternance des liaisons simples et doubles est la caractéristique commune de ces matériaux. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé (super orbitale) responsable de la conduction électronique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible, inférieure à $1 \text{ S}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Le polyacétylène (PA), les chaînes polyaromatiques et les polymères hétérocycliques tels que le polypyrrole (PPY) la polyaniline (PANI) et le polythiophène (PT) appartiennent à ce type de matériaux.

Quelques années après les premières études sur les polymères conducteurs électroniques, les recherches semblent s'orienter vers la mise en forme de nouvelles structures plus performantes pour faciliter les applications pratiques.

Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes et les polyanilines illustrées dans la figure I. 9

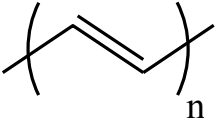
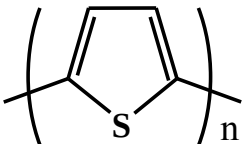
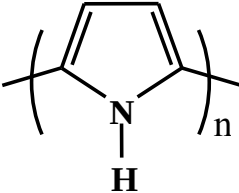
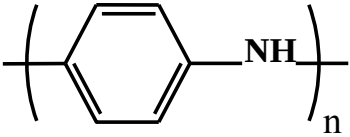
Polymère	structure	conductivité ($S.cm^{-1}$)
Polyacétylène		$10^2 - 10^3$
Polythiophène		$10^0 - 10^1$
Polypyrrole		$1 - 10^2$
Polyaniline		$1 - 10^3$

Figure I. 9 Structure et conductivité des différents polymères conducteurs [3]

Dans ce travail nous avons utilisé le polypyrrole. Nous allons, en conséquence, nous limiter à décrire les principales caractéristiques des polymères conducteurs électroniques, notamment celles concernant le polypyrrole (ppy). Une partie assez importante sera consacrée à la polymérisation électrochimique en solution aqueuse.

I. 5.1 Les polymères conducteurs électroniques

Les polymères conducteurs électroniques sont une nouvelle classe de matériaux avec des propriétés électroniques, électrochimiques et optiques uniques. Leur étude a été initiée avec la découverte des chercheurs, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa en 1977 [61] du fait que la conductivité électrique des films de polyacétylène souples et argentés soumis à des vapeurs

d'iode devenaient des feuilles dorées d'aspect métallique était plus d'un milliard de fois supérieure à celle du polymère du départ ($>10^5$ S/cm), cette valeur est la plus élevée rapportée jusqu'ici.

Cette conduction électronique intrinsèque du matériau est liée au dopage du polymère par oxydation et à l'insertion simultanée d'halogénures dans les chaînes du polymère.

Depuis cette première observation de conduction du polyacétylène, d'autres polymères conjugués présentant des propriétés de semi-conducteurs ont été synthétisés à l'image du polypyrrole, du polythiophène, de la polyaniline et du poly-(p-phénylènevinylène) (figure I.11).

Le polypyrrole à unité monomère constitué d'hétérocycle à cinq chaînons nous intéresse plus particulièrement au cours de ce travail. En effet, le pyrrole est aisément électropolymérisable et sa fonctionnalisation par voie chimique permet d'envisager la modulation de ses propriétés de conduction.

Les polymères hétérocycliques possèdent un état fondamental non dégénéré, qui correspond à la configuration aromatique, laquelle a de longues liaisons entre les cycles et une structure aromatique dans le cycle. L'autre forme des liaisons alternées est la forme quinoïdique, qui se caractérise par des liaisons plus petites entre les cycles et une structure quinoïdique dans le cycle. C'est le cas du polymère étudié dans le cadre de ce mémoire, en l'occurrence, le polypyrrole. Ces deux formes de résonance du PPy (figure I. 10) ne sont pas énergétiquement équivalentes puisque le cycle quinonique possède une énergie totale plus élevée que celle du cycle aromatique du fait de sa perte d'aromaticité.

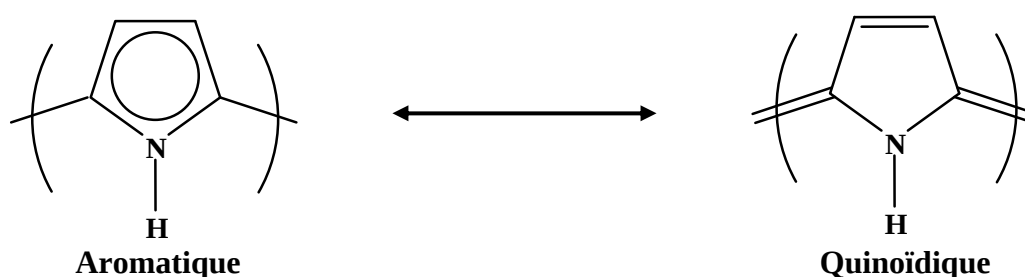
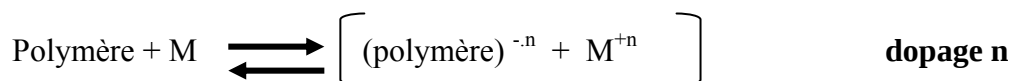


Figure I. 10 Liaisons alternées pour le polypyrrole : structure aromatique (à l'état fondamental) et quinoïdique (à l'état excité)

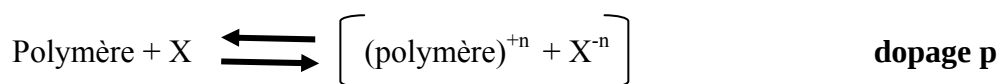
La géométrie quinoïdique peut être considérée comme une configuration d'un état excité de la structure aromatique. La dégénération de l'état fondamental a un effet très important sur la nature des espèces chargées qui peuvent être obtenues par processus de dopage, soit par procédé d'oxydation, soit par un procédé de réduction. En effet, tous ces types de polymères peuvent développer une haute conductivité obtenue par les processus qui sont schématisés sur la figure

I.10 [3]. Il faut remarquer que les deux processus, réduction et oxydation, sont possibles pour le polyacétylène mais que le processus d'oxydation est plus facilement achevé pour les polymères hétérocycliques.

A l'état neutre (dédopé), les polymères hétérocycles sont isolants et ne deviennent conducteurs qu'après dopage chimique avec des donneurs ou des accepteurs d'électrons, qui forment des enchaînements de doubles liaisons conjuguées, selon le schéma général des réactions d'oxydo-réduction [3] :



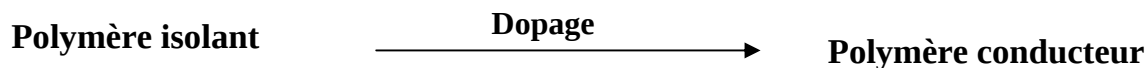
Pour le cas d'un procédé de réduction, où $M = Na, Li, K, \dots$ etc



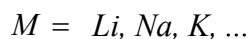
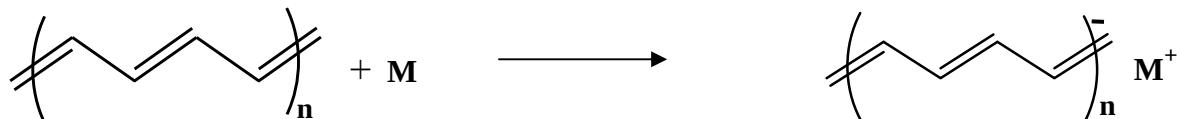
Pour le cas d'un procédé d'oxydation, $X = I_2, Br_2, AsF_5$, etc

Cette injection ou extraction des charges de compensation sur la chaîne (X ou M, qui sont initialement présents dans la solution avec le monomère au moment de la réaction) conduit à la formation de radicaux délocalisés (radicaux anions pour le dopage n, et radicaux cations pour le dopage p) et d'ions (négatifs ou positifs selon le type de dopage), le polymère passant de son état isolant à celui de conducteur. Pour des raisons d'électroneutralité, ces dopants (contre-ions) sont simultanément insérés dans la matrice du polymère conducteur électronique.

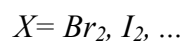
Le polypyrrole [3], et le polythiophène se trouvent parmi les plus importants de cette classe, en raison de leurs propriétés électroniques, leur stabilité et de préparation relativement facile. Parmi les polymères conducteurs électroniques, le polyacétylène est considéré comme le meilleur matériau conducteur. En dopant ce polymère avec du fluorure d'arsenic, AsF_5 , on a constaté une augmentation de sa conductivité de plusieurs ordres de grandeur [62], proche de celle d'un métal. Le polyacétylène reste un composé modèle des polymères conducteurs électroniques ; il continue, de ce fait, à susciter un grand intérêt fondamental. Cependant, il n'est pas très utilisé dans la pratique du fait de sa mauvaise stabilité à l'air. Les travaux de recherche sur les polymères conducteurs électroniques se sont donc rapidement tournés vers d'autres composés plus stables. Le polypyrrole est un des polymères conducteurs les plus importants. Il peut être synthétisé facilement dans plusieurs milieux aqueux ou non aqueux par méthode chimique ou électrochimique.



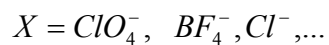
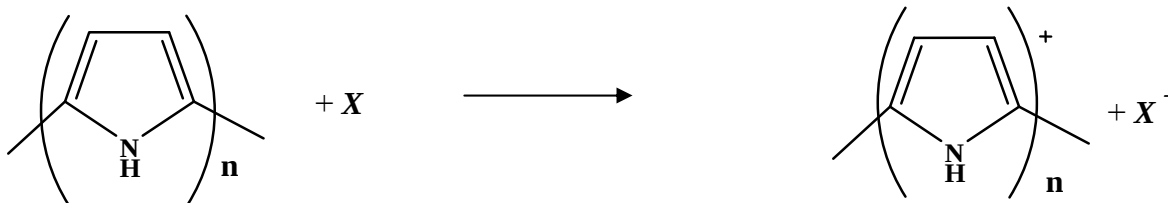
Polyacétylène, PA (processus de réduction)



Polyacétylène, PA (processus de d'oxydation)



Polypyrrole, PPy (processus d'oxydation) :



Polythiophène, PT (processus d'oxydation) :

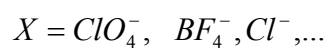
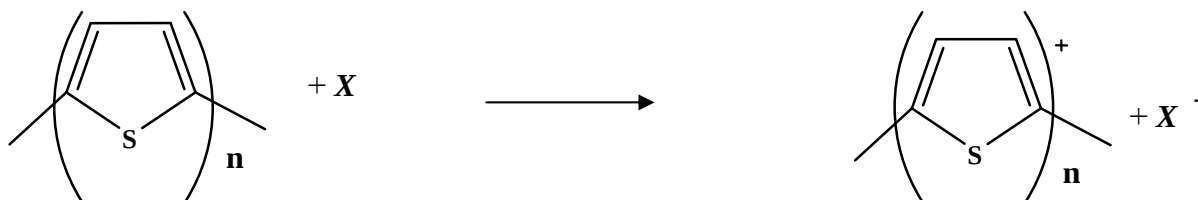


Figure I. 11 Processus d'oxydation et de réduction des polymères π - conjugués [3].

Les propriétés électriques du polypyrrole sont les plus stables en présence de l'air et dans plusieurs solvants lorsqu'il se trouve à l'état dopé. Grâce à ses propriétés il fait l'objet de différentes propositions comme candidat pour un grand nombre d'applications dans des batteries [3], des capteurs [63] et en électrocatalyse. De plus, ses caractéristiques sont intéressantes pour l'application d'une protection anti-corrosion [64], le film de polypyrrole formé est très résistant et peut être utilisé dans plusieurs environnements chimiques. Il est par conséquent un des polymères conducteurs polyconjugués les plus étudiés.

I. 5. 2 Le polypyrrole

I. 5.2. 1 Historique

Si le premier polypyrrole a été synthétisé en 1916, par oxydation chimique du pyrrole [65], il a fallu attendre 1968 pour que DALL'OLIO et *al* [66], réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le "pyrrol black" sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine. La conductivité de ce polymère est de 8 S.cm^{-1} . Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches. DIAZ et *al* [67] préparent les premiers films auto supportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air, ayant une conductivité de 100 S.cm^{-1} .

I. 5.2. 2 Les propriétés physiques du monomère pyrrole

Le monomère pyrrole est répertorié sous le numéro 23279 dans le Handbook of Data on Organic Compound (HODOC de Weast et Grasselli). Ce sont des ouvrages de référence pour les composées organiques. Il a la structure présentée à la figure I. 10, de formule générale $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ et une masse moléculaire 67.09 g.mol^{-1} , son point d'ébullition est situé vers 130°C à pression atmosphérique (101325 Pa). Sa densité à 20°C par rapport à celle de l'eau prise à 4°C est d'environ 0.969 et la masse volumique du polypyrrole est 1.5 g.cm^{-3} .

Le pyrrole se présente sous forme d'un liquide incolore à température ambiante et a une odeur modérée et une faible toxicité. Il a tendance à s'assombrir lors d'une exposition à l'air ou à la lumière et ceci à cause de son oxydation. Il est répertorié comme étant légèrement soluble dans l'eau et soluble dans les alcools, l'acétone et le benzène. Beck et *al*. [68] trouvent une solubilité en solution aqueuse de 0.8M, ce qui est nettement plus qu'une légère solubilité.

En ce qui concerne l'électropolymérisation, le pyrrole monomère a donc plusieurs avantages : il peut être électropolymérisé à un potentiel relativement peu élevé et à partir d'électrolytes aqueux grâce à sa bonne solubilité.

I. 5.2. 3 Méthodes de synthèse

La synthèse du polypyrrole peut avoir lieu par voie chimique, électrochimique, ou par déposition de vapeur chimique [69].

➤ Synthèse chimique

Le polypyrrole a été polymérisé la première fois en 1916 [70] par oxydation du pyrrole grâce à H_2O_2 . Le produit obtenu appelé « Pyrrole noir » était sous forme de poudre noir amorphe. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles: eau, benzène, éthanol [71], acide sulfonique [72], ...), en y ajoutant un agent oxydant. Les oxydants chimiques utilisés pour la polymérisation du pyrrole en solution, sont des ions de métaux de transition ou des accepteurs de type halogène (table I. 3).

Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position [73]. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion. Le polymère obtenu est directement sous forme dopée.

Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes. On peut en donner un schéma simplifié correspondant à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de $FeCl_3$:

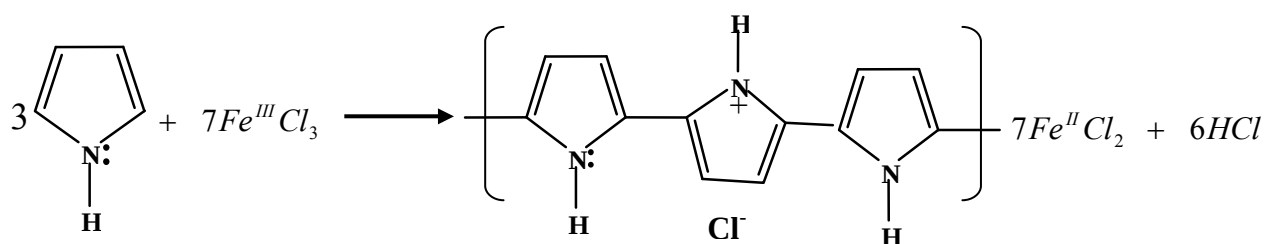


Figure I. 12 Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique [74]

Le principal avantage des méthodes chimiques est l'obtention de matériaux peu coûteux car ce sont des méthodes simples et faciles à mettre en œuvre. Malgré ces attraits, la synthèse par voie électrochimique a été également utilisée, vu les avantages qu'elle a par rapport à la synthèse chimique, comme nous allons le décrire dans les paragraphes suivants.

Table I. 3 Oxydants chimiques utilisés pour la polymérisation chimique du pyrrole [3]

Oxydant chimique	solvant	Conductivité ($S.cm^{-2}$)
$FeCl_3$	H_2O	110
$FeCl_3$	$MeOH$	190
$FeCl_3$	C_6H_6	20
$FeCl_3$	H_2O	> 200
$FeCl_3$	$MeCN$	3
I_2	H_2O	8
Cl_2	$MeCN$	0.5
$CuBr_2$	H_2O	45

➤ Synthèse électrochimique

L'oxydation électrochimique du pyrrole est la plus utilisée car elle permet directement de greffer le polymère conducteur sur la surface de l'électrode. Le processus d'électropolymérisation est rapide, simple et propre. Cela présente des avantages très intéressants par rapport à la voie chimique standard. En effet, on contrôle le taux de croissance et par conséquent l'épaisseur en produisant des films avec une meilleure conductivité [75]. La solution d'électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou un acide servant d'électrolyte support.

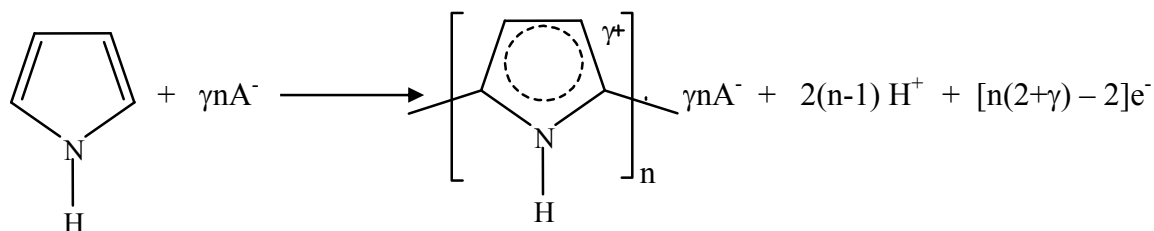
La formation des films a lieu couche par couche à la surface de l'électrode et le polymère formé est conducteur électronique à l'état oxydé, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs importantes peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique.

Dans le cas de notre étude, l'électropolymérisation anodique offre plusieurs avantages:

- l'absence de catalyseur (méthode propre)
- le potentiel d'oxydation relativement bas du pyrrole permet aux films de croître à partir de solutions aqueuses.
- le greffage direct du polypyrrole sur un substrat,

Le polypyrrole préparé par polymérisation électrochimique, est un matériau souple, continu et noir qui recouvre l'anode.

La réaction générale d'électropolymérisation peut s'écrire [69]:



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

I. 5.2 4 Mécanisme de polymérisation électrochimique du polypyrrole

Des recherches ont été menées sur le mécanisme de polymérisation par voie électrochimique du pyrrole. Un grand nombre de techniques analytiques ont été utilisées pour l'étude du PPy électropolymérisé et du processus de dopage. Cependant, le mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole reste encore en discussion et aucun n'a été accepté par l'ensemble de la communauté scientifique. Le mécanisme proposé par Diaz et al [76] (figure I. 13) a été, le plus couramment cité dans la littérature, malgré l'existence d'autres mécanismes possibles.

La première étape de la polymérisation consiste à oxyder le monomère pyrrolique en un radical cation instable, qui peut réagir en milieu peu nucléophile sur une structure semblable, avec le départ d'un doublet électronique de l'azote. La seconde étape est moins bien connue.

Pour certains auteurs [77, 78] 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 [79]; la réaction se poursuit par une déprotonation du dimère qui permet sa réaromatisation.

Le dimère, qui s'oxyde plus facilement que le monomère, se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le degré d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes [80], la polymérisation se poursuit en passant par ces stades successifs, jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu réactionnel. On obtient alors, une poudre noire de polymère qui constitue le composé réactif de la source.

Le principal avantage de la polymérisation par voie électrochimique est lié aux propriétés conductrices et de stabilité à long terme des produits finaux [81]. A cet effet, dans ce travail,

nous avons utilisé cette méthode pour l'élaboration des matériaux d'électrodes à base de polypyrrole.

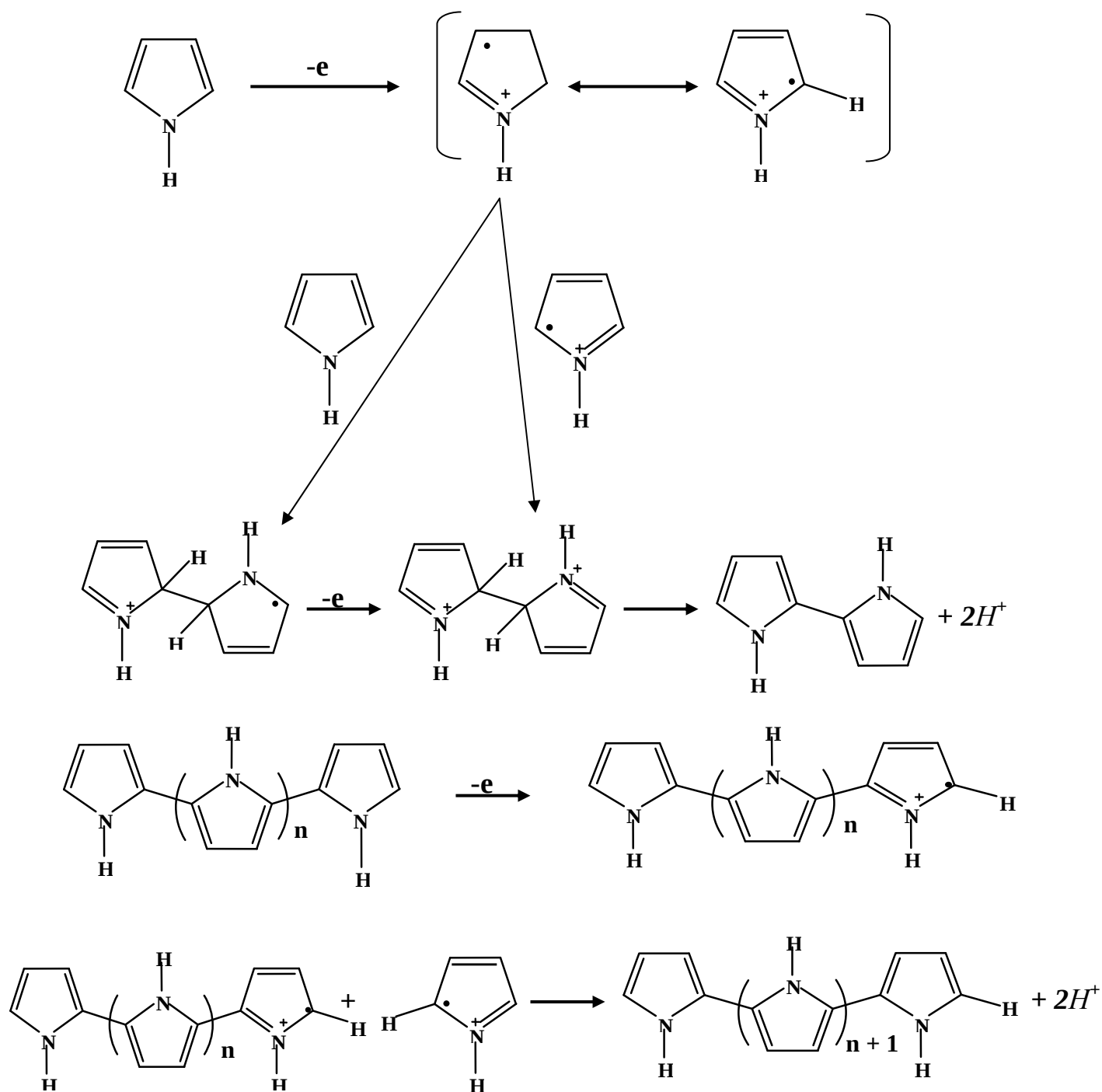


Figure I. 13 Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole proposé par Diaz et *al* [76]

I. 5.2.5 Mécanismes de conductivité électronique

Afin de bien comprendre le phénomène de conduction électronique, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes. Dans le cas des matériaux isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande interdite (E_g), qui correspond à une énergie supérieure à 2 eV [81, 82].

Dans le cas des semi-conducteurs, la largeur de la bande interdite, se situant à une énergie voisine de 1eV. Pour les isolants et les semi-conducteurs, une augmentation de température favorisera donc le nombre de sauts d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce qui a comme conséquence d'augmenter la conductivité de ces matériaux.

Dans le cas des conducteurs, la situation est très différente puisque leurs atomes possèdent une bande de valence partiellement remplie. Autrement dit, l'énergie de la bande interdite est nulle. Le passage de la bande de valence vers la bande de conduction s'effectue sans barrière d'énergie donc les électrons sont libres de circuler sans obstacle, ce qui leur confère des conductivités élevées.

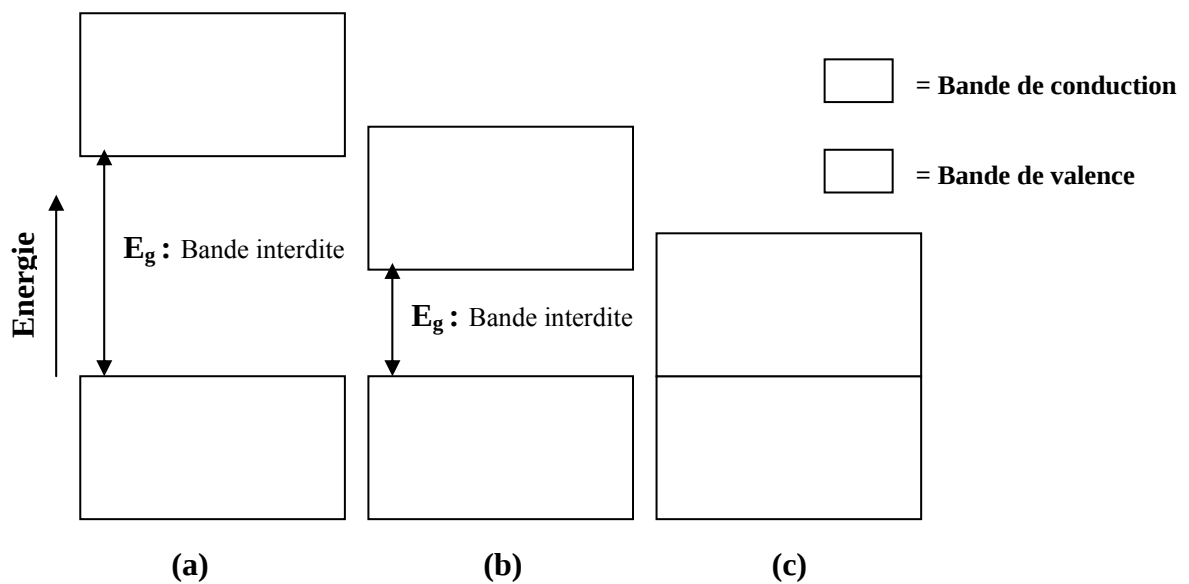


Figure I. 14 Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux :
 (a) isolants, $E_g > 2$ eV ; (b) semi-conducteur, $E_g \approx 1$ eV ; (c) conducteur, $E_g = 0$ eV [82]

La théorie des bandes ne permet toutefois pas d'expliquer toutes les subtilités du mécanisme de conduction au sein des polymères conjugués.

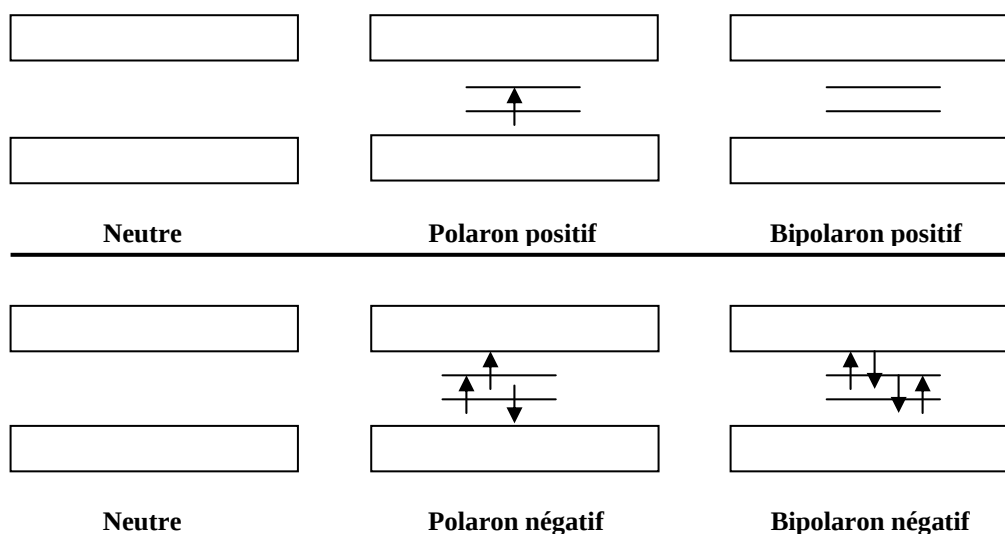


Figure I. 15 Représentation des diverses formes polaronique et bipolaronique des polymères conducteurs à l'aide de la théorie des bandes [83]

Pour mieux comprendre le phénomène, voyons comment un polymère conjugué devient conducteur. La forme neutre des polymères aromatiques est pratiquement isolante. Pour rendre le matériau conducteur, il faut d'abord introduire des défauts électroniques directement dans le système π -conjugué de la chaîne principale du polymère. C'est le transport de ces défauts de charge, dans la chaîne principale et également entre les chaînes du polymère, qui sera responsable de la conductivité électronique observée lorsqu'on applique un champ électrique.

I.5.2.6 Principe du dopage

A la différence des métaux, les polymères nécessitent d'être dopés pour devenir conducteurs. Ce qui rappelle le comportement des semi-conducteurs inorganiques [84]. L'oxydation ou la réduction partielle des polymères conjugués par l'introduction des défauts de charge est communément appelée dopage. Dans son état dédopé (neutre), le polypyrrole est un mauvais conducteur avec une largeur de bande interdite connue aussi sous le nom de « gap », de 3.2 eV [3], figure I. 16.

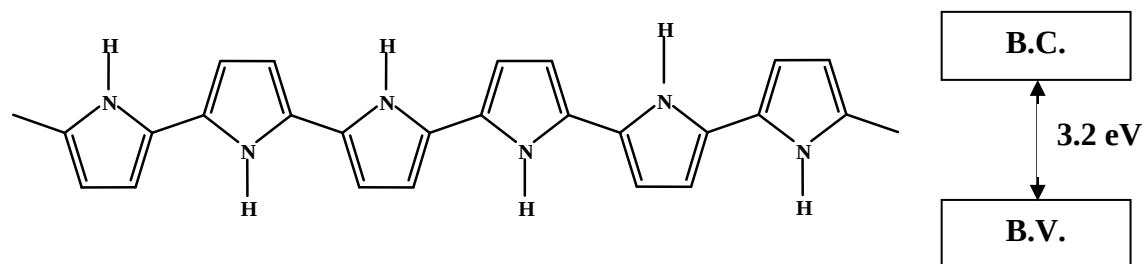


Figure I. 16 Schéma du polypyrrole dans son état isolant

Il existe principalement deux grands types de dopage, soit le dopage p, qui fait intervenir un défaut électronique positif dans la chaîne principale (forme oxydée du polymère), et le dopage n, qui lui, fait intervenir un défaut électronique négatif (forme réduite du polymère).

Par exemple, lorsqu'on arrache un électron par unité tétramère de polypyrrole, on forme un radical cation délocalisé dans la chaîne du polymère. Ceci est accompagné par une distorsion dans les conformations qui sont associées à une relaxation de la structure géométrique aromatique de la chaîne du polymère conducteur vers une forme quinoïdique. Cette forme s'étend sur plus de quatre cycles pyrroliques (figure I. 17).

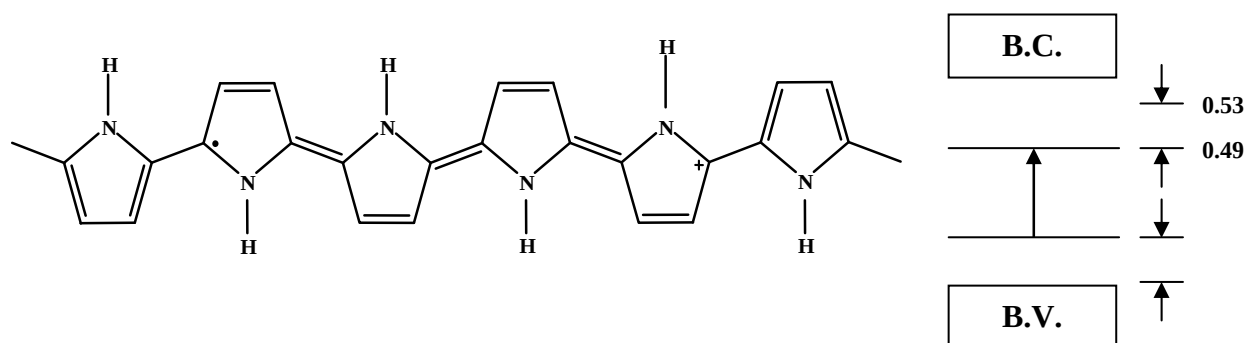


Figure I. 17 Schéma de la formation de polaron dans les chaînes de PPy

Ce radical cation partiellement délocalisé sur le segment du polymère est associé à un état «polaron». Le niveau polaron inférieur ou niveau cationique liant situé près de la bande de valence est chargé positivement et de spin $s = \frac{1}{2}$, le niveau polaron supérieur ou niveau cationique anti-liant situé près de la bande de conduction est électriquement neutre et vide. Si on poursuit l'oxydation à un degré supérieur (l'expulsion d'un deuxième électron), il sera possible de former un dication appelé bipolaron positif. C'est-à-dire que deux charges positives situées

dans le même site de défaut [3]: deux polarons (avec charge et spin) forment un bipolaron (deux charges, à spin nul). Il est également possible de faire le même exercice en réduction et dans ce cas, il y aura alors formation successive d'un polaron et d'un bipolaron négatif. Le taux maximal de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, 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.

Les états bipolarons sont énergétiquement décrits comme des niveaux à spin nul, schématisés sur la figure I. 18a, lesquels se trouvent vides (formation de bipolaron à faible niveaux de dopage).

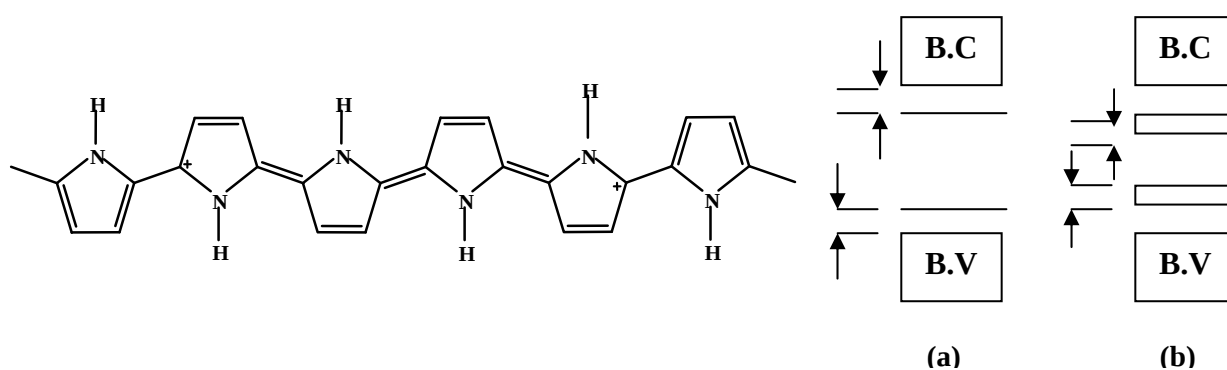


Figure I. 18 Schéma de la formation de bipolarons dans les chaînes de PPy : (a) à faible niveau de dopage ; (b) à haut niveau de dopage

Pour de hauts niveaux de dopage, ils peuvent produire des interactions entre polarons, lesquels forment des bandes séparées ayant une distance minimale, tel que schématisé dans la figure I. 18b). Un polymère oxydé (dopé) peut être réduit électrochimiquement (dédopage) pour neutraliser les charges positives. Ce processus change la couleur du film du noir au vert transparent. Cette même réduction fait évoluer le matériau de son état conducteur vers celui d'isolant. La réaction de dopage-dédopage « switching », est donc un processus redox complètement réversible et caractéristique des polymères conducteurs intrinsèques. La figure.I.19, montre l'exemple de ce processus pour le Ppy.

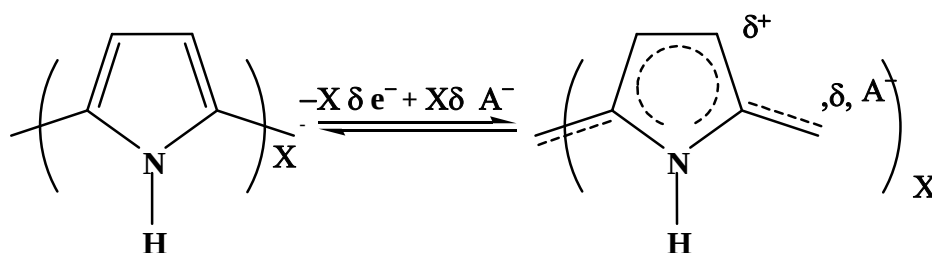


Figure .I. 19 Le processus de dopage et de dédopage du polypyrrole.

I. 5.2.7 Elaboration électrochimique du polypyrrole

A la différence du PA, le Ppy est exceptionnellement stable. Il a été élaboré pour la première fois par voie électrochimique en 1968 par A. Dall'Olio [85]. Diaz et *al* [86] ont largement étudié les propriétés et la préparation des films de polypyrrole. Le polypyrrole peut être produit assez facilement en utilisant des techniques électrochimiques.

Les propriétés mécaniques et électrochimiques ainsi que la qualité des films de polymères déposés électrochimiquement dépendent de plusieurs paramètres. En effet, la nature du solvant, l'électrolyte support, la température du milieu, la nature des électrodes et la densité de courant ou le potentiel imposé pour l'électrodéposition [87] sont des paramètres qui jouent des rôles importants pour l'obtention d'un film avec les propriétés désirées.

Généralement, les films de Ppy sont préparés sous atmosphère inerte, dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes. La synthèse peut se réaliser en milieu organique et en milieu aqueux en utilisant couramment des sels.

Les techniques électrochimiques utilisées pour l'électrodéposition du Ppy sont l'électrolyse en régime potentiostatique ou galvanostatique, ou bien la polarisation potentiodynamique. La structure des films de polymères dépend des conditions d'électropolymérisation. Deslouis et *al* [88] ont montré que sous des conditions de courant/potentiel très basses, on obtient des films de polymère très compact mais la mobilité des anions dopant à travers la matrice de polymère sera restreinte. La voltammétrie cyclique (VC) est utilisée pour l'étude du comportement électrochimique des films de polypyrrole. Avec cette technique, le potentiel est exploré linéairement jusqu'à des valeurs convenables.

I.5.2.8 Morphologie

La morphologie des polymères conducteurs dépend des conditions de synthèse [3], du type d'électrolyte [89], du matériau d'électrode, de la nature du dopant et de l'épaisseur du film [90]. D'après ces travaux on remarque la tendance du Ppy à former une structure globulaire en forme de choux fleurs [89] (figure I. 20). En général, la morphologie des films épais de Ppy est plutôt hétérogène.

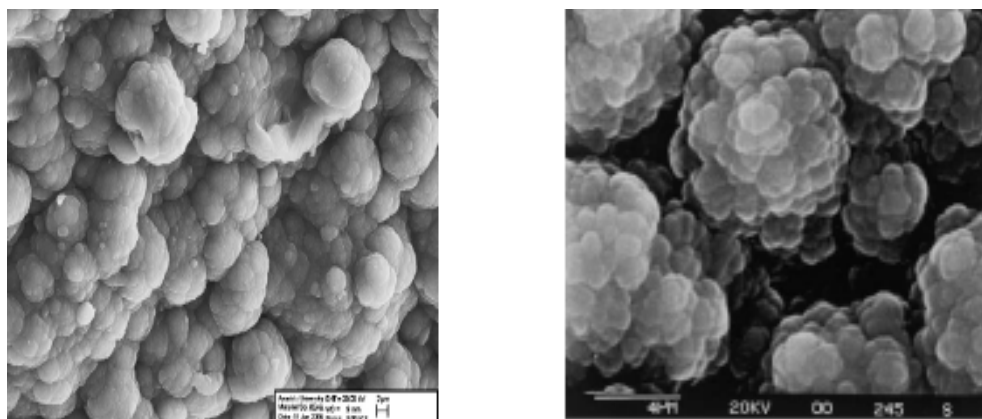


Figure I. 19 Image MEB d'un film de polypyrrole sous forme de choux fleurs [89, 90]

I. 5.2.9 Matériaux composites à base de polypyrrole

L'élaboration électrochimique des électrodes composites par incorporation de petites particules d'espèces actives, des complexes de métaux, ou des oxydes de métal dans une matrice de polymères conducteurs ont amené à leur utilisation comme matrices supports pour le développement de système catalytiques et électrocatalytiques. En effet, cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc ...).

La conductivité électrique relativement élevée du polymère conducteur dopé permet le transport d'électrons à travers les chaînes du polymère entre l'électrode et les particules d'espèces actives dispersées où s'effectue la réaction électrocatalytique. Ainsi, une électrocatalyse efficace peut être réalisée à l'aide de ce type de matériaux. Les premiers qui ont démontré la préparation des électrodes composites multicouches formées de films polypyrrole et de nanoparticules d'oxydes pour la réaction de réduction de l'oxygène dans des électrolytes neutres et acides étaient Chartier et *al* [91] en 2000. L'oxyde était l'oxyde à valence mixte de métaux de transition de type

spinelle : $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$. L'idée est que, dans de telles électrodes, la dispersion des particules électrocatalytiques dans tout le volume de la matrice de polymère fournit une répartition tridimensionnelle des emplacements électrocatalytique accessibles aux réactifs. Ce qui maintient de bonnes conditions de transfert de charge à travers tout le film de polymère conducteur.

Dans cette optique, il a été proposé une méthode d'incorporation directe des particules d'espèces catalytiques dans une matrice de polymère conducteur. Cette méthode consiste à incorporer les particules dispersées dans la solution de synthèse simultanément à l'électropolymérisation du monomère. Nous aborderons ensuite l'étude des électrodes composites Ppy/Ox où Ox = $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$. l'étude expérimentale ainsi que la caractérisation des électrodes modifiées seront décrites dans les chapitres suivants.

Techniques de caractérisation

II. 1 Techniques de caractérisation physique

II.1. 1 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre des ondes lumineuses et les vibrations des atomes des molécules. Lorsqu'un spectre polychromatique interagit avec un solide ou avec des molécules, on observe une absorption à certaines fréquences propres au solide ou à la molécule. Cette absorption, traduite sous forme de pics, correspond à des fréquences de vibrations (ou « mode de vibration »). Chaque mode de vibration est caractérisé par une énergie particulière. Cette technique permet d'analyser la matière à l'état gazeux, liquide ou solide.

Nous avons utilisé la spectrométrie infrarouge pour étudier les transformations des poudres de gel avec le traitement thermique à différentes températures. Pour cela, nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier de type PHILIPS-PU49800. Les spectres infrarouges des poudres du gel ont été enregistrés dans le domaine de nombre d'onde de 0– 4000 cm^{-1} .

II. 1. 2 Analyse thermique

Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse différentielle

La thermogravimétrie consiste en l'étude de la variation de masse d'un échantillon lorsque ce dernier est placé dans un environnement thermique et physico-chimique contrôlé. L'instrument de mesure est donc un outil de pesage. La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, fixes ou évolutifs telles que la température, l'atmosphère, le vide, le champ magnétique, la pression, l'irradiation. Une pesée précise, continue et enregistrée permet de suivre l'évolution d'une substance soumise à des conditions d'environnement elle même enregistrées en continu. Le principal paramètre est souvent la température d'où le nom usuel de thermogravimétrie

Principe et utilisation

Le principe de cette technique d'analyse est la mesure du gain ou la perte en poids d'un matériau en fonction de la composition atmosphérique et de la température. Le cas le plus fréquent est la perte de poids en fonction de la température ou du temps, dans une atmosphère de composition et pression données :

- évaporation, sublimation, décomposition lente

- changement structural ou chimique avec perte stœchiométriques ou non, d'un ou plusieurs éléments constitutifs ;
- corrosion avec formation d'un composé volatil, etc.

Mais on étudie aussi fréquemment la fixation, sur l'échantillon, d'un élément de l'atmosphère présente :

- oxydation (corrosion), chloration, fluoration, etc;
- adsorption (surfaces spécifiques, diamètre et surface des pores, énergie de liaison);
- formation d'un composé défini (hydratation, carbonatation).

Un thermo analyseur gravimétrique doit donc permettre le contrôle rigoureux de la qualité de l'atmosphère. Il est constitué essentiellement des éléments suivants:

- une balance à rééquilibrage magnétique automatique et enregistrement continu;
- un four dépendant du domaine de température exploré;
- dispositifs de conditionnement gazeux : balayage, vide primaire ou secondaire avec accessoires de contrôle (jauges de pression, manomètres).

Ce dispositif de pesage et de conditionnement est complet pour permettre les mesures couplées : gravimétrie DTG, ATD, analyse de gaz. Un ensemble : traitement numérique exploite les mesures convertisseurs numériques et interfaces, calculateurs, imprimante et traceur de courbe. Pour l'analyse des poudres des gels élaborées par la voie sol gel, on a utilisé l'équipement d'analyse thermogravimétrique TG 96, de marque SETARAM équipé de deux options :

- analyse thermique différentielle (ATD) et la thermogravimétrie simultanément.
- analyse thermogravimétrie seule.

Le dispositif de mesure est équipé d'un capteur de température et des changements de l'enthalpie. Cet équipement est muni d'un four à élément chauffant en graphite pouvant atteindre les hautes températures. La chambre d'analyse en alumine nous permet de travailler sous différentes atmosphères (oxydante, neutre et réductrice). Le dispositif expérimental comprend une thermobalance Setaram type TG 96, couplée à un four à élément chauffant en graphite régulé par un programmeur et refroidi par eau. Cette technique nous a permis de suivre les différentes transformations de la poudre du gel dans un domaine de température très large. Et pour ce faire, nous avons utilisé une thermobalance SETARAM TAG24. Celle-ci permet de détecter des variations de masse de 0.2 µg. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple platine/platine rhodié, placé directement sous l'échantillon. L'enregistrement des résultats

(évolution de la température, variation de masse de l'échantillon) se fait sur le logiciel grâce à un boîtier de mesure assurant la liaison avec un micro-ordinateur. L'échantillon peut être descendu rapidement dans la zone chaude du four ou en être extrait grâce à un dispositif de relevage manuel.

II. 1. 3 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier les phases présentes dans l'échantillon par comparaison aux cartes internationales de diffraction JCPDS, de déterminer les paramètres de maille d'un réseau cristallin et des positions atomiques (méthode de Rietveld), ainsi que de calculer la taille moyenne des cristallites « d_{DRX} » en appliquant la méthode de Scherrer.

Tous les diagrammes de DRX ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre BRUKER, modèle D 8.

L'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique produit par une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, bombardée par des électrons (émis par un filament de tungstène) accélérés sous une tension de 45 kV. Le diffractomètre est équipé de fentes de Soller à l'avant du porte échantillon tournant d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (Cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires, de telle sorte à obtenir simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter.

Le diffractomètre peut fonctionner suivant deux modes celui-ci, permettant ainsi d'éliminer la radiation $K\beta$.

- diffraction de rayons X classique $\theta/2\theta$ pour la caractérisation des poudres;
- diffraction de rayons X en incidence rasante $\alpha/2\theta$, où α est l'angle (de l'ordre de 0,5) que forme le faisceau incident rasant avec la face avant de l'échantillon (technique adaptée à l'étude des couches minces).

Le diffractomètre est couplé à un micro-ordinateur ce qui permet le traitement des diffractogrammes. Le logiciel Diffract-plus basé sur les fiches J.C.P.D.S faisant correspondre les distances inter réticulaires "d" aux angles " 2θ " enregistrées a été utilisé.

La taille moyenne des cristallites

Une autre information que l'on peut obtenir des diagrammes de diffraction de RX, est la taille moyenne des cristallites. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer. Dans tous les cas, on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic $\Delta(2\theta)$ (figure. II 1). La plus connue est la

méthode de Scherrer [92]. On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante :

$$d_{DRX} = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)_{int} \cos \theta} \quad (II.1)$$

d_{DRX} : taille des cristallites du pic considéré,

K : facteur de forme, voisin de 1

$\Delta(2\theta)_{inst} = \Delta(2\theta)_{exp} - \Delta(2\theta)_s$: correction instrumentale dans l'approximation de profil Lorentzien, élargissement du pic dû à l'effet de taille et à la déformation du paramètre de maille, déterminé par rapport à un standard,

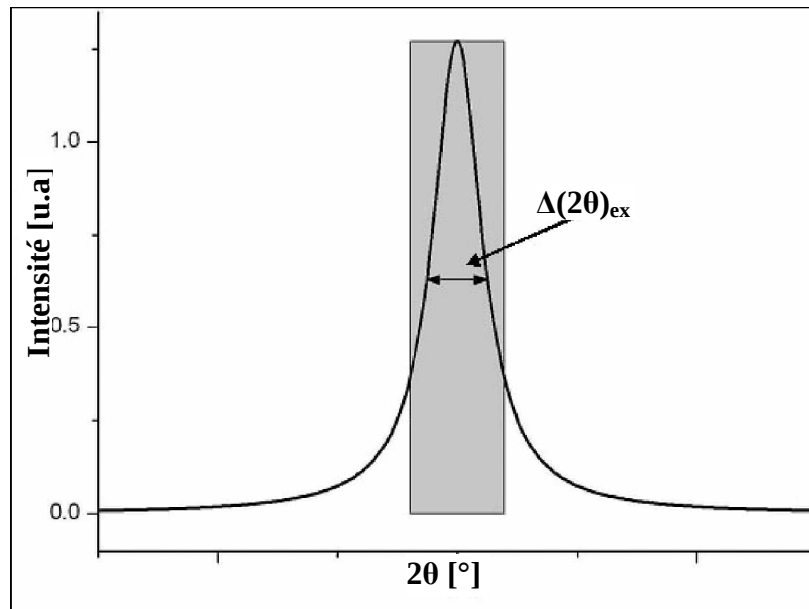


Figure II.1 Principe de détermination de la grandeur des cristallites.

Profil Lorentzien de raie.

$\Delta(2\theta)_{exp}$: largeur à mi-hauteur des réflexions de l'échantillon,

$\Delta(2\theta)_s$: largeur à mi-hauteur des réflexions d'un standard (pour l'échantillon qui est bien cristallisé),

$\theta(\text{rad})$: angle de Bragg,

$\lambda(\text{nm})$: longueur d'onde du rayonnement X.

Le paramètre de maille de la structure spinelle, a_0 , a été déterminé à partir de la distance entre les plans réticulaires $d_{(hkl)}$ principaux. Pour ce faire, on utilise la relation pour une maille cubique:

$$a_0 = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

où d représente la distance réticulaire déterminée à partir de la relation de Wulff-Bragg [93].

II. 1. 4 Technique B.E.T.

La surface spécifique d'une poudre est le rapport entre la surface totale des particules et la masse de celles-ci. La méthode (Charpin et Rasneur 1982) consiste à mesurer le volume d'azote ultra pur adsorbé sur la surface des particules et utiliser la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) pour obtenir la surface spécifique [14, 94-97]. Si on suppose que les particules primaires sont des sphères non poreuses, il est alors possible d'obtenir la taille des particules à partir des valeurs de surface BET et de la masse volumique, en admettant que le grain est sphérique de diamètre d_p , et N est le nombre de grain par gramme. Ainsi, $S_p = N\pi d_p^2$ et $N = \frac{6}{\rho_{ox} \pi d_p^3}$ à partir de ces deux équations on obtient :

$$d_p = \frac{6}{S_p \rho_{ox}} \quad (\text{II.2})$$

où:

S_p : surface spécifique (m^2/g) ;

d_p : diamètre de la particule (nm).

ρ_{ox} : masse volumique de l'échantillon (g/cm^3)

II. 1. 5 Microscopie électronique à balayage

Une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. L'image de l'échantillon apparaît alors sur l'écran et peut être enregistrée sur un film photographique. L'agrandissement de l'image (reflet de la surface observée) est égal au rapport entre la longueur de balayage sur l'écran et la

largeur de balayage sur l'échantillon. Pour faire varier l'agrandissement, on fait varier cette dernière, la focalisation du faisceau restant fixe.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

Nous avons utilisé, dans le cadre de ce travail ; un microscope électronique à balayage (MEB) ESEM XL30 couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX). Les observations sont réalisées sous des tensions allant de 10 à 25 kV. Les images sont obtenues en utilisant les électrons secondaires ou rétrodiffusés, collectés par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. Des microanalyses de composition chimique ont été également réalisées. Cet appareil nous permet par la même occasion, de faire une analyse qualitative par rayon X des divers éléments présents dans l'échantillon.

La microscopie électronique à balayage, dans le cas des nanomatériaux, reste l'une des techniques d'études peu efficace 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'aspect statistique des agglomérats des poudres et nous permet de visualiser la surface des films de polypyrrole sur les électrodes.

II. 2 Techniques de caractérisation électrochimique

II. 2.1 La voltammétrie cyclique

La voltammétrie à balayage linéaire de potentiel est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. On impose, à l'électrode d'un système électrochimique, une tension $E(t)$ et on étudie l'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui la traverse. Les courbes de polarisation $I = f(E)$ (ou intensité potentiel) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu.

En voltammétrie linéaire la tension d'électrode $E(t)$ suit une loi affine de la variable t et des segments de droite affine dans le cas de la voltammétrie cyclique (figure II.2).

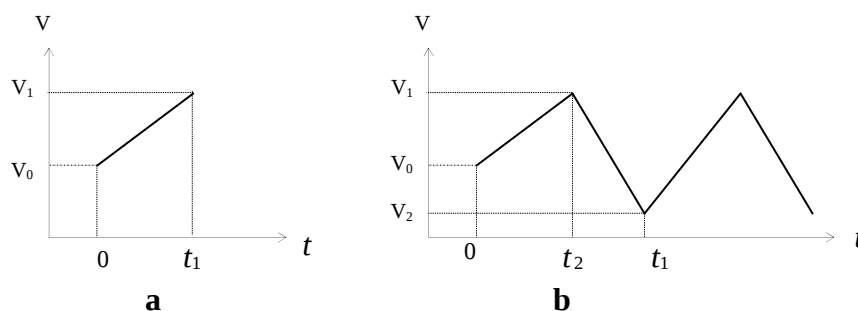


Figure II. 2 Voltammétrie linéaire (a) et voltammétrie cyclique (b).

En voltammétrie, l'évolution de la tension a pour expression [98] :

$$E = E_i + v_b t \quad (\text{II-3})$$

avec:

E : Potentiel de l'électrode indicatrice (Volt)

E_i : Potentiel initial appliqué à l'électrode

v_b : Vitesse de balayage, $v_b = \frac{dE}{dt}$ (V/s)

t : Temps (s)

On peut, en particulier, envisager d'effectuer un balayage retour immédiatement à la suite d'un balayage de potentiels en inversant le sens de l'évolution de E (en conservant la même vitesse de balayage qui devient $-v_b$)

Le signe (+) dans l'équation (II-3) correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe (-) à un balayage vers les tensions négatives. L'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltammétrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur $E(t)$, porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme. Dans le cas d'un balayage cyclique en tension on indique par des flèches le sens de balayage (figure II. 3). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont présentées sur la figure II.3 :

I_{pa} , I_{pc} : courants 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 anodiques et cathodiques

ΔE : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

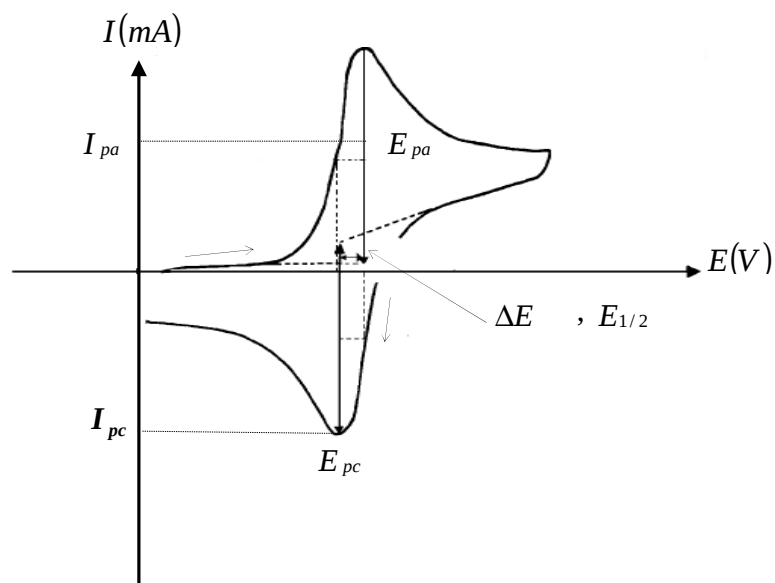


Figure II. 3 Allure générale d'un voltammogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques

A cause de sa simplicité la voltammétrie cyclique reste une méthode d'analyse très utilisée pour la caractérisation des électrodes modifiées. On peut étudier, par cette technique, la cinétique d'une réaction électrochimique et le comportement des espèces électroactives présentes à la surface de l'électrode qu'il s'agisse de monocouches ou de polycouches. Cette technique 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 (figure II. 4). La surface hachurée présente la charge fournie lors du balayage anodique.

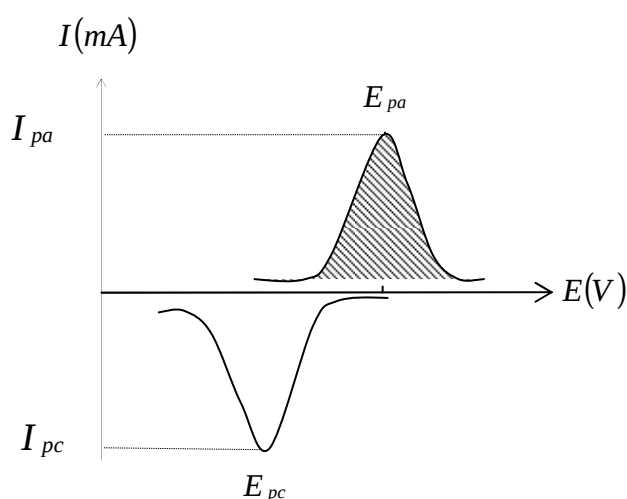


Figure II. 4 Courbe de voltammétrie cyclique pour une réaction rédox

La charge faradique $Q(C.cm^{-2})$ représente la charge fournie par le générateur de courant pendant le dépôt. Elle est calculée par l'équation suivante :

$$Q_f = \int_{t_0}^{t_f} i(t) dt \quad (II. 4)$$

$Q_f(C.cm^{-2})$: la charge faradique calculée sous le pic

$i(A.cm^{-2})$: La densité de courant

t : Temps

Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques [99]:

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage $I_p = f(v_b^{1/2})$ et $E_p = f(\log v_b)$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme de la réaction à l'électrode:

- Si $I_p = f(v_b^{1/2})$ est une droite passant par l'origine, la réaction qui se produit à la surface de l'électrode est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- Si $I_p = f(v_b^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.
- Si $E_p = f(\log v_b)$ est une droite de pente nulle : la réaction à l'électrode est rapide.

II. 2. 2 La Chronopotentiométrie

La Chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistrer la variation du potentiel en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts polymériques. Elle permet la préparation des films adhérents avec une épaisseur contrôlée, et des films de stabilité remarquable. L'allure générale d'un chronopotentiogramme est montrée en figure II. 5

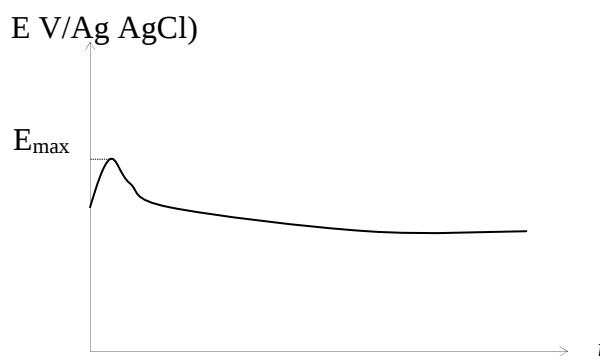


Figure II. 5 Chronopotentiogramme de l'électrodéposition d'un film de polymère

Le calcul de charge Faradique nous permet de remonter à l'épaisseur de film déposée. La masse déposée est proportionnelle à la quantité de courant électrique ayant traversé le système, selon la loi de Faraday:

$$m = \frac{M.i.t}{n.F} = \frac{M.Q_f}{n.F} = \rho.S.e \quad \text{d'où}$$

$$e = \frac{M.Q}{n.\rho.F} \quad (\text{II. 5})$$

e (cm) : Epaisseur de la couche du polymère déposée

M (g.mol⁻¹) : La masse molaire du monomère

n : Le nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique

F : Le nombre de Faraday égal à 96500 C

S (cm²): La surface géométrique d'électrode

ρ (g.cm⁻³): La densité du polymère.

II.2. 3 Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

Les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. On ne peut donc mesurer leur fonction de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible autour d'un point de fonctionnement considéré stationnaire pendant la durée des mesures. Dans ces conditions, on peut admettre que le système étudié se comporte comme un système linéaire invariant dans le temps.

On peut superposer une telle perturbation à un potentiel anodique ou cathodique continu ou au potentiel d'équilibre. Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer la réponse en potentiel, dans ce dernier cas, on utilise une régulation galvanostatique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à

l'interface électrode/électrolyte [100]. Comparée à l'étude de la caractéristique courant-potentiel (méthode stationnaire), la spectroscopie d'impédance présente en effet l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante de temps spécifique. Ainsi :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (processus d'adsorption, transport de matière...)

II.2. 3. 1 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette technique consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires. Le signal appliqué est de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \phi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage ϕ .

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport : $Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$ où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est une perturbation à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (figure II.7):

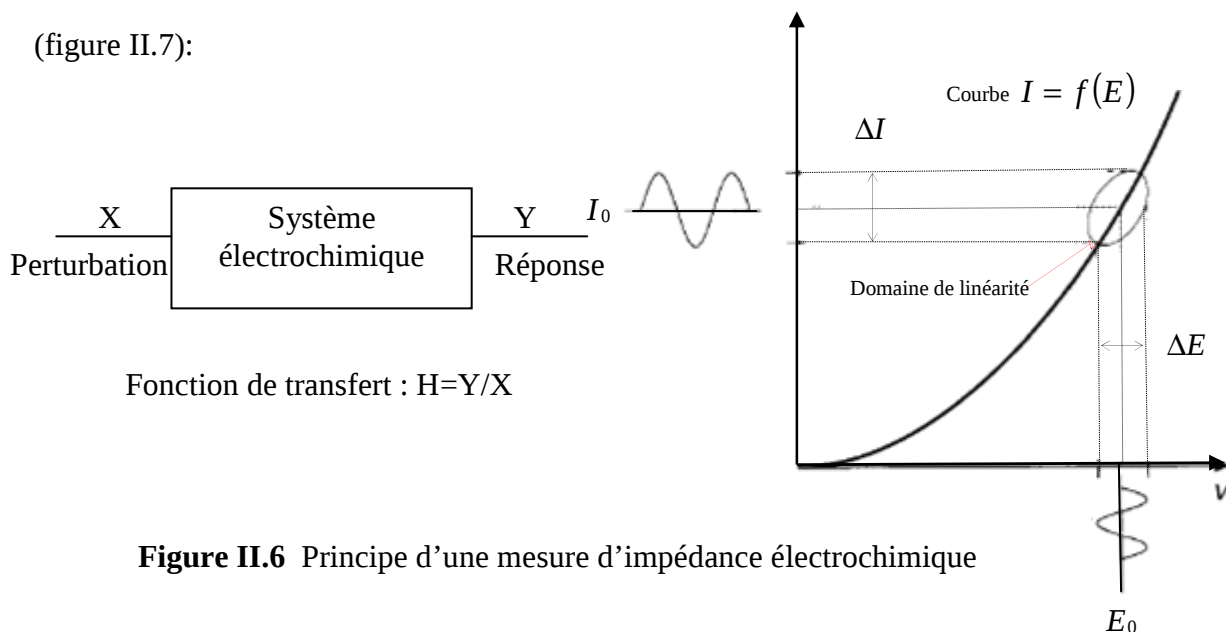


Figure II.6 Principe d'une mesure d'impédance électrochimique

Deux représentations permettent de décrire les variations de cette fonction de transfert en fonction de la fréquence imposée.

➤ **Représentation dans le plan Nyquist**

Cette représentation tracée (figure II.8) selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée.

➤ **Représentation dans le plan de Bode**

Dans le plan de Bode, on peut observer les variations du logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. Il conduit notamment à distinguer les différentes constantes de temps du système électrochimique par la présence de rupture de pente.

C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut distinguer les différentes étapes mises en jeu dans le mécanisme [101].

D'une manière générale, il existe deux voies parallèles de passage de courant à l'interface électrode/ électrolyte :

➤ Une partie du courant provient de la variation de charge emmagasinée dans la double couche interfaciale. Ce qui produira le courant capacitif I_c (courant de déplacement). Impédance

de la double couche : $Z_c = \frac{-j}{C_{dc}\omega}$ (II.6)

➤ L'autre partie du courant provient de la réaction faradique, accompagnant le transfert des électrons à travers l'interface (courant de conduction).

Impédance faradique : Z_F

Ajoutons en série à ces impédances une résistance de l'électrolyte R_s , ce qui conduit ainsi à un schéma électrique équivalent de la figure II. 8a; et l'impédance totale s'écrit :

$$Z_t = R_s + \frac{Z_F}{1 + j\omega C_d Z_F} \quad (\text{II.7})$$

Dans la région des très hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de la l'impédance totale correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte R_s . Autrement dit, l'impédance faradique est court-circuitée par la capacité de double couche et l'impédance se réduit à la résistance de l'électrolyte.

En général, pour un système polypyrrole/métal noble le spectre d'impédance électrochimique se compose d'un demi-cercle qui correspond au transfert de charge, suivi d'une droite, dont la pente est à 45°, associée à l'impédance de diffusion et finalement, d'une verticale indiquant un comportement purement capacitif (figure II.8b)

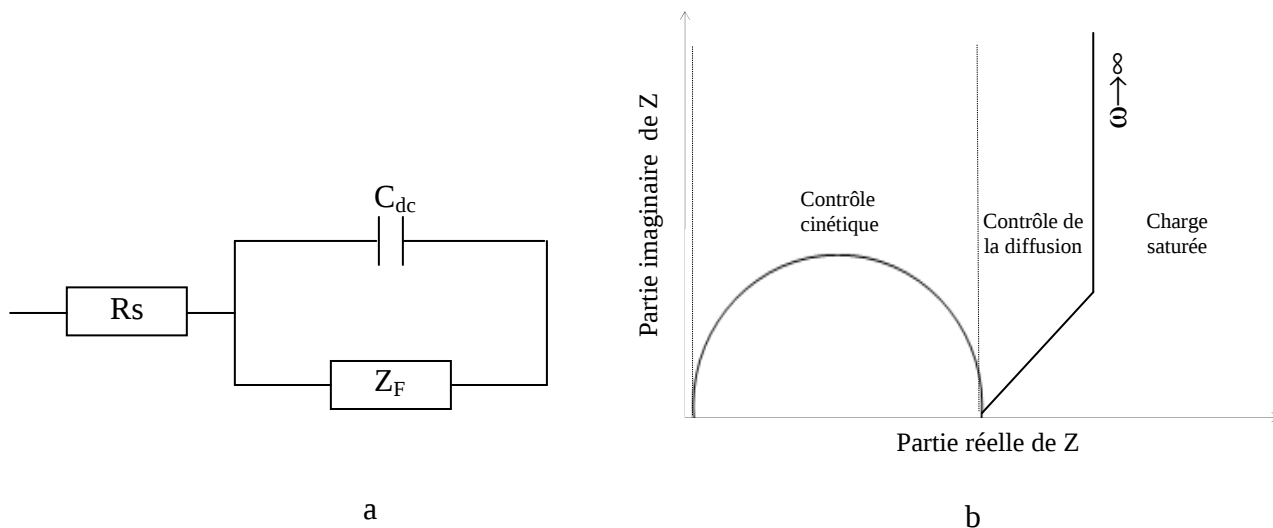


Figure II. 7 a) Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique Schéma de Randles [102] et b) Diagramme d'impédance schématique d'un polymère conducteur en situation bloquante

II.2. 3. 2 Processus électrochimiques et éléments de circuit électrique équivalent

Les courbes obtenues expérimentalement en spectroscopie 'impédance électrochimique peuvent être comparées à celles obtenues avec des circuits électriques équivalents. On représente les étapes du processus électrochimique par des composantes électriques. Ces circuits peuvent contenir des résistances, des capacités. Ces dernières doivent avoir une signification physique dans le mécanisme réactionnel étudié afin d'en valider la présence.

- **Résistance de la solution**

La résistance de la solution « R_s » prend en compte la résistance de l'électrolyte et de la cellule électrochimique. La résistance d'une solution ionique dépend du type d'ions présents, de leurs concentrations, de la température et de la géométrie de l'espace dans le quel la conduction ionique se fait.

$$R_s = \rho \frac{l}{S} \quad (\text{II.8})$$

Où ρ ($\Omega \cdot m$), est la résistivité de l'électrolyte S la surface (en m^2) des électrodes et l (m) la longueur séparant ces électrodes.

- **La capacité de double couche**

Une double couche se forme à l'interface électrode/électrolyte. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. L'impédance d'un condensateur d'une capacité C_{dc} est donnée par l'équation :

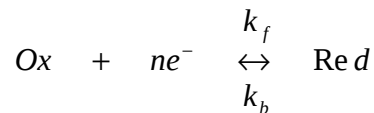
$$Z_{C_{dc}}(\omega) = -\frac{1}{j\omega C_{dc}} \quad (II. 9)$$

$$\text{avec, } C_{dc} = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{e}$$

où C_{dc} est la capacité, ϵ la permittivité diélectrique du vide, et e l'épaisseur du diélectrique.

- **Résistance de transfert de charge**

La perturbation sinusoïdale du potentiel lors de la mesure d'impédance peut entraîner aussi des processus faradiques. C'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction à la surface de l'électrode. En considérant l'équation suivante :



Deux cas sont à prendre en considération : soit la cinétique de la réaction est contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un control diffusionnel. Dans le cas où la cinétique de la réaction est limitée seulement par le transfert de charge, le courant faradique mesuré est indépendant de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système.

Sous une faible polarisation le système ($E \approx E_0$), le système est à l'équilibre et l'impédance mesurée est donc :

$$Z_{Rtc}(\omega) = R_t$$

Et l'expression de la résistance de transfert de charge est donnée par l'équation II. 10

$$R_{tc} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0} \quad (\text{II. 10})$$

Ou dans le cadre plus général :

$$\frac{1}{R_t} = \frac{n^2 F^2 S}{RT} \left[-\alpha k_f \overline{C_{ox}} \right] \exp \left(\frac{-\alpha n F V}{RT} \right) - (1-\alpha) k_b \overline{C_{red}} \exp \left(\frac{(1-\alpha) n F V}{RT} \right)$$

R : la constante molaire des gaz

T : la température

n : le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

F : la constante de Faraday

I₀ : le courant d'échange à l'équilibre

α : le coefficient de transfert

k_b et k_f : les constantes de réaction

S : l'aire de la surface de l'électrode

$\overline{C_{ox}}$ et $\overline{C_{red}}$: les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites

V = (E - E₀) : E étant le potentiel auquel est effectuée la mesure d'impédance et E₀, le potentiel standard du système étudié.

• Impédance de Warburg

L'impédance de diffusion est connue aussi sous le nom de l'impédance de Warburg, selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes. Si, par exemple, la couche de diffusion est semi-infinie ; l'impédance de Warburg prend la forme suivante [125] :

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (\text{II.11})$$

avec :

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right]$$

Où C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et

D_{red} et D_{ox} sont les coefficients de diffusion respectifs.

Quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. La couche de diffusion est considérée d'une épaisseur finie. L'impédance de Warburg est donnée par l'équation suivante [125] :

$$Z_w(\omega) = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega \frac{\delta_n^2}{D}}\right)}{\sqrt{\omega^{1/2} \frac{\delta_n^2}{D}}} \quad (\text{II. 12})$$

où

R_d : résistance de Warburg

δ_n : l'épaisseur de la couche de diffusion.

D : coefficient de diffusion

- **Elément de phase constante**

Les éléments symbolisés par des capacités, tels que la double couche, agissent rarement comme des capacités pures. On observe plutôt un demi-cercle capacitif avec un centre décalé au dessous de l'axe des réels. Les explications les plus communément admises sont une inhomogénéité de l'électrode à l'origine de la dispersion de la constante de temps du circuit RC.

L'élément de phase constante, plus communément appelé CPE, a été introduit pour permettre la modélisation des courbes expérimentales. L'impédance associée à un CPE a pour expression mathématique [125]

$$Z_Q = \frac{(j\omega)^{-n}}{Q} \quad (\text{II. 13})$$

En fonction de la valeur de l'exposant, le CPE présente un comportement analogue aux composants classiquement utilisés dans les circuits équivalents.

En effet, si n est très proche ou égal à 1, le CPE est une capacité, dans le où n est proche de 0, le CPE représente une résistance, s'il est proche de -1, le comportement est celui d'une inductance et en fin, pour $n = 0.5$, le résultat est équivalent à l'impédance de Warburg.

*Elaboration et caractérisation des électrodes
composites*

III. 1 Etude expérimentale

III. 1. 1 Elaboration des poudres d'oxyde mixte de structure $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$

Les échantillons d'oxyde mixte élaborés sous forme de poudres par voie sol gel à différents paramètres physiques et chimiques. En effet, les oxydes $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ ont été préparés dans des rapports massiques de 10:90 de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec l'acide oxalique en premier lieu puis avec l'acide citrique en deuxième lieu.

Ces agents complexant sont ajoutés à la solution afin d'empêcher des précipitations durant la transition sol-gel.

Méthode 1 : L'agent complexant est l'acide oxalique

Le protocole expérimental adopté consiste en un mélange de quantités des nitrates de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans l'éthanol (95%). Une solution 0.15 mol.L^{-1} d'acide oxalique dans l'alcool (99.8%) est ensuite ajoutée, en petite quantités, pendant 20 minutes sous agitation magnétique (500 trpm) à la température ambiante. Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation pendant 24 heures. Dans une seconde étape, on chauffe ce mélange à 80°C sous agitation constante jusqu'à la formation du gel de couleur rose clair. Le pH du gel est égal à 0.5. On additionne ensuite à une partie de ce gel, une solution de NaOH concentrée, afin d'atteindre un pH = 6.5. On obtient à ce stade, un gel de couleur gris.

Les gels sont séchés à 100°C pendant 4heures après quoi, un xérogel de couleur rose se forme. La dernière étape du processus consiste à appliquer deux types de traitement thermiques :

- ❖ Cycle 1 : chauffé à 300°C pendant 2heures
- ❖ Cycle 2 : chauffé à 350°C pendant 2heures

La figure III. 1 schématise le protocole opératoire de la synthèse des nanopoudres de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ par la méthode 1

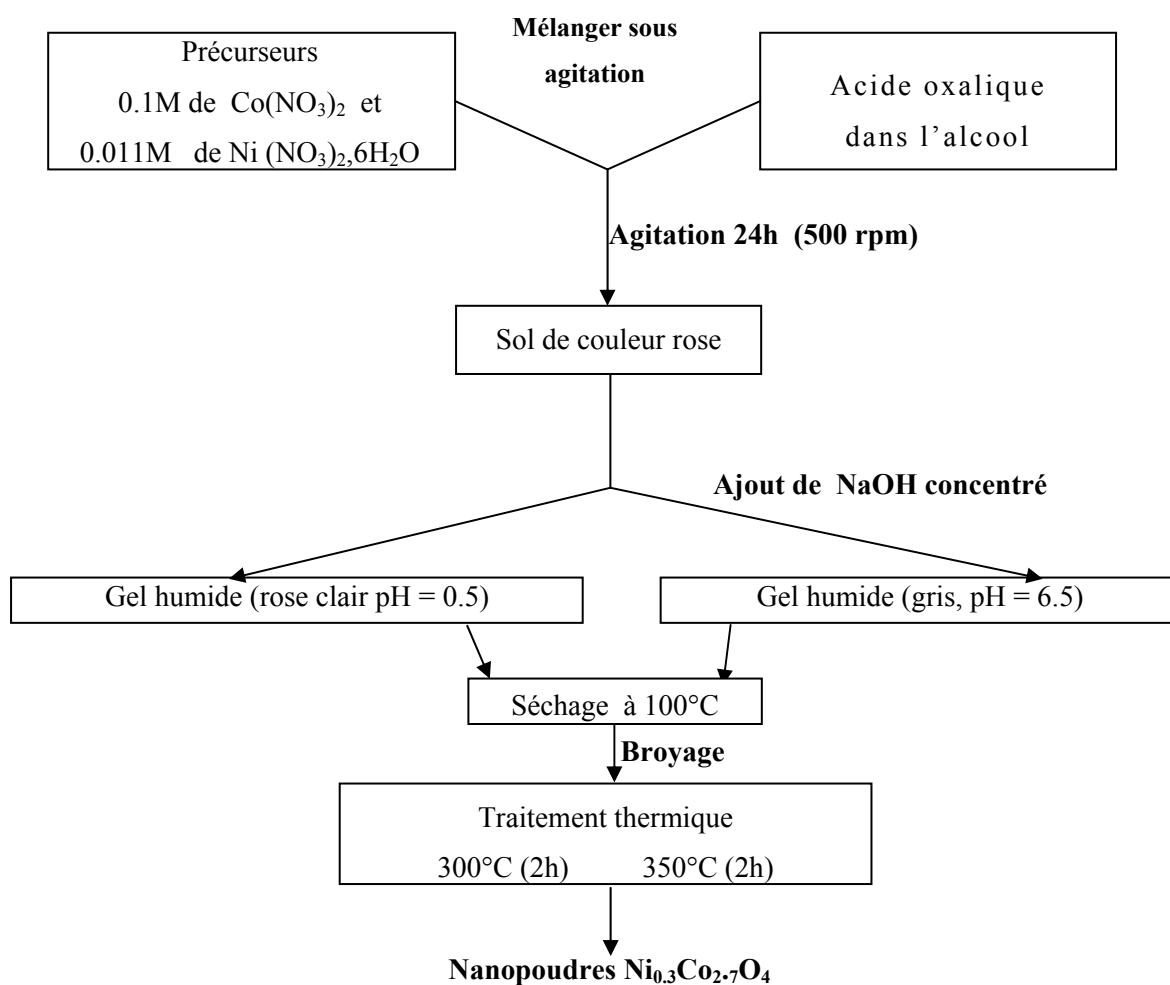


Figure III. 1 Organigramme de la synthèse de nanopoudres $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ élaborée par la méthode 1

Méthode 2 : l'agent complexant est l'acide citrique

Les quantités de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissoutes dans une solution aqueuse saturée d'acide citrique. Le rapport $\text{Co}:\text{acide} = 1 : 2.5$; le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 heures à la température ambiante. L'excès d'eau est ensuite éliminé en chauffant le mélange à 80°C . Un gel rose foncé est formé, le pH du gel est égal à 0.5 . Pour mettre en évidence l'influence du pH sur les propriétés physiques et chimiques des oxydes formés, on ajoute à une partie ce gel seulement, une solution concentrée de NaOH jusqu'à un pH de 6.5 . Le gel obtenu est de couleur violette, on laisse reposer les deux échantillons de gel pendant une semaine.

Les étapes suivantes sont identiques à celles de la méthode 1. Autrement dit, les gels sont séchés à 100°C pendant 4 heures après quoi un xérogel de couleur rose se forme.

Deux cycles de traitement thermique sont alors appliqués aux gels obtenus :

- ❖ Cycle 1 : chauffé à 300°C pendant 2h

❖ Cycle 2 : chauffé à 350°C pendant 2h

La figure III. 2 schématise le protocole opératoire de la synthèse des nanopoudres de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ par la méthode 2

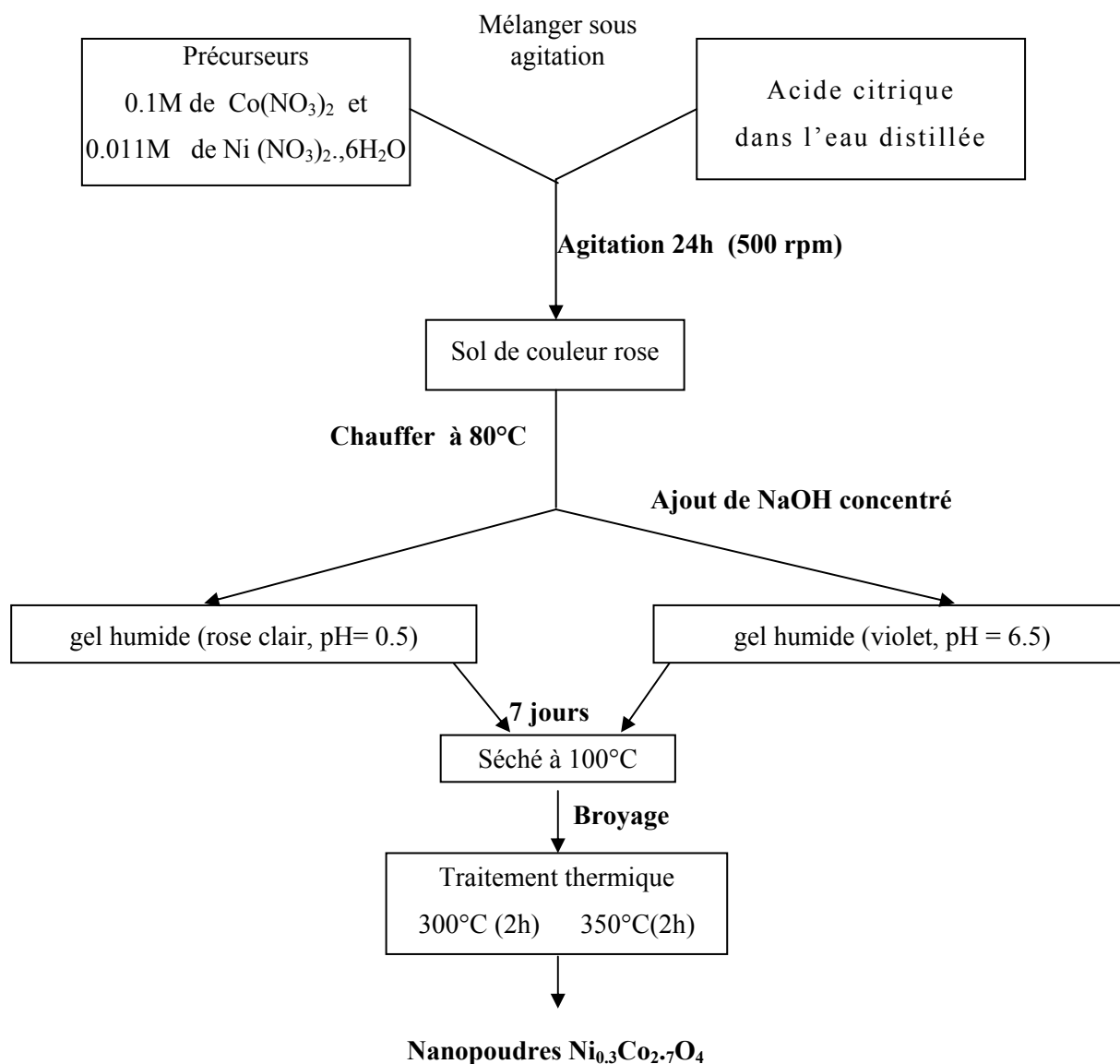


Figure III. 2 Organigramme de la synthèse de nanopoudres de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ élaborée par la méthode 2

III. 2 Résultats et discussion

III. 2. 1 L'analyse Infra-Rouge par Transmission IR

Des pastilles de KBr incluant le matériau à analyser sont formées en broyant 220 mg de KBr avec 1 mg de poudre de gel traité à différentes températures à savoir, 100, 200, 250, 300, 350°C jusqu'à obtention d'une poudre ayant la consistance d'une farine. La poudre est alors

pressée sous 10 tonnes pendant 10 minutes. La pastille ainsi obtenue est analysée. Les spectres infrarouges des poudres du gel ont été enregistrés dans le domaine $0 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. L'échantillon à analyser est placé entre deux fenêtres de transmission à l'aide d'un portoir. Chaque spectre est enregistré par rapport à un spectre de référence qui correspond au portoir nu (sans pastille).

Les analyses en infrarouge des poudres sont présentées sur la figure III 3. Les spectres présentés nous renseignent sur le départ des différents groupements organiques et la formation de la structure spinelle de l'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$, par l'évolution des différentes bandes d'absorption en fonction de la température de traitement.

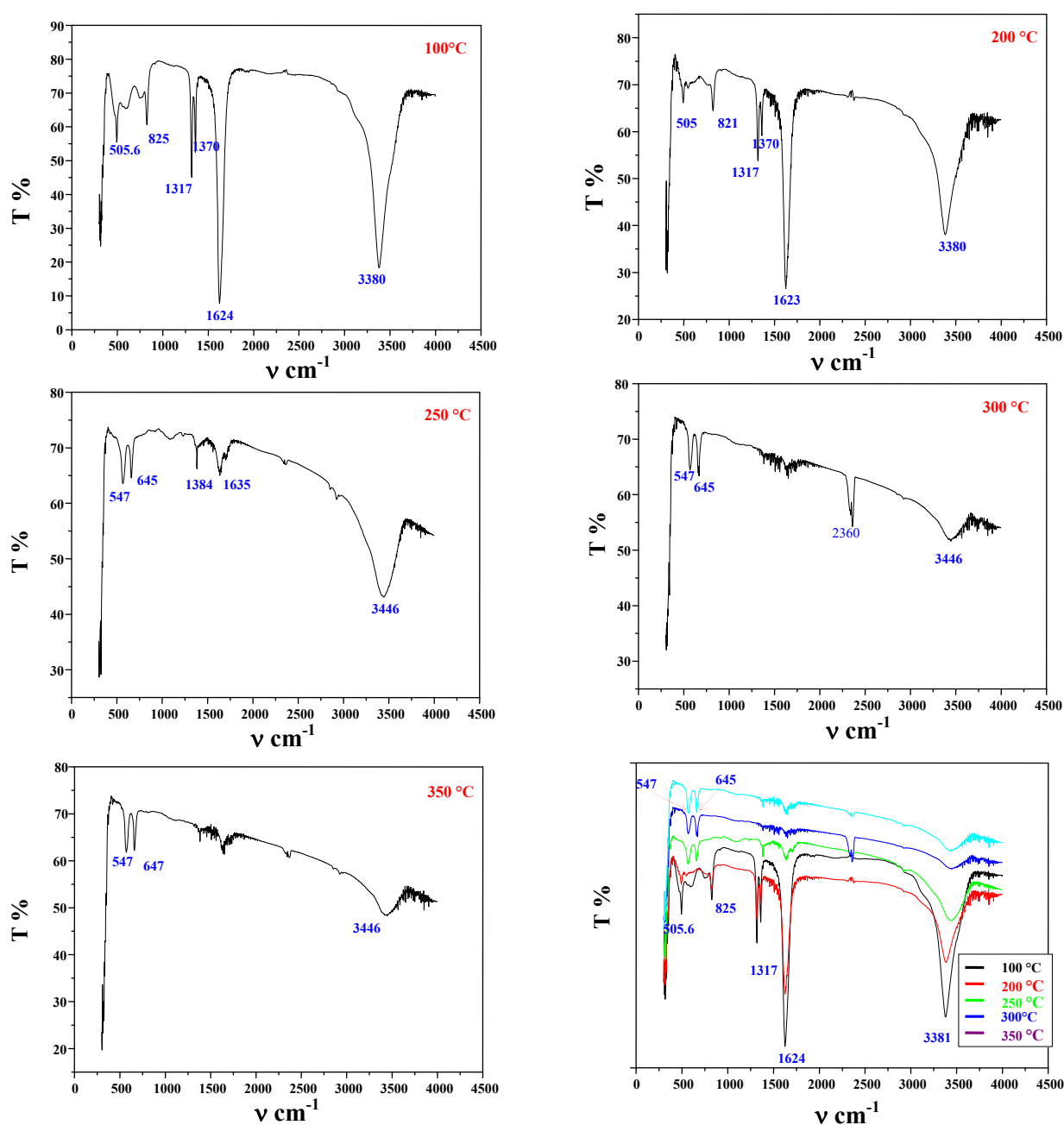


Figure III. 3 Spectres d'analyse infrarouge effectués sur des poudres de gel séchées à différentes températures

Pour les gels séchés à 100 et 200°C, on note la présence d'une bande à 825 cm^{-1} ; elle correspond à la vibration de l'ion NO_3^- et deux bandes aux alentours de 1600 et 1380 cm^{-1} correspondant aux bandes d'élongation antisymétrique et symétrique de vibration NO_2 respectivement [103]. A 800 cm^{-1} , on observe une bande de vibration correspondant à la chaîne alkyl C-H. La bande située à 1317 cm^{-1} caractérise la vibration C-C. La bande fine et intense à 1623.9 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la double liaison C=O de la fonction COOH de l'acide. Toutes ces bandes disparaissent dans les spectres des poudres calcinées à 300 et 350°C.

Une bande large centrée à 3380 cm^{-1} présente dans tous les spectres mais au fur et à mesure que la température de traitement augmente elle devient faible et large. Elle correspond à ν_{OH} de H_2O [103, 104].

Deux nouvelles bandes apparaissent dans les spectres des poudres calcinées à 250, 300 et 350°C centrées à 547 et 645 cm^{-1} respectivement. Elles sont caractéristiques de la bande d'absorption de la structure spinelle. Windisch et *al* [105] ont obtenu le même résultat en analysant une couche mince d'un oxyde de même composition (figure III. 4).

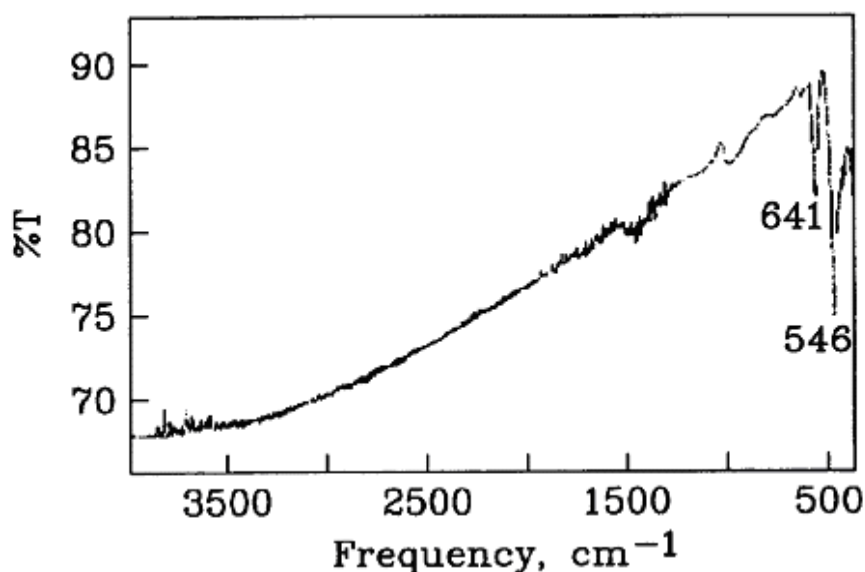


Figure III. 4 Spectre infrarouge d'une couche mince de NiCo_2O_4 [105]

III. 2. 2 Analyses thermogravimétrique (ATG) et analyse différentielle ATD

Cette technique permet de suivre les différentes transformations de la poudre du gel séché à 100°C. Nous avons utilisé une thermobalance SETARAM TAG24. Celle-ci permet de détecter des variations de masse de 0.2 μg . Pour ce faire, 14 mg de poudre sont introduits dans un

creuset en alumine de 150 μ l, en fait augmenter la température de 100°C jusqu'à 800°C avec une vitesse de montée de 5°C/mn, sous argon. Les thermogrammes obtenus pour les deux compositions d'oxydes sont reportés sur la figure III. 5 a et b.

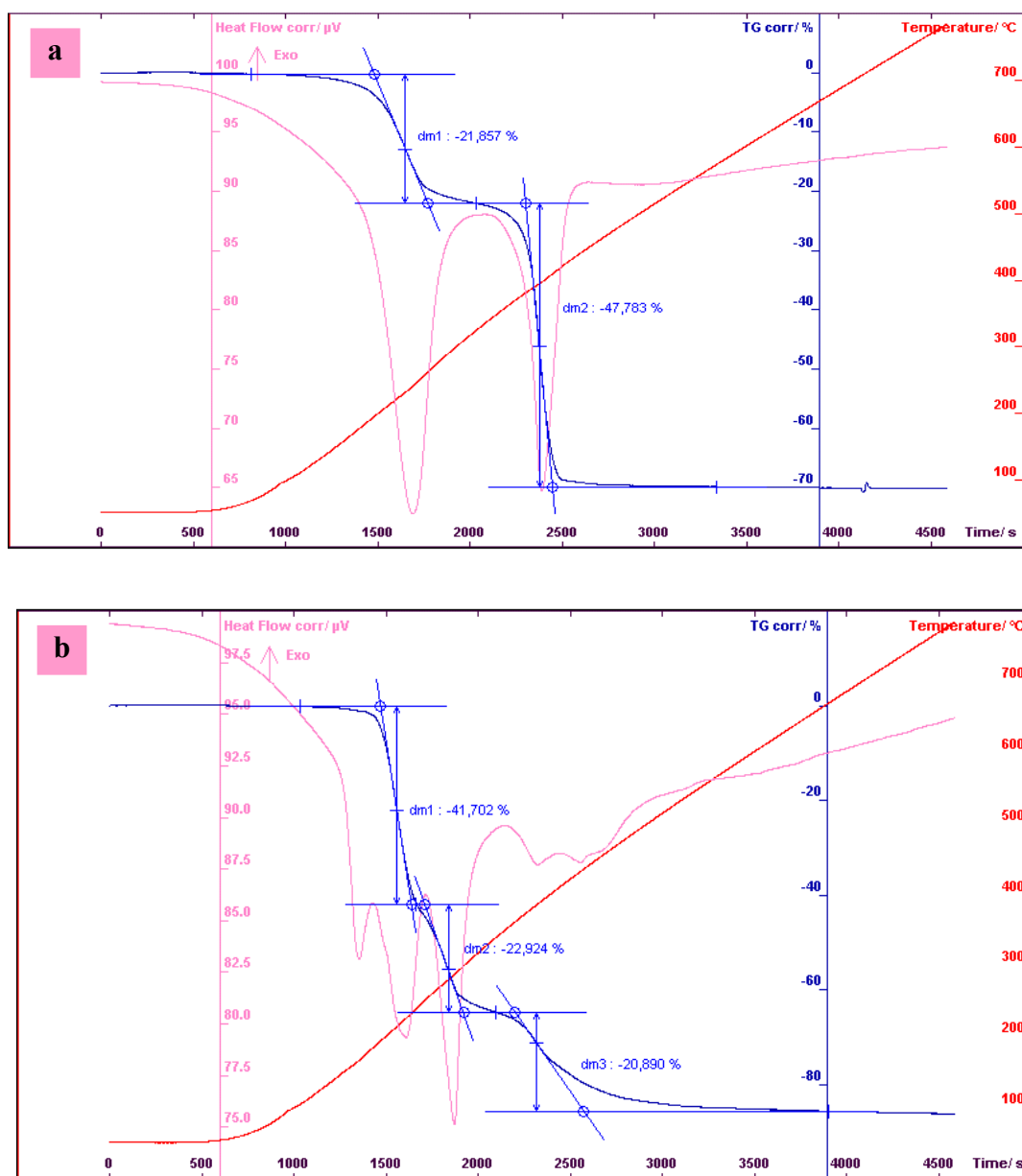


Figure III. 5 Courbe ATG – DTG des poudres du gel de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$. **a)** préparée par la méthode 1 et **b)** préparée par méthode 2

Dans le cas de l'oxyde élaboré par la méthode 1, nous avons enregistré une perte de masse de 21.857 % dans le premier intervalle de température [100 – 300°C], (figure III. 5 a). Cette perte est due à la déshydratation des molécules d'eau contenues dans les précurseurs, à la décomposition de l'acide oxalique à partir de 160°C en plus de la décomposition des nitrates

qui commence à partir de 200°C. Dans le deuxième intervalle de température [300 – 420°C] la perte de masse est plus importante, soit 47.783 %. Elle correspond à la décomposition des nitrates. Au-delà de 420°C aucune perte n'a été observée.

Pour le deuxième échantillon synthétisé par la méthode 2, l'allure de la courbe (figure III. 5 b) présente trois paliers. Dans ce cas, il y a formation de deux complexes qui se décomposent à des températures différentes. Lors du premier intervalle de température [100 – 200°C] la perte de masse de 41.702%, est due à l'évaporation des molécules d'eau contenues dans le gel et à la décomposition du premier complexe. Le deuxième palier est observé entre [200- 320°C], nous avons enregistré une perte de masse égale à 22.924%; elle correspond à la décomposition du deuxième complexe formé et à la décomposition des nitrates qui commence à partir de 200°C.

En fin, une dernière perte de masse enregistrée dans l'intervalle de température [360-540°C] ; celle-ci est due seulement à la décomposition des nitrates. La décomposition continue jusqu'à 500°C environ. Cela étant vraisemblablement du à la grande surface que possède ces poudres (39 et 73m²/g). Au-delà, on observe une parfaite stabilité de l'oxyde.

III. 2. 3 Diffraction aux rayons X

La mesure des paramètres cristallins des poudres a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type BRUKER, modèle D 8 avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha}=1.5418\text{\AA}$). La condition d'enregistrement est de 0.02°/ 5 s pour 2 θ prise entre 10° et 90°. Les diagrammes de diffraction de rayons X sont traités à l'aide de la chaîne de programmes DIFFRACT-AT et COPYRIGHT version 3.3. La recherche des phases est suivie d'une identification par un examen sur un écran graphique où on superpose le diagramme du fichier étalon à celui de l'échantillon analysé.

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) effectuées sur les poudres obtenues par les deux méthodes ont révélé que pour l'oxyde élaboré par la voie sol gel, toutes les raies s'indexent dans le système cubique à faces centrées de type spinelle, de groupe spatial $O_h^7(Fd3m)$. Cette méthode nous a permis d'obtenir une pureté de la phase spinelle assez élevée. Les figures III. 6 a, b présentent les diffractogrammes des huit échantillons élaborés par les deux méthodes pour différents pH et différentes températures de calcination.

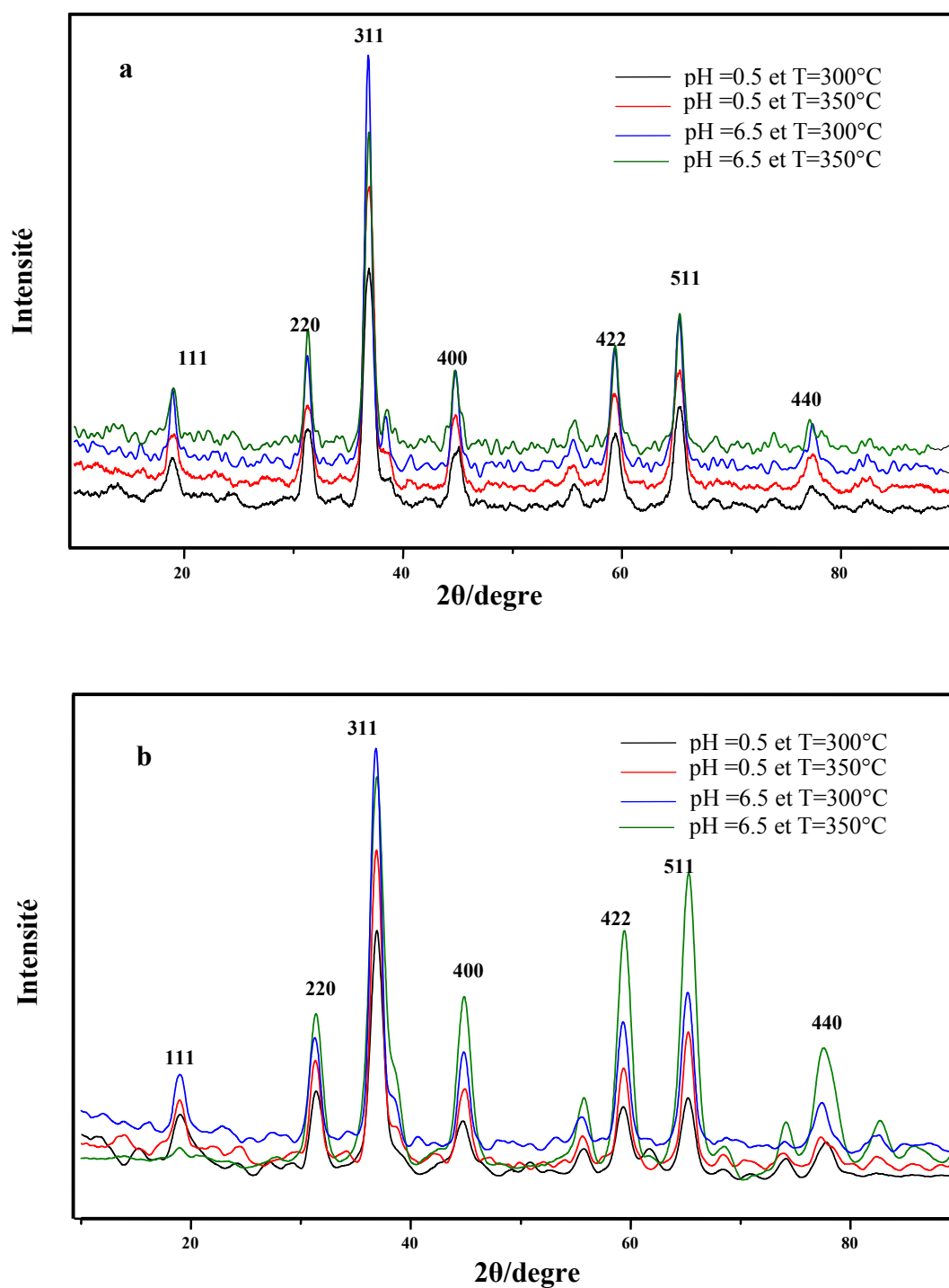


Figure III.6 Diffractomètre des oxydes $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$: élaborés par : a) méthode 1. b)

Le paramètre de maille de la structure spinelle, a_0 , a été déterminé à partir de la distance entre les principaux plans réticulaires $d_{(hkl)}$. Le tableau III.1 regroupe les résultats cristallographiques obtenus pour l'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ préparé.

Tableau. III 1 Paramètres cristallographiques calculés sur les oxydes élaborés par voie sol gel

	$\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$	NiCo_3O_4 ASTM	
		9-418	hkl
d_(hkl)	4.682	4.690	111
	2.867	2.869	220
	2.445	2.447	311
	2.341	2.342	222
	2.027	2.029	400
	1.655	1.656	422
	1.560	1.562	511
	1.433	1.434	440
Paramètre de maille a₀ (Å°)	8.11	8.128±0.013	

La taille des particules est calculée à partir de la relation de Scherrer [106]:

$$d_{DRX} = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta)_{inst} \cos \theta} \quad (\text{III. 1})$$

La taille des particules déduites à partir des analyses par DRX varie en fonction des différents paramètres expérimentaux. Les résultats sont regroupés dans le tableau III. 2.

Tableau III 2 Taille des particules calculées par la méthode de Scherrer.

	Méthode 1				Méthode 2			
pH	0.5		6.5		0.5		6.5	
Température de calcination (°C)	300	350	300	350	300	350	300	350
d_{p(DRX)} (nm)	15.2	23.2	14	17	13	20	13	14.2

L'importance de la méthode de préparation pour les différentes espèces électrocatalytiques a été suffisamment mentionnée dans la littérature. Beaucoup de paramètres relatifs à la synthèse, tels que : les sels précurseurs, les solvants, le pH du milieu de synthèse, la température de calcination, etc..., jouent un rôle important dans les propriétés physiques et électrocatalytiques. De nombreuses méthodes ont été utilisées pour la préparation de l'oxyde à valence mixte de cobalt et nickel sous forme de poudre. Si par exemple on fait une

comparaison de nos résultats avec ceux rapportés dans la littérature, J. L. Gautier et *al* [107] ont synthétisé l'oxyde de cobalt et nickel de même composition chimique ($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$) par la méthode de décomposition thermique des nitrates. Ils ont obtenus des poudres d'oxyde avec une surface spécifique de $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et la taille des particules est 35 nm. Pour la même composition avec la même méthode d'élaboration H. Nguyen et *al* [12] ont obtenus une taille de particules de 42 nm et une surface spécifique de $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Chi Bo et *al* [108] ont élaboré par la méthode de coprécipitation des nitrates un oxyde de composition chimique NiCo_3O_4 , en utilisant différents précipitant qui sont l'hydroxyde de sodium, carbonate de sodium et l'acide oxalique. Ils ont obtenu des poudres d'oxyde de surface 67.19, 47.23 et $29.04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivement et la taille des particules des poudres élaborées sont d'environ 200 nm.

III. 2. 4 Technique B.E.T.

Les surfaces spécifiques sont déterminées à l'aide d'un manogramme STROHLEN INSTRUMENTS qui permet de mesurer le volume de gaz (N_2) adsorbé à la surface des particules et utiliser la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) pour obtenir la surface spécifique des poudres.

$$d_p = \frac{6}{S_p \rho_{OX}} \quad (\text{II. 2})$$

La masse volumique théorique du composé $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ est $\rho_{ox} = 6.06 \text{ g cm}^{-3}$. Les échantillons ont subi un dégazage de 24 heures sous un flux d'azote à 80°C . Les résultats sont regroupés dans le tableau.III.3.

Tableau. III. 3 Surface spécifique mesurées par la méthode de la B.E.T et taille des particules mesurée par la méthode de Scherrer et BET.

Ni _{0.3} Co _{2.7} O ₄								
Méthode	Méthode 1				Méthode 2			
pH	0.5		6.5		0.5		6.5	
Température de calcination (°C)	300	350	300	350	300	350	300	350
S m ² g ⁻¹	61	39		17.4	72.6	48		40.9
$d_{p(BET)}$ (nm)	16.2	25		56	13.6	20.6		24.2
$d_{p(DRX)}$ (nm)	15.2	23.2	14	17	13	20	13	14.2

III. 2. 5 Microscope électronique à balayage

Pour accéder à la morphologie des particules d'oxydes et des électrodes composites, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage. L'échantillon est déposé sur un détecteur permettant d'analyser ces rayonnements pour reconstruire une image de la surface et déterminer la présence des éléments dans la zone analysée. La microscopie électronique à balayage, dans le cas des nanomatériaux, reste une technique d'analyse peu efficace 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'aspect statistique des agglomérats des poudres ou sur la qualité et aussi la morphologie des électrodes composites élaborées.

Les poudres d'oxydes préparées par la voie sol-gel se présentent sous forme d'agrégats microniques. La poudre préparée méthode 1 est toutefois plus homogène et se caractérise par un grand nombre d'agrégats de forme sphérique, sans présence de plaquettes (Figure III. 7 a, a'). Pour la poudre obtenue par la méthode 2, on observe l'apparition de grains apparemment bien cristallisés sous forme de plaquettes coexistant avec des amas de poudre ultrafine (figure III. 7 b).

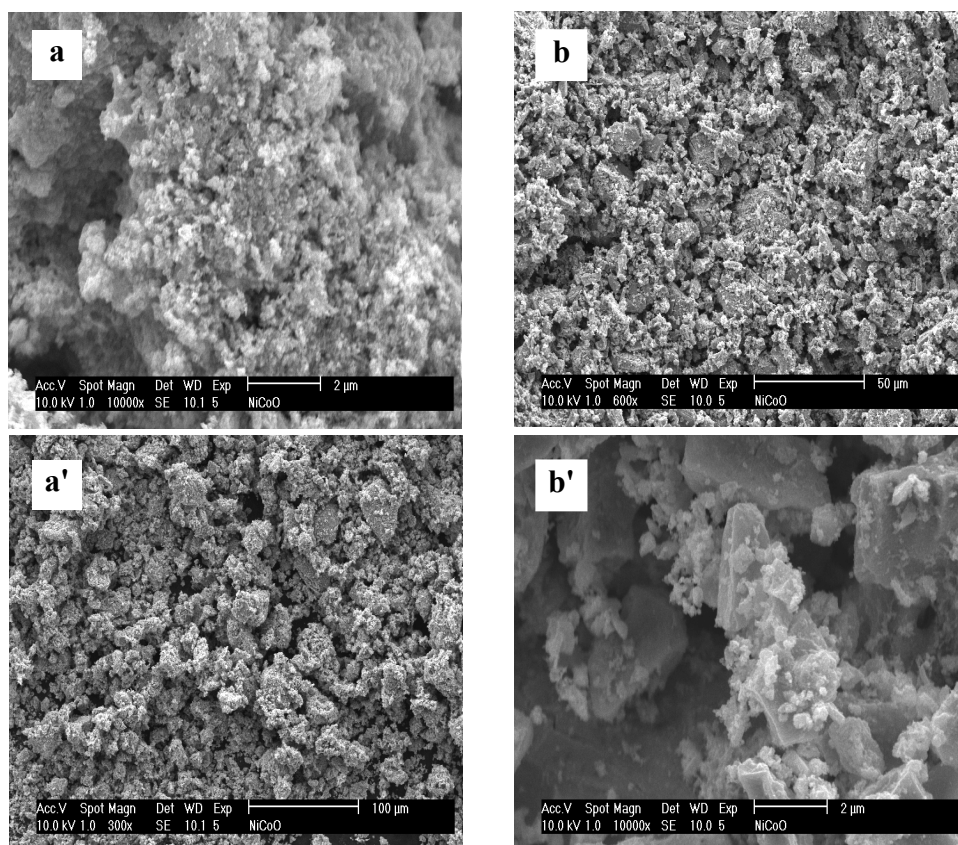


Figure III. 7 Images MEB des oxydes $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ calcinés 2h à 350°C. **a, a')** méthode-1 et **b,b')** méthode-2

III. 2. 6 Analyse élémentaire (EDS)

Des analyses élémentaires de la composition des oxydes et des films élaborés sont réalisées par la spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDS). La méthode d'échantillonnage pour ces mesures a été la même que celle utilisée pour le MEB.

Les analyses élémentaires de la composition des oxydes spinelles $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ sont réalisées par EDS, les spectres sont présentés sur la figure. III 8. Le tableau III. 8 regroupe les résultats obtenus pour les deux méthodes.

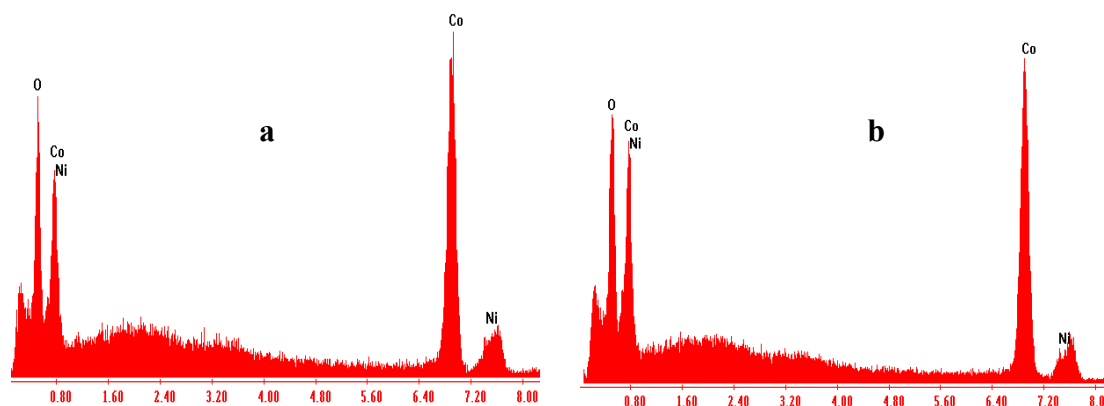


Figure III. 8 Spectres d'analyse par microsonde des poudres élaborées par la méthode sol-gel.

a) méthode 1. b) méthode 2

Tableau III. 4 Analyse élémentaire des oxydes en poudres de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ obtenus par voie sol

		Ni (% atomique)	Co (% atomique)
Méthode 1	Mélange de nitrates	10	90
	Poudre (ox)	11.2	88.8
Méthode 2	Mélange de nitrates	10	90
	Poudre (ox)	10.46	89.54

III. 3 Elaboration d'électrodes composites de structure CV/Ppy/Ppy($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$)/Ppy

Les expériences électrochimiques ont été réalisées, à température ambiante, dans une cellule électrochimique à trois électrodes sous atmosphère d'azote. L'électrode de travail est la section droite d'un disque en carbone vitreux (CV), de 5 mm de diamètre, compatible avec l'embout de l'électrode à disque tournant Radiometer. La contre électrode est une plaque de platine de $2 \times 1\text{cm}^2$. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl/ Cl^- de vtype Radiometer (XR300).

Le dispositif des mesures voltampérométriques est constitué d'un potentiostat/galvanostat EG&G modèle 273 A relié à un micro ordinateur grâce à une interface IEEE. La cellule d'électrolyse est reliée au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre. L'acquisition des données s'effectue à l'aide du logiciel Power Sine de EG&G Instruments.

L'électropolymérisation du pyrrole est réalisée, en mode galvanostatique, sur l'embout en carbone vitreux d'une électrode à disque tournant (TACUSSEL) de 0.2cm^2 . La vitesse de rotation de l'électrode est fixée à 500 tr/min de manière à homogénéiser le milieu et surtout avoir des conditions de reproductibilité de l'interface. En effet, le mode galvanostatique offre la possibilité de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité du film sur l'électrode [3]. Le volume de l'électrolyte pour l'électropolymérisation est 100 mL.

Avant chaque essai, l'électrode de travail est préalablement polie sur un disque tournant en feutre STRUERS PLANOPOC-2. Avant son immersion dans la solution d'électrolyse, elle est rincée à l'éthanol puis à l'eau distillée sous ultrasons pendant cinq minutes, pour éliminer toute impureté à la surface de l'électrode. Notons que le pyrrole est fraîchement distillé avant chaque essai. L'élaboration des films composites s'est effectuée en trois étapes.

Notons qu'avant de fermer le circuit permettant ainsi le début de la réaction d'électrolyse, le bain est préalablement désaéré pendant 1 heure ; l'atmosphère d'azote est maintenue au dessus de la solution durant tout le processus d'électropolymérisation.

La première étape consiste en la préparation du polypyrrole (Ppy) par la réaction d'électropolymérisation du pyrrole. Le bain électrolytique est constitué d'une solution de KCl 0.8 mol. L^{-1} et du pyrrole 0.1 mol.L^{-1} . Le dépôt du film de Ppy est réalisé sous une densité de courant de 15 mA/cm^2 durant 60 secondes. L'électrode modifiée ainsi élaborée est le film de Ppy sur la surface de carbone vitreux ; soit: CV/Ppy.

Dans la seconde étape, on réalise la réaction d'électropolymérisation du pyrrole en présence de 7 g.L^{-1} de l'oxyde ($\text{Ox} = \text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$) en suspension dans la solution d'électrolyse. Le dépôt du film est réalisé sous une densité de courant de 15 mA.cm^{-2} durant 160 secondes. On réalise ainsi l'électrode modifiée CV/Ppy/Ppy(Ox).

Une troisième couche de Ppy est finalement déposée sous la même densité de courant de 15 mA.cm^{-2} durant 20 secondes. On réalise ainsi l'électrode modifiée pour une application en électrochimie, soit : CV/Ppy/Ppy(Ox)/Ppy, la couche externe de Ppy protégera l'oxyde vis-à-vis de l'acidité du milieu extérieur [9,12]

Pour étudier le processus de transfert à travers le film de l'électrode CV/Ppy/Ppy(ox)/Ppy élaborée, nous avons réalisé des mesures d'impédance électrochimique, en milieu désaéré pour différents potentiels (-0.1, -0.2, -0.3, -0.4, 0.5V) dans un électrolyte à pH = 12.

Des essais sur l'activité électrocatalytique des films vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène RRO sont effectués. A cet effet, nous avons polarisé cathodiquement l'électrode de travail ainsi élaborée, pour de faibles vitesses de balayage du potentiel. L'influence du pH sur l'activité électrocatalytique des films composites est aussi étudiée.

III. 3. 1 Morphologie des électrodes

L'observation des électrodes modifiées au MEB nous a donné des informations quant à la morphologie des films de polypyrrole avec et sans oxyde incorporé. Ainsi les matériaux préparés ont-ils été analysés. Pour ce faire, les électrodes sont préalablement rincées à l'eau distillée pour éliminer toutes impuretés présentes sur la surface. Les photos présentées sur la figure III. 9 illustrent les films de polypyrrole dopés. Tous les films ont une teinte noire une surface rugueuse en « choux fleurs » typique à celles reportées dans de nombreuses études

[109,110]. Les films élaborés sont durs et compacts. Sur la première image, nous observons un film épais de polypyrrole contrairement à celui reporté sur l'image (f) qui est d'une épaisseur faible et d'adhérence faible.

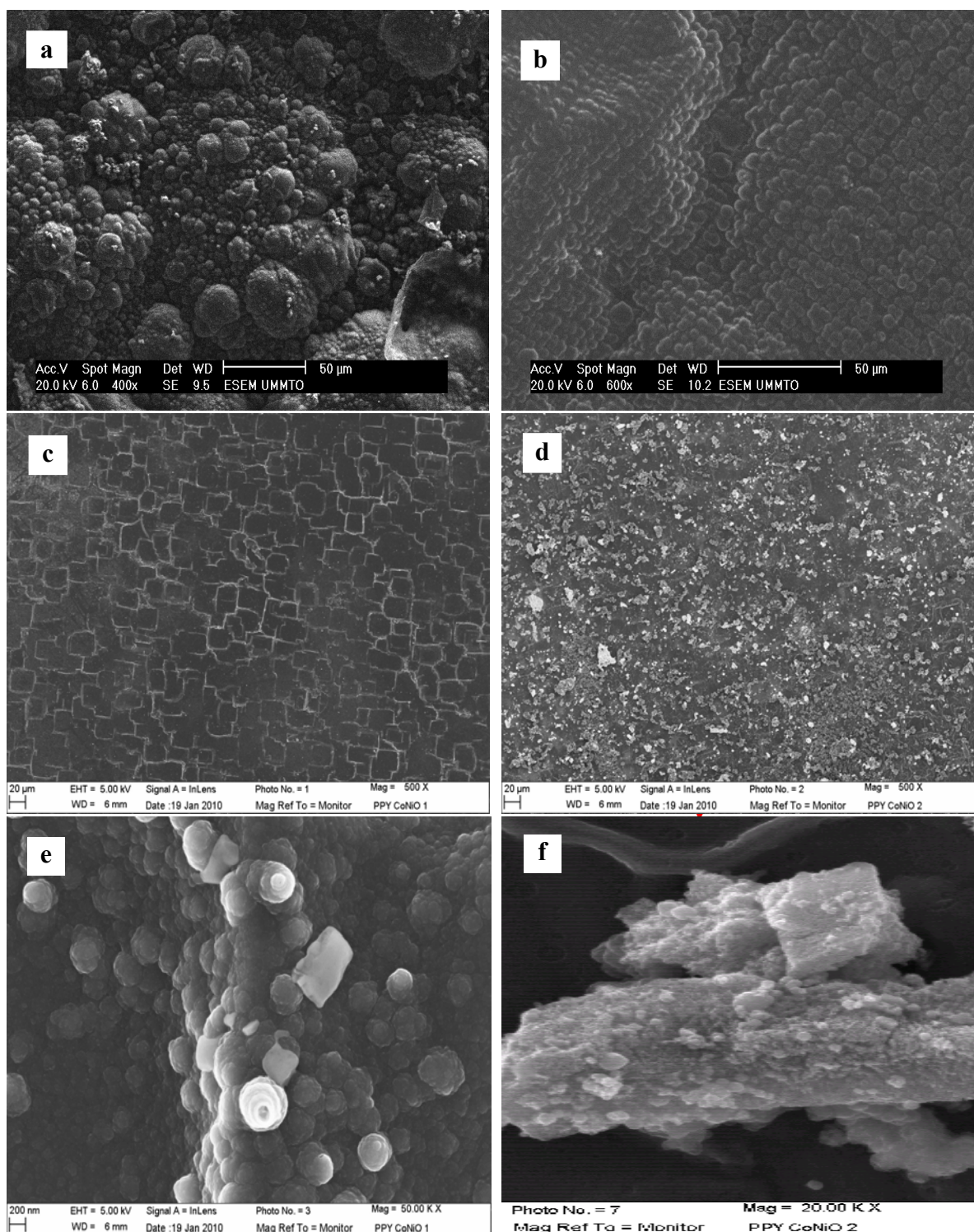


Figure III. 9 Micrographie de l'électrode composite : a,b) CV/Ppy de différentes épaisseurs (400 et 600 fois), c,d) CV/Ppy/PPy(Ox) (500 et 20000 fois) et f) CV/PPy/PPy(Ox)/PPy (50 000 fois)

La distribution de ces particules d'oxyde est plus ou moins homogène, et elles ont tendance à former des agglomérats (figure III. 9f).

III. 3. 2 Microanalyse élémentaire EDS.

Une microanalyse globale effectuée sur les électrodes composites de structure CV/Ppy/Ppy($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$) a effectivement montrée la présence de nanoparticules d'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ au sein de la matrice du polymère. Des microanalyses locales sont aussi effectuées sur des grains et les résultats sont présentés sur la figure III. 10.

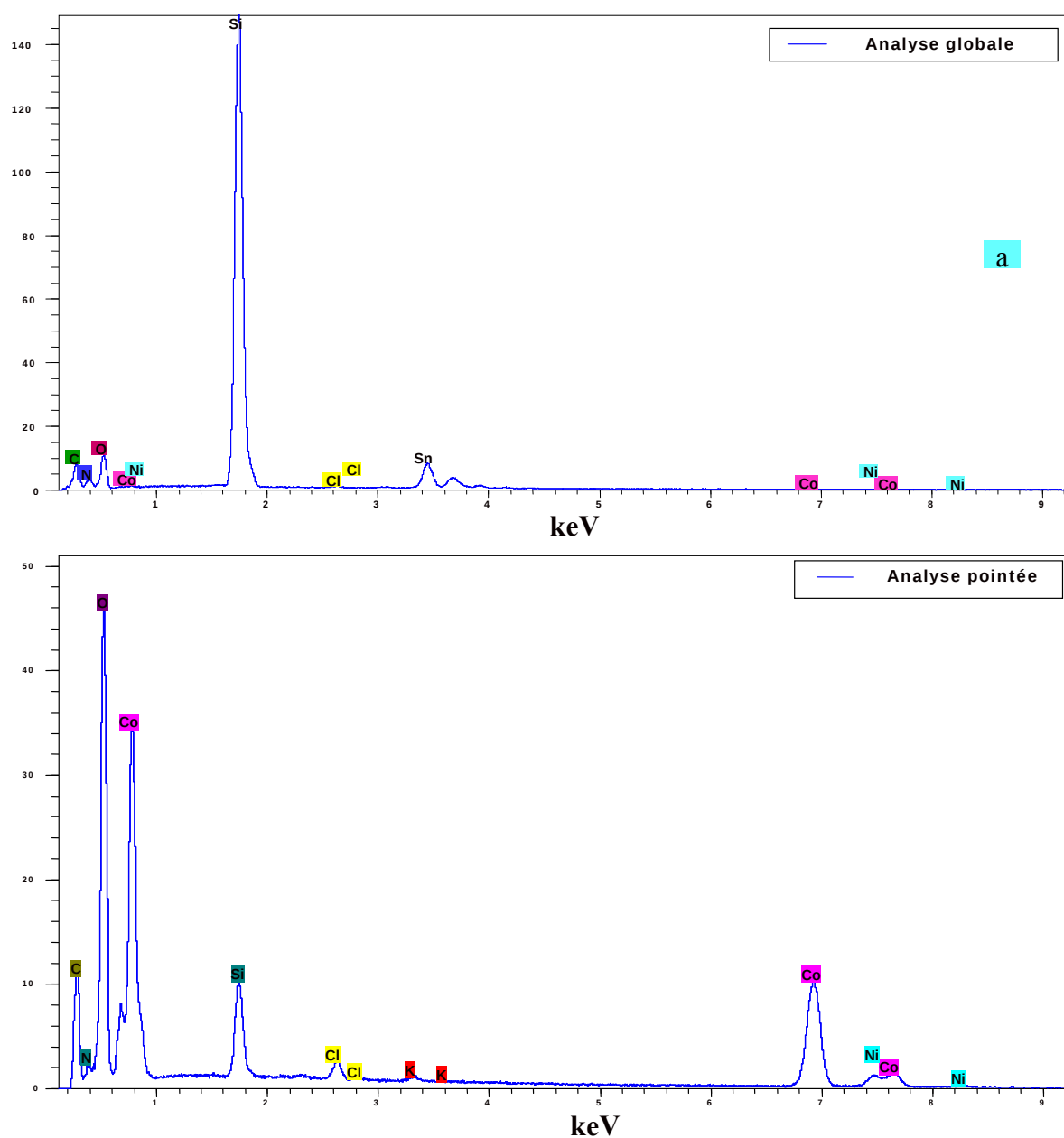


Figure III. 10 Spectre d'analyse par microsonde de l'électrode: CV/PPy/PPy($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$)
a) analyse sur matrice, b) analyse pointée.

Conclusion

Il ressort des résultats présentés dans les paragraphes ci-dessus que la voie sol gel adoptée pour préparer des oxydes mixtes de cobalt et de nickel nous a permis d'obtenir des oxydes de type spinelle de structure $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$. Plusieurs paramètres tels que le pH du milieu, l'agent complexant et la température de calcination ont été analysés. La caractérisation physicochimique des poudres préparées est réalisée par différentes techniques. Nous avons montré que :

- L'oxyde obtenu par la méthode sol-gel est cristallographiquement pur. Il se cristallise dans le système cubique de type spinelle. Les particules sont de taille nanométrique.
- La température de calcination intervient dans la taille des poudres. En effet, la taille des particules d'oxydes calcinés à 300°C est inférieure à celle déduite pour les particules d'oxydes calcinés à 350°C.
- L'effet de l'agent complexant n'est pas négligeable. Ainsi, les particules de l'oxyde élaboré en milieu acide citrique sont plus petites que celles obtenues en présence de l'acide oxalique comme agent complexant.
- Les oxydes métalliques de cobalt et nickel préparés par voie sol gel sont thermiquement stables entre 480 et 800°C.

Dans la seconde étape qui consistait en l'élaboration d'électrodes composites de structure CV/Ppy/Ppy($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$)/Ppy. L'électropolymérisation du pyrrole préalablement distillé en présence des particules d'oxyde en suspension dans la solution a été réalisée avec succès.

L'analyse de surface révèle que les particules de l'oxyde mixte sont incorporées dans la matrice de Ppy. La microanalyse EDS des films obtenus confirme la présence des nanoparticules de l'oxyde mixte dans la matrice de polypyrrole.

- L'élaboration électrochimique des électrodes modifiées est réalisée dans un milieu aqueux contenant l'anion dopant et les nanoparticules d'oxyde sur un substrat en carbone vitreux.
 - La morphologie des électrodes est visualisée par la microscopie électronique à balayage, nous avons remarqué que les films obtenus sont plus durs et compacts.
- Ainsi, nous avons montré la faisabilité de l'incorporation directe des nanoparticules d'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ dans la matrice de polypyrrole.

*Caractérisation électrochimique des
électrodes composites de structure
CV/Ppy/Ppy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/Ppy*

IV. 1 Caractérisation par voltammétrie cyclique

Nous abordons dans les paragraphes suivants, l'étude électrochimique réalisée sur les électrodes composites élaborées selon la démarche opératoire adoptée et exposée dans les chapitres précédents. Nous avons en effet préparé, dans un premier temps, des poudres d'oxyde mixte de structure $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ par le procédé sol gel. Sur un substrat en carbone vitreux qui constitue l'embout de l'électrode à disque tournant, nous avons effectué une électropolymérisation, en mode galvanostatique, du pyrrole préalablement distillé. La procédure expérimentale suivie est décrite au paragraphe IV. 4 du chapitre précédent.

Dans une première étape, il était intéressant de réaliser des essais en voltammétrie cyclique dans la solution exempte de pyrrole. Ainsi, nous avons pu choisir le domaine des potentiels explorés lors des balayages cycliques du potentiel. Notons que cette technique est décrite dans le chapitre II. La seconde étape sera consacrée à l'étude des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques effectuée sur ces électrodes modifiées.

IV. 1. 1 Domaine de balayage de potentiel

Avant d'étudier la réaction de polymérisation du pyrrole, il nous a semblé important de réaliser un voltampérogramme «de référence» en absence du pyrrole, pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte.

A cet effet, nous avons travaillé dans les mêmes conditions de concentration de l'électrolyte (KCl) et de volume d'eau que celles utilisées pour l'électropolymérisation du pyrrole lors de la préparation des électrodes composites. L'électrode de travail et la contre électrode en platine ont subi un traitement de dégraissage dans l'acétone, puis rincées abondamment à l'eau bidistillée et séchées à l'air.

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide du dispositif de mesure décrit dans le chapitre précédent. La cellule électrochimique utilisée est une cellule étanche à trois électrodes, sous atmosphère d'azote. La contre électrode est une plaque de platine de 2 cm^2 , l'électrode de référence étant une électrode à chlorure d'argent Ag/AgCl/KCl type XR300 de Radiometer. L'exploration voltampérométrique est réalisée à température ambiante sur un embout en carbone vitreux de 0.2 cm^2 de surface d'une électrode à disque tournant EDI type Radiometer. Les essais sont réalisés avec une vitesse de rotation de l'électrode, $\nu = 500\text{ trs.min}^{-1}$. Cela permet d'éviter la formation de bulles d'air à la surface de l'électrode et aussi d'homogénéiser la solution d'électrolyse.

La figure IV. 1 présente un voltampérogramme cyclique enregistré lorsque l'électrode de travail est en contact d'une solution aqueuse 0.8 M de KCl. L'exploration en potentiel est réalisée dans le domaine compris entre -2.5 et 1.5 V avec une vitesse de balayage, $v_b = 50$ mV/s. Notons, sur ce voltamogramme, le vaste domaine de stabilité de notre solution (de -1.8 V jusqu'à $+1.5$ V/Ag/AgCl). Ce qui nous permet d'effectuer l'étude électrochimique du monomère dans la plage de potentiel explorée (-0.8 à $+0.6$ V/Ag/AgCl) à l'intérieur du domaine d'électroactivité du solvant et de l'électrolyte support.

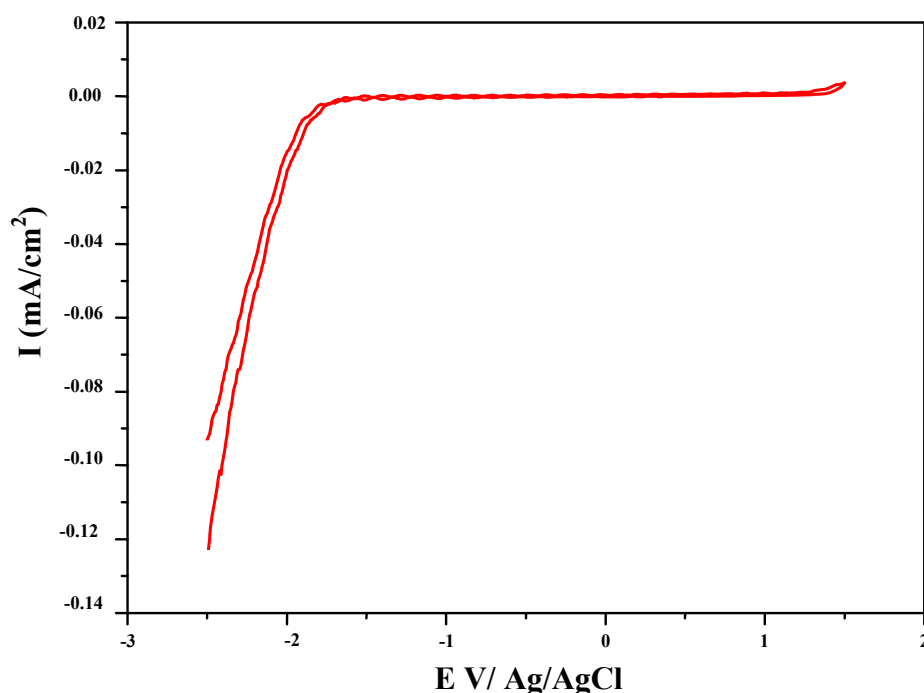


Figure IV. 1 Voltamogramme cyclique de la solution KCl 0.8M sur le carbone graphite, $v_b = 50$ mV/sec

IV. 1. 2 L'électrodéposition

Les expériences électrochimiques ont été effectuées, en utilisant un Potentiostat/Galvanostat de type EG&G 273A, dans une cellule à trois électrodes, d'une capacité de 150 mL. La cellule est étanche ce qui permet la désoxygénation de la solution d'électrolyte par un barbotage d'azote. La contre électrode est une plaque de platine de 2 cm^2 , l'électrode de référence est une électrode à chlorure d'argent (Ag/AgCl/KCl). Nous avons utilisé comme électrode de travail l'électrode en carbone vitreux (CV).

L'électropolymérisation du pyrrole est réalisée, en mode galvanostatique, à température ambiante sur une électrode à disque tournant de 0.2cm^2 à 500 trs.min^{-1} . Le choix du mode galvanostatique nous permet, en effet, de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité du film sur l'électrode [91,111]. La solution est agitée durant l'électrolyse afin d'avoir une solution homogène et aussi pour éviter la formation des bulles de gaz à la surface de l'électrode. Le volume de l'électrolyte pour l'électropolymérisation est de 100 mL. Il faut noter que la solution est préalablement désaérée pendant 1 heure avant de lancer la réaction d'électrolyse. Durant le processus d'électropolymérisation du monomère, un courant d'azote est maintenu au dessus de la solution.

Le film de polypyrrole est déposé couche par couche, réalisée en trois étapes;

- Première couche : déposée en mode galvanostatique, dans une solution contenant 0.1 M Py et 0.8M KCl à une densité de courant de 15 mA.cm^{-2} et une durée d'électrolyse de 60 secondes. L'électrode composite et de structure suivante : CV/PPy
- Deuxième couche : cette couche est déposée sur la première, dans la seconde étape on effectue la réaction d'électropolymérisation du pyrrole en présence de 0.1 M Py et 0.8M KCl de 7 g.L^{-1} de la poudre d'oxyde ($\text{Ox} = \text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$) en suspension dans la solution. La réaction d'électrolyse est réalisée durant 150 secondes sous une densité de courant de 15 mA.cm^{-2} . On obtient alors une électrode composite CV/PPy/PPy (Ox).
- La troisième couche, on dépose une troisième couche de PPy sur le film élaboré lors de la seconde étape. Cette dernière couche est réalisée dans une solution aqueuse contenant 0.1 M Py et 0.8M KCl sous une densité de courant de 15 mA.cm^{-2} pendant 20 secondes, soit l'électrode modifiée CV/PPy/PPy(OX)/PPy. Notons par ailleurs que la couche externe protégera l'oxyde contre l'acidité du milieu extérieur [9,97].

La figure IV. 2 présente les chronoampérogrammes enregistrés de l'électrodéposition des trois couches de polypyrrole en présence et en absence des particules d'oxyde.

IV. 1. 3 Influence des particules d'oxydes sur le transfert de charge dans les électrodes composites

Les études électrochimiques sont effectuées dans deux solutions ;

- solution acide, obtenue par addition de quelques gouttes d'un acide à anion commun

(HCl) jusqu'à $\text{pH} = 2.8$ pour éviter les complications qui peuvent se produire dans le processus d'échange d'ions dans le film de PPy [97,112].

- solution basique, obtenue en ajoutant quelques gouttes d'une solution de KOH concentrée jusqu'à $\text{pH} = 12$.

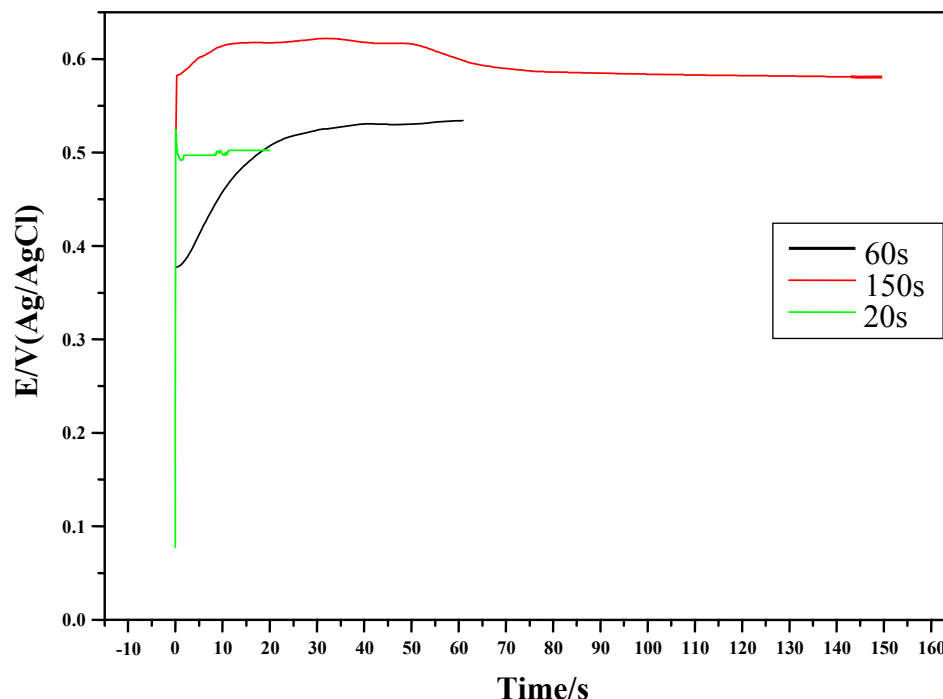


Figure IV. 2 Chronoampérogramme de l'électrodéposition du polypyrrole sur CV à $i=15\text{mA/cm}^2$

L'intervalle de balayage de potentiel choisi est -0.8 et $+0.6$ (le balayage est effectué des potentiels négatifs vers les potentiels positifs). Afin de mettre en évidence l'influence des particules d'oxyde sur le transfert de charge dans les films de polypyrrole, une étude par voltammétrie cyclique est aussi effectuée sur des films de polypyrrole électrodéposés sans l'incorporation d'oxyde $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$.

Les intensités des pics anodiques et cathodiques sont largement plus intenses pour les films des électrodes contenant l'oxyde ceci est vrai pour les deux milieux ($\text{pH} = 2.8$ et $\text{pH} = 12$ figure IV 3).

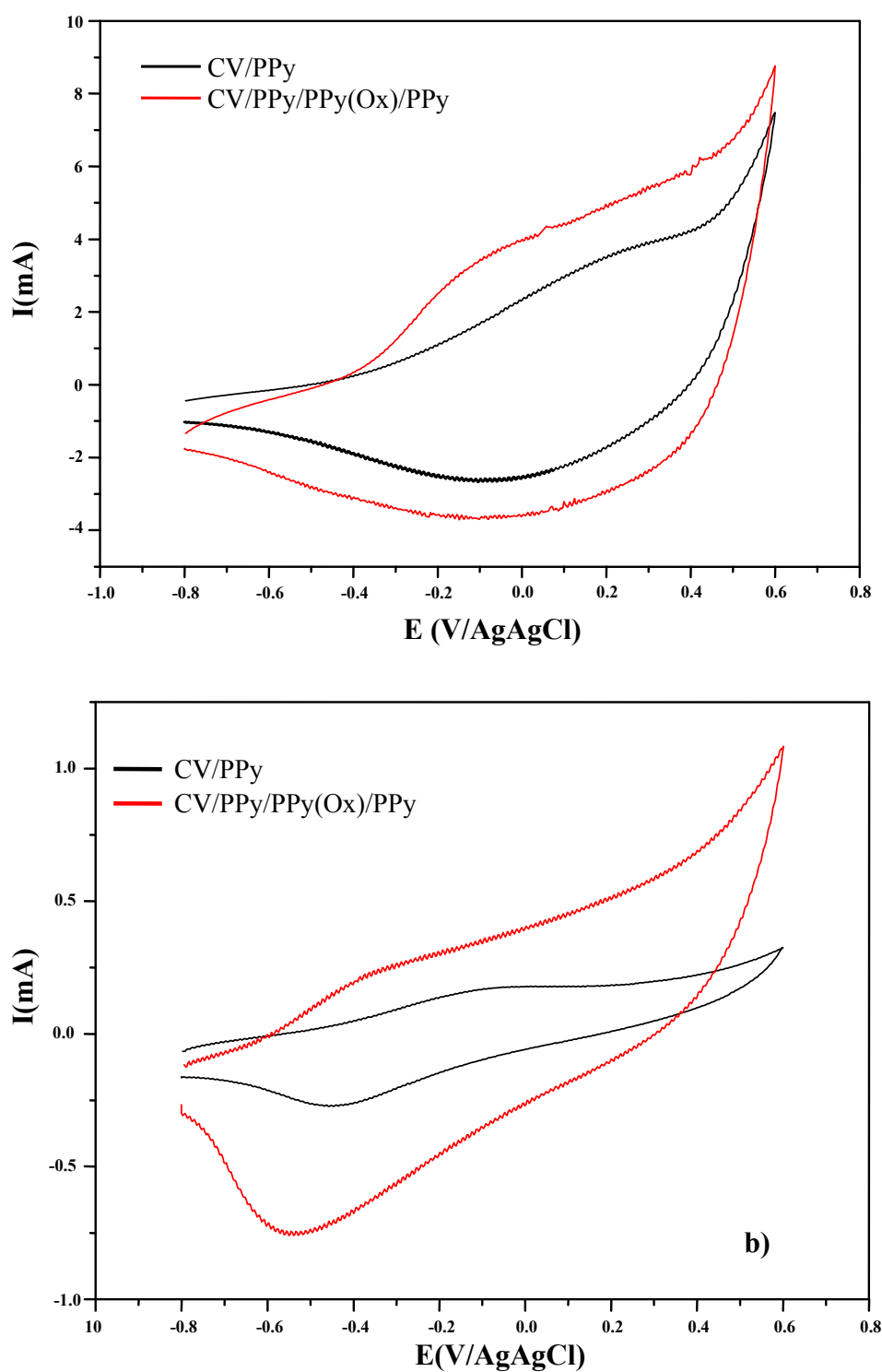


Figure IV. 3 Voltampérogrammes cycliques de la polymérisation du film Ppy sur CV obtenus en solution aqueuse à $v_b=50\text{mV/s}$. **a)** solution à pH= 2.8 et **b)** solution à pH= 12

On note par ailleurs que dans ce domaine de potentiel, la réactivité du carbone vitreux est nulle donc la réaction d'oxydation et de réduction produites sur les électrodes sont seulement le résultat du processus de l'insertion et de l'expulsion de l'anion dopant à travers la matrice du polymère. La forme des courbes montre bien que l'incorporation des particules d'oxyde a modifiée le processus de transfert de charge à travers la matrice du polymère conducteur. Lors du balayage en direction anodique, $E_{pa(CV/PPy/PPy(OX)/PPy)} < E_{pa(CV/PPy)}$, on constate que la cinétique du processus de dopage de l'ion Cl^- est plus rapide à travers les films contenant l'oxyde. Lors du balayage retour, en direction cathodique, $E_{pc(CV/PPy/PPy(OX)/PPy)} < E_{pc(CV/PPy)}$, ce qui indique que l'expulsion de Cl^- du film de polypyrrole seul est plus rapide. Le même résultat est obtenu dans les deux milieux. Autrement dit, la diffusion des ions Cl^- , à travers la matrice du polymère, est plus favorisée dans le cas du polymère contenant l'oxyde.

De la forme de la courbe, nous pouvons également noter que l'intensité des pics d'oxydation et de réduction et les charges calculées sous les ces pics, sont plus importantes en présence des nanoparticules d'oxyde. H. Nguyen Cong et *al* [12] ont attribué cet accroissement à une augmentation de la porosité de la matrice en présence des particules d'oxyde, ils ont montré que l'incorporation des particules d'oxydes ($Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$) dans une matrice de polypyrrole engendre une augmentation de la porosité du film d'électrode de 10%. Il faut noter qu'une augmentation de la porosité revient à dire également une surface spécifique électroactive plus importante. Mallouki et *al* [113] ont montré aussi que l'incorporation des particules nanométriques d'oxyde de fer (Fe_2O_3) dans une matrice de polypyrrole se traduit par l'augmentation d'un 0181.facteur quatre de la surface spécifique de cette dernière (12 m^2/g pour les électrodes à polypyrrole seul jusqu'à 45 m^2/g pour les électrodes composites).

Ces résultats suggèrent que la présence des nanoparticules d'oxyde incorporées dans la matrice du polymère conducteur augmente la porosité du film mais ne modifie pas le transfert de charge et le processus de transport à travers le polymère.

Les valeurs des intensités des pics anodiques (I_{pa}) et cathodiques (I_{pc}), leurs positions (E_{pa} et E_{pc}), ainsi que les quantités d'électricité enregistrées lors des balayages anodique et cathodique sur les électrodes CV/PPy et CV/PPy/PPy/($Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$)/PPy sont reportés dans le tableau IV 1.

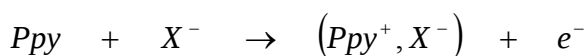
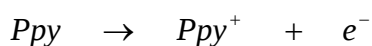
Tableau IV. 1 Caractéristiques des Voltamogrammes de la figure IV. 1

pH	électrodes	I_{Pa} (mAcm ⁻²)	I_{Pc} (mAcm ⁻²)	E_{Pa} (mV)	E_{Pc} (mV)	Q_{ox} mC cm ²	Q_{red} mC cm ²	$\frac{Q_{ox}}{Q_{red}}$
2.8	CV/PPy	19.55	13.2	320	-53	346.82	220.17	1.50
	CV/PPy/(OX)/PPy	25.45	18.2	322	-192	460.23	370.84	1.24
12	CV/PPy	0.9	1.3	-34.9	-451	21.93	15.9	1.38
	CV/PPy/(OX)/PPy	1.5	4.17	-319	-532	59.33	52.53	1.13

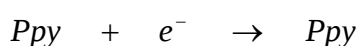
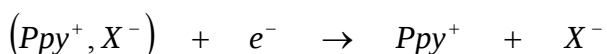
IV. 1. 4 Stabilité électrochimique des électrodes composites

Les figures IV. 4 et IV. 5 présentent les voltamogrammes cycliques enregistrés sur les électrodes de structure CV/PPy et CV/PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy en contact des solutions acide et basique respectivement. Partant de -0.8 V/AgAgCl jusqu'à + 0.6 V/AgAgCl avec une vitesse de balayage de 50mV/sec. Les caractéristiques des courbes potentiel-courant sont reportées dans le tableau IV. 2. Notons que I_{Pa} , E_{Pa} et I_{Pc} , E_{Pc} sont respectivement les densités de courant et les potentiels associés aux processus d'oxydation (1) et de réduction (2) du polypyrrole.

Processus d'oxydation (1)



Processus de réduction (2)



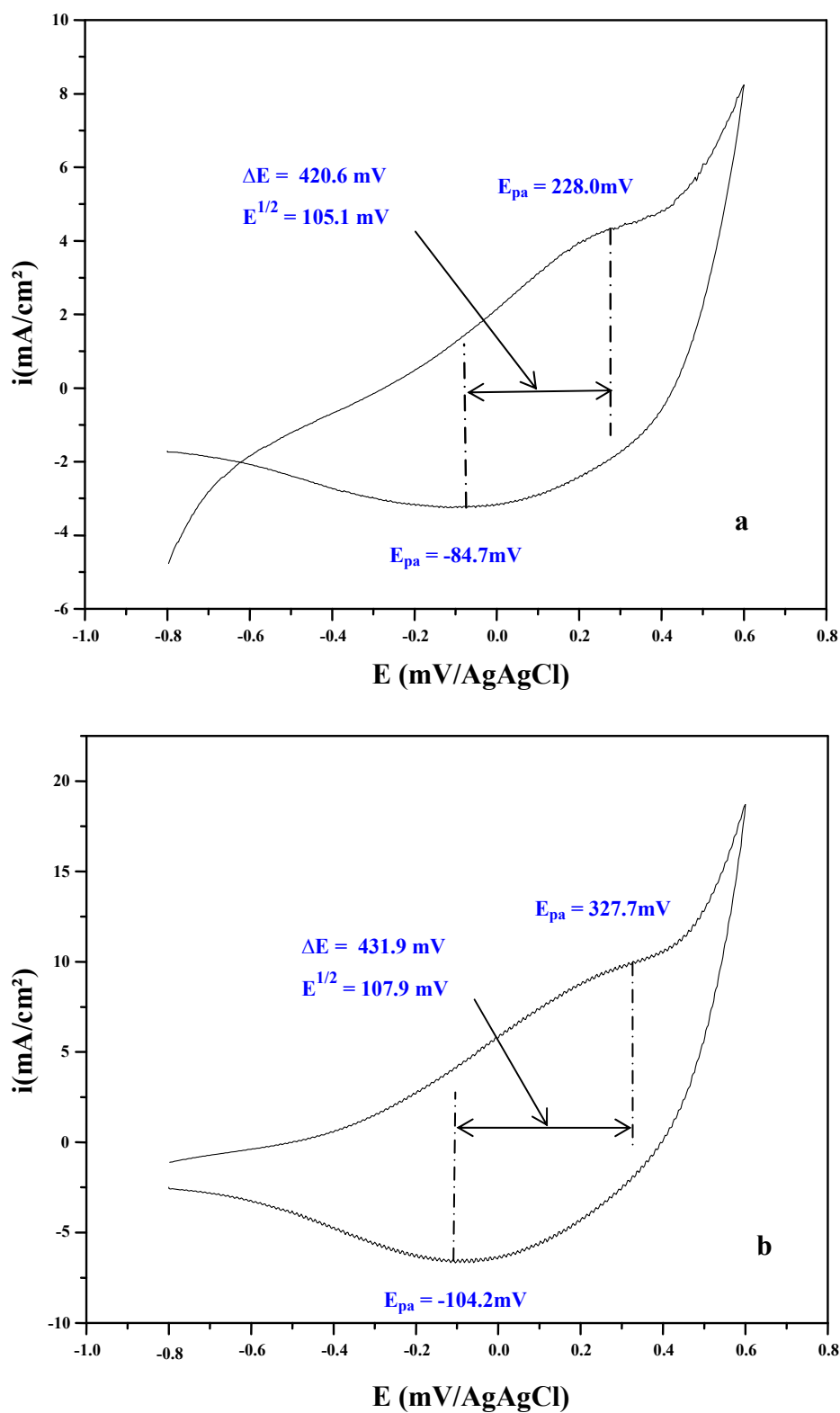


Figure IV.4 Voltamogrammes cycliques des électrodes enregistrés en milieu acide (pH = 2.8) **a** : CV/PPy ; **b** : CV/PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy

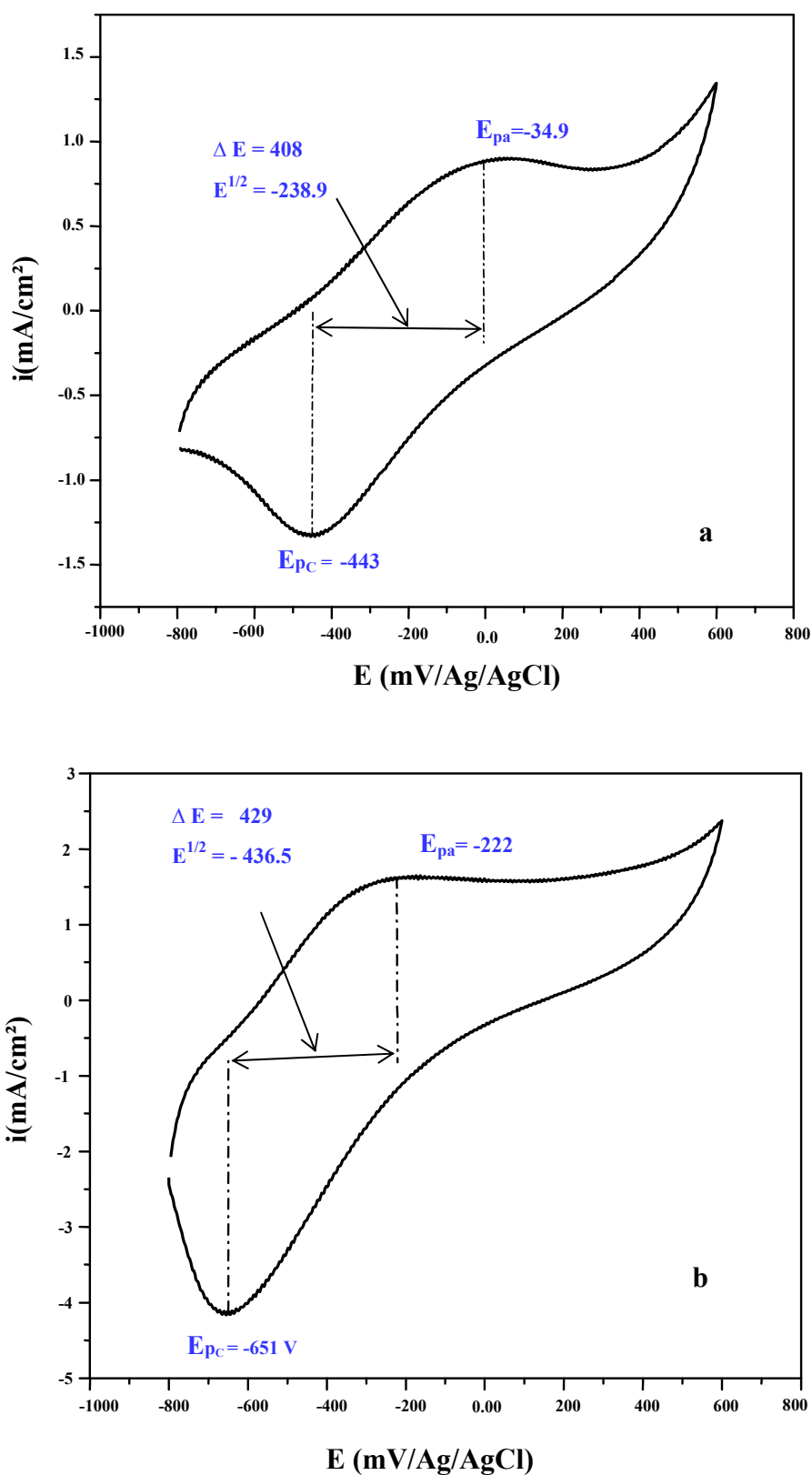


Figure IV. 5 Voltammogrammes cycliques des électrodes enregistrés en milieu basique (pH= 12). **a** : CV/PPy ; **b** : CV/PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy

Tableau IV. 2 Caractéristiques des voltamogrammes des figures IV. 4 et IV. 5

pH	Electrodes	I_{Pa} (mA.cm ⁻²)	I_{Pc} (mA.cm ⁻²)	E_{Pa} (mV)	E_{Pc} (mV)	$E^{1/2}$	ΔE_p
2.8	CV/PPy	4.12	-3.25	228.0	-84.7	105.1	420.6
	CV/PPy/(OX)/PPy	10.02	-6.67	327.7	-104.2	107.9	431.9
12	CV/PPy	0.9	-1.3	-34.9	-443	-238.9	408
	CV/PPy/(OX)/PPy	1.5	-4.17	-222	-651	-436.5	429

Considérons maintenant les voltamogrammes cycliques présentés sur les figures IV. 4 et IV. 5 dont les paramètres cinétiques sont reportés dans le Tableau. IV. 2. Les résultats exposés révèlent que les films présentent un comportement rédox similaire aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. En effet, si on observe les voltamogrammes enregistrés on note que les positions (E_{pa} , E_{pc}) résultant des tracés enregistrés sur les électrodes CV/PPy et CV/PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy sont différents : $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$, sont plus importants dans le cas des électrodes composites que ceux du film de polypyrrole seul.

Les ΔE estimés, pour les électrodes CV/PPy, sont de 420.6 mV et 408 mV en milieu acide et basique respectivement. En ce qui concerne les électrodes composites, les ΔE estimés sont de 431.9 et 429 mV en milieu acide et basique respectivement. Ces résultats indiquent que les électrodes contenant les nanoparticules d'oxyde sont un peu plus stables. De plus, en voltammétrie cyclique notamment en milieu basique, un comportement capacitif est généralement observé sous forme d'un palier de courant qui apparaît après le pic d'oxydation.

La bonne stabilité des électrodes composites (CV/PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy) a été également testé en soumettant ces électrodes à des balayages cycliques en continu dans le domaine de potentiel exploré (-0.8 à +0.6 V), dans un électrolyte contenant 0.8 M KCl à pH 2.8 (figure IV 6a) et à pH 12 (figure IV. 6b). Les valeurs correspondant aux courants I_{pa} , I_{pc} et les rapports

$\frac{Q_{ox}}{Q_{red}}$ sont conservés, même après 20 cycles.

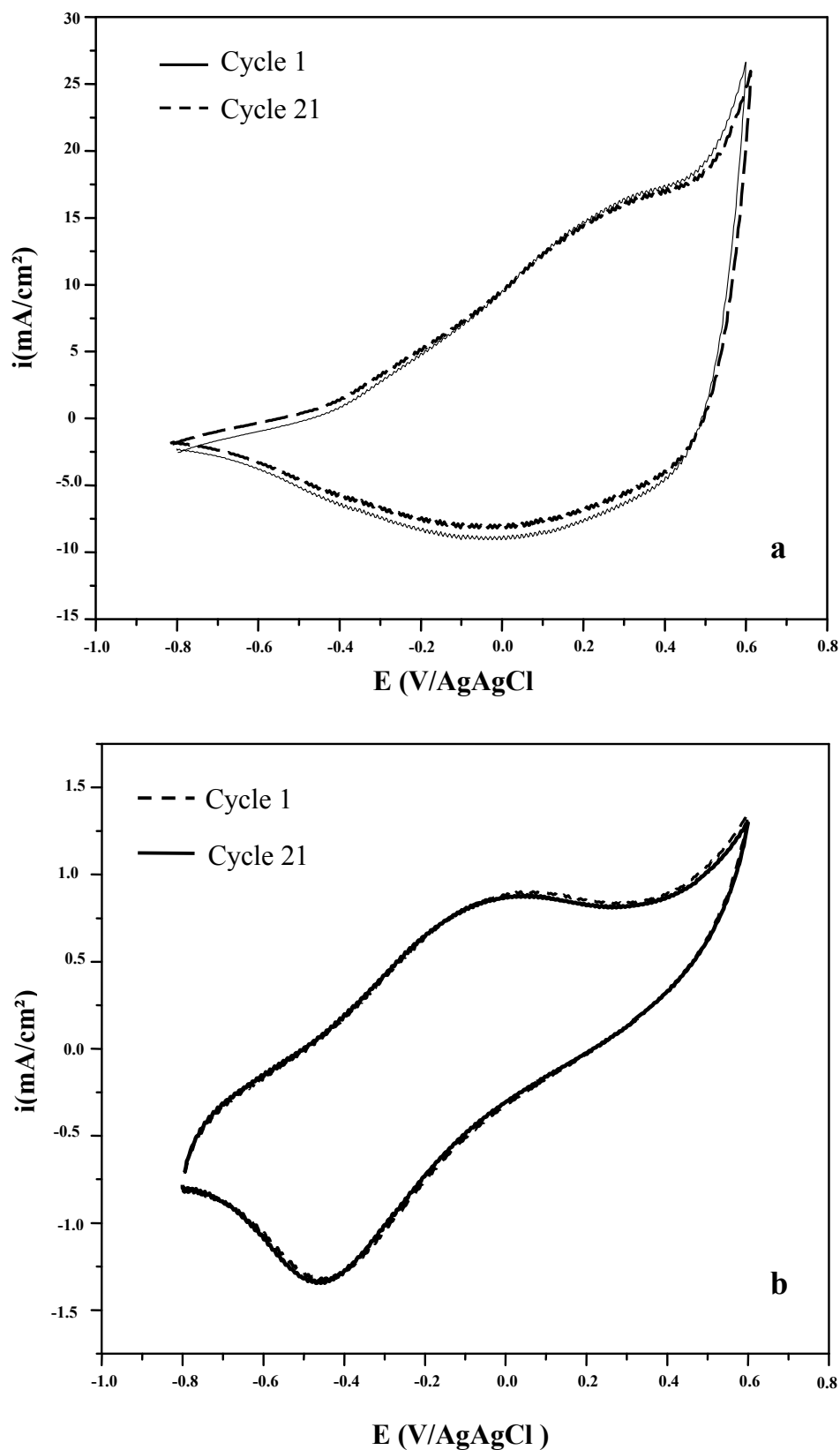


Figure. IV. 6 les voltampérogrammes de film de l'électrode CV/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy, (a) pH 2.8 et (b) pH 12, $v_b = 50 \text{ mV/s}$

Cette stabilité reflète le fait que la réaction d'oxydo-réduction du PPy, qui est accompagnée de l'insertion et de l'expulsion des ions dopant Cl^- , reste inchangée en présence des particules d'oxyde

IV. 1. 5 Influence de la vitesse de balayage

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur le transfert de charge à travers le film de polypyrrole déposé sur le carbone vitreux, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage: 10, 50, 100, 150 et 200 mV/s dans les deux milieux d'étude. Les voltamogrammes cycliques obtenus sont présentés sur la figure IV. 6. On note une évolution de la position des pics d'oxydation et de réduction avec la vitesse de balayage. Lorsque la vitesse augmente, le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives et celui du pic de réduction vers des valeurs plus électronégatives. L'augmentation des pics correspond aussi à des densités de courant plus élevées. Autrement dit, l'augmentation de la vitesse de balayage accélère le processus de charge et de décharge à travers la matrice du polymère. La hauteur et la position des pics ont varié avec la vitesse de balayage mais ils sont restés stables avec le nombre de cycles comme le montre la figure IV.7. Le balayage successif effectué sur une électrode de structure CG/PPy /PPy/($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$)/PPy montre une remarquable stabilité de celle-ci même après le 21^{ème} cycle

Tableau IV. 3 Caractéristiques des voltamogrammes de la figure IV. 6

CV/PPy/($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$)/PPy					
pH	v_b (mVs ⁻¹)	I_{pa} (mA)	I_{pc} (mA)	Q_{ox} (mC)	Q_{red} (mC)
2.8	10	0.35	-0.22	22.8	19.3
	50	2.10	-2.05	60.50	40.9
	100	7.83	-6.11	67.6	53.9
	150	12.06	-8.3	61.2	47.2
12	10	0.12	-0.09	9.71	7.51
	50	0.29	-0.81	10.52	9.12
	100	0.48	-1.40	10.06	8.48
	150	0.90	-2.11	10.45	7.91

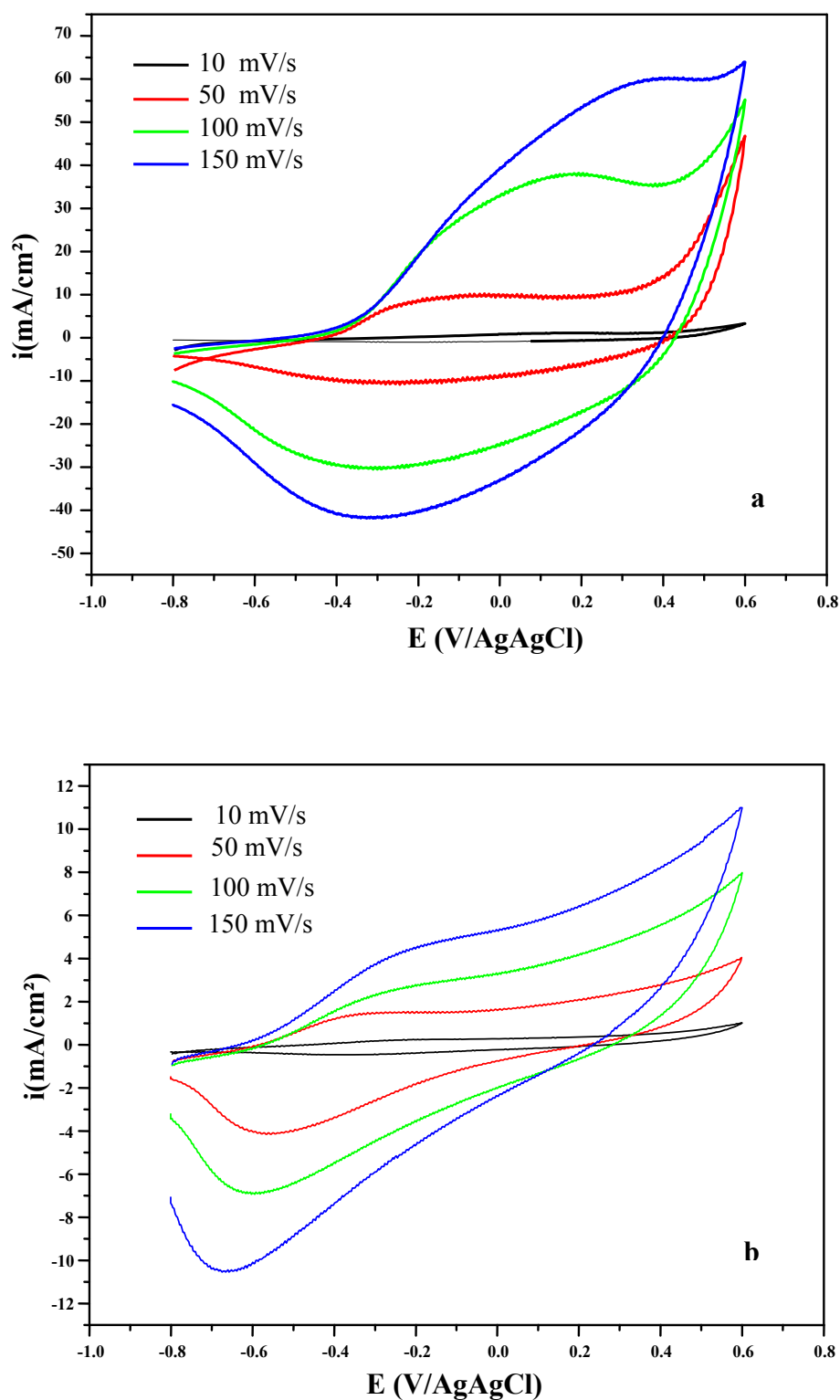


Figure IV. 7 Voltamogrammes cycliques CV/PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy à différentes vitesses de balayage. a) pH = 2.8 ; b) pH = 12

IV. 1. 6 Processus de transport à travers le film d'électrode

La variation du courant du pic avec la vitesse de balayage ($I_p = f(v_b^{1/2})$) peut nous renseigner sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode.

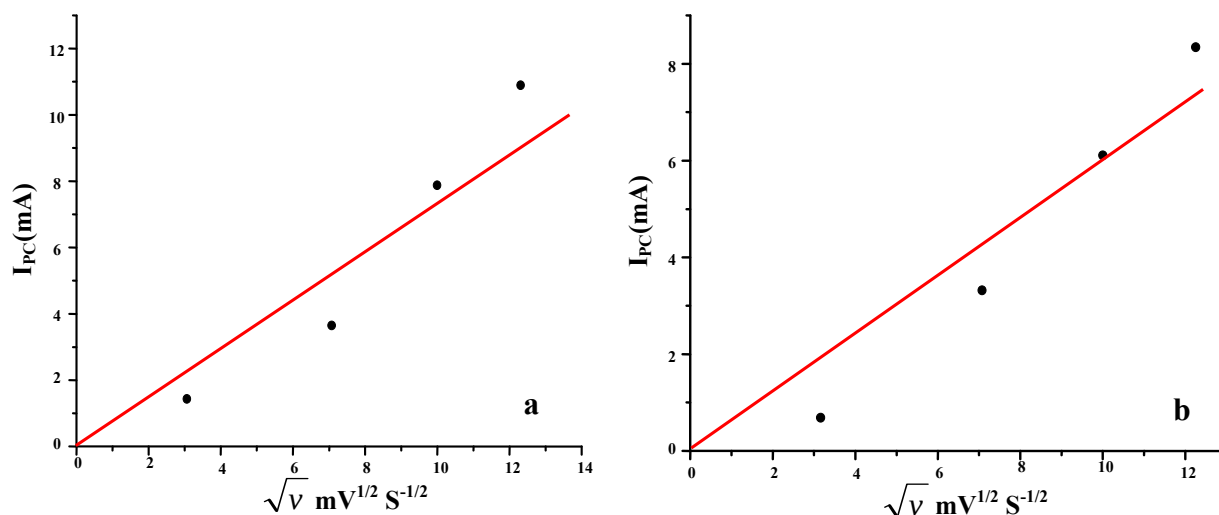


Figure IV. 8 Variations du courant du pic anodique (a) et cathodique (b) en fonction de la vitesse de balayage. $I_p = f(v_b^{1/2})$ à pH = 2.8

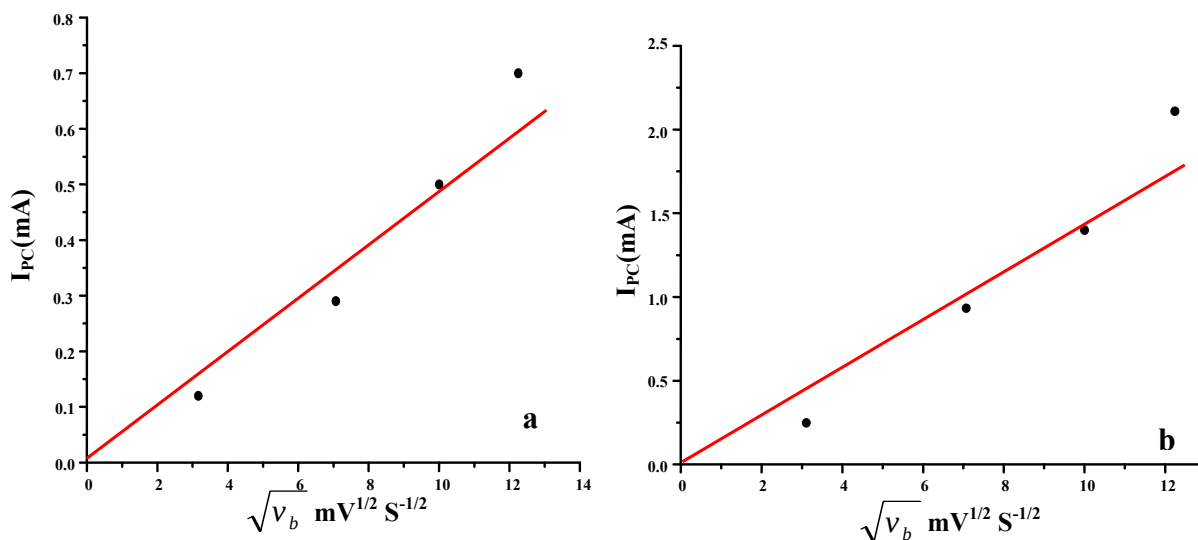


Figure IV. 9 Variations du courant du pic anodique (a) et cathodique (b) en fonction de la vitesse de balayage. $I_p = f(v_b^{1/2})$ à pH = 12

La figure IV.8 représente $I_p = f(v_b^{1/2})$, (a) dans la solution à pH = 2.8 et la droite figure IV.9 est enregistrée dans la solution à pH = 12. L'intensité du premier pic d'oxydation et celle du pic de réduction sont bien proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage conformément à un système dont la cinétique est sous contrôle de la diffusion.

IV. 2 Propriétés électrocatalytique des électrodes composites vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène

La réactivité électrocatalytique des électrodes composites de structure CV/PPy/PPy(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy vis-à-vis la réaction de réduction de l'oxygène (rro) est étudiée par les courbes courant-tension stationnaire, à température ambiante en présence et en absence du dioxygène dissous. Nous avons, en effet, effectué une exploration en potentiel de 0 à -0.6 V/AgAgCl avec une vitesse de balayage de 0.05mV/s. Les expérimentations sont réalisées en milieu acide (pH = 2.8) et basique (pH = 12).

Les études précédentes sur des électrodes composites constituées de films de polypyrrole et de particules d'oxyde ont montré que le carbone vitreux est électrochimiquement inactif [9]

En absence d'oxygène, on remarque que les densités de courant enregistrées sur les deux courbes (Figure IV. 9 a et b) sont quasi nulles. Cela indique aussi que l'oxyde présent au sein de la matrice de polypyrrole est électrochimiquement stable à pH 2.8 où, normalement, cet oxyde est électrochimiquement réduit. Ce résultat est confirmé par la forme de la courbe de la figure IV. 9a à pH 2.8 qui montre qu'aux alentours de -0.6V/AgAgCl, le courant enregistré est dû seulement à la réaction de l'expulsion de l'anion dopant sans aucune contribution de réaction de réduction faradique de l'oxyde. Par conséquent, l'électrode composite a été stabilisée par suite de la stabilisation de l'oxyde. La densité de courant de rro enregistrée sur les électrodes composites de structure CV/PPy/PPy(Ox)/PPy à - 0.6V/AgAgCl est de 3.5 Acm⁻² (Q= 84 C) et 2.4 Acm⁻² (Q=57.6 C) dans des solutions de pH 2.8 et pH 12 respectivement.

Comparaison à une rro sur d'autres électrodes composites

La comparaison de nos résultats avec ceux reportés dans la littérature n'est pas facile car chaque résultat est enregistré dans des conditions différentes. Chem et al [114] a obtenu 1.0 mA cm⁻² à - 0.4 V/ECS (le seuil est 0.0V/ECS) sur une électrode à disque tournant PPy(Pt) dans un électrolyte contenant 0.5 M de H₂SO₄ et 90 tr.mn⁻¹. Coutanceau et al [115] atteint 0.6mA cm⁻² à -0.25 V/ECS sur une électrode à disque anneau PANI(Pt) dans 0.5M de H₂SO₄ et 2500 tr.min⁻¹.

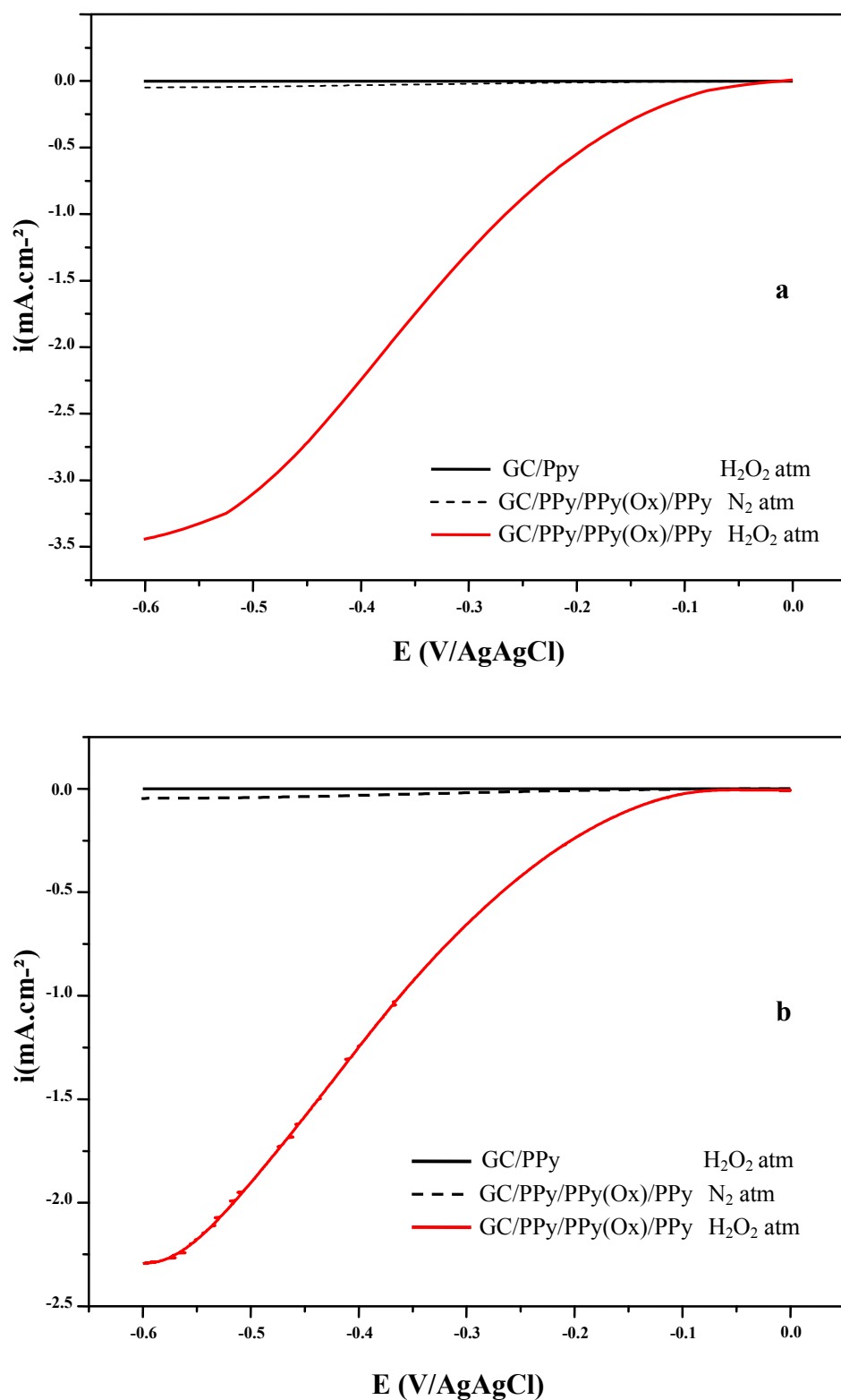


Figure IV. 10 Caractéristiques courant-tension stationnaire ($i = f(E)$) enregistrées dans la solution 0.8M KCl solution pH= 2.8 sous atmosphères d'O₂ et d'N₂ sur GC/PPy/PPy(Ox)/PPy Ox= Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄ . a : pH = 2.8, b à pH = 12

Alonso-Vante et *al* [116] trouvent 1.5 mA cm^{-2} à 0.0 V/ECS sur une électrode à disque tournant PANI(MoS₂Ru_x) dans 0.5 M de H₂SO₄ et 900 tr.min^{-1} .

Giacomini et *al* [117] a obtenu 2.7 mA cm^{-2} sur une électrode à disque anneau PANI(Pt) dans 2 M H₂SO₄ et 2500 tr.min^{-1} . Singh et *al* [118] cette fois dans une solution de KOH à pH 12 sur une électrode de structure PPy(La_{1-0.3}Sr_{0.3}MnO₃) a enregistré une valeur de 1.55 mA cm^{-2} à -0.46V/ECS . Nguyen Cong et *al* [91,97] ont obtenu à -0.46V/ECS sur GC/PPy/PPy(Cu_{1.4}Mn_{1.6}O₄)/PPy à pH 2.2, dans une solution 0.15M d'un sel HA (A= Cl⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, SO₄⁻²) et un acide à anion commun pour acidifier la solution, des densités de courant de : 3.6, 2.8, 3.2, 2.4 et 1.8 mA cm^{-2} dans les solutions contenant les sels à anion suivants ; Cl⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, SO₄⁻² respectivement. Gautier et *al* [9] sur une électrode composite fixe de structure :PPy/PPy(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy dans les mêmes conditions que celles utilisées dans notre travail à pH 12, mais les particules d'oxyde dans ce cas sont élaborées par la décomposition thermique des nitrates et sont de taille de 35 nm, il a enregistré 1.8 mAcm^{-2} à -0.6V/ECS . Rios et *al* [119] à obtenu dans les mêmes conditions sur une électrode composite de structure CV/PPy/PPy(Cu_{1.4}Mn_{1.6}O₄)/PPy à pH 9.3 à -0.42V/ECS une densité de courant de 1 mAcm^{-2} . Dans ce présent travail, une valeur de 3.5 mA cm^{-2} est atteinte à pH 2.8 et 2.5 mA cm^{-2} à pH 12 dans des solutions de $0.8 \text{ KCl} + \text{HCl}$ et $0.8 \text{ KCl} + \text{KOH}$ respectivement à -0.6V/AgAgCl sur des électrodes composite CV/PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy.

IV. 3 Caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique

Etude dans un électrolyte à pH = 12.

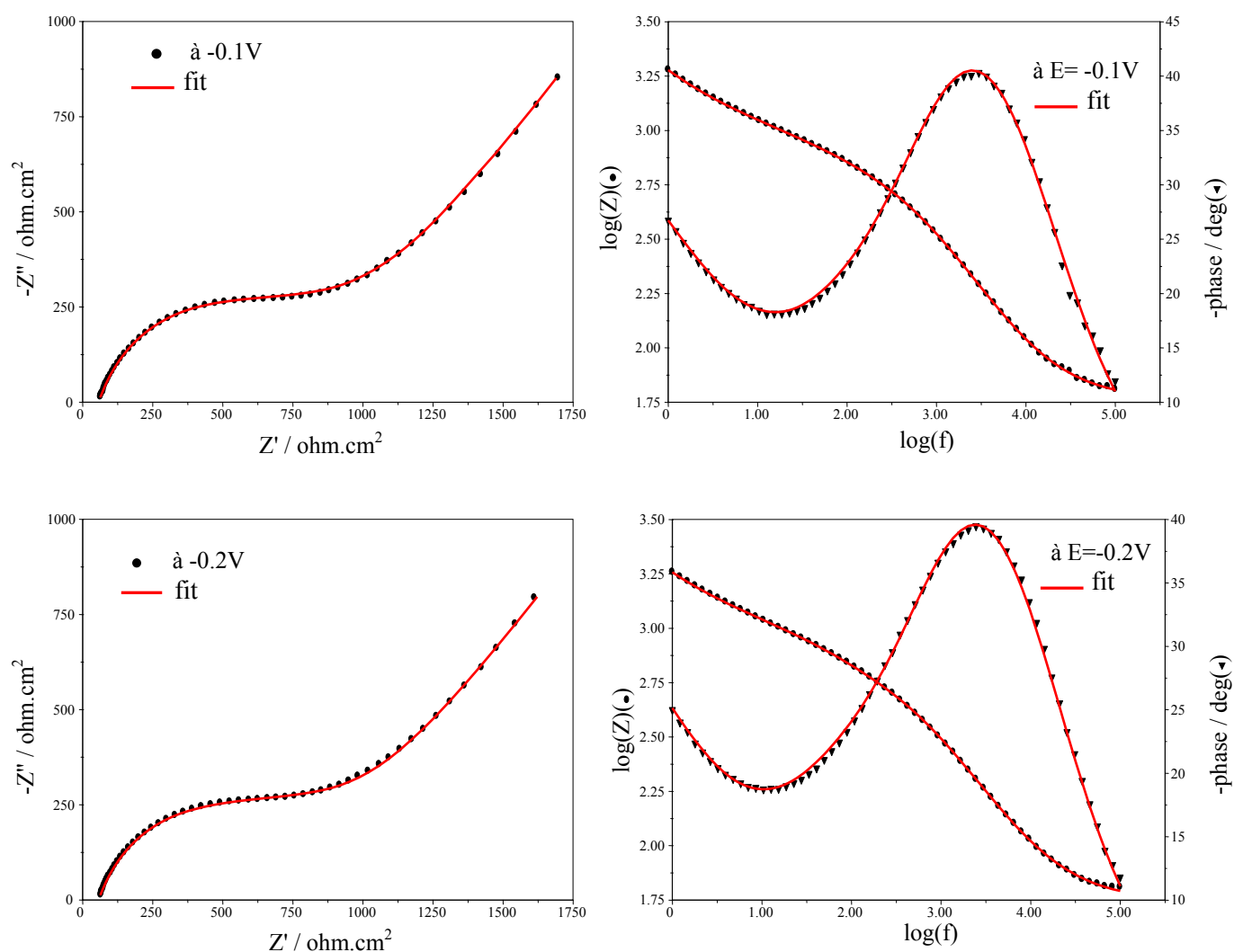
La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique fiable et adaptée pour étudier les différents phénomènes se déroulant à l'interface électrode/solution. Ainsi elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion [69], la caractérisation des couches minces, la cinétique d'électrode [123].... Elle permet une meilleure compréhension d'un système électrochimique.

L'un des avantages de cette technique, est le fait que le comportement électrique de l'interface électrode/solution et les processus faradiques qui y prennent place peuvent être traités en terme de circuit électrique équivalent. Cette technique permet aussi l'étude des processus rapides, qui donneront une réponse aux fréquences élevées, des processus lents, qui donneront une réponse aux plus basses fréquences. Il est donc possible de séparer les différents processus des plus rapides aux plus lents.

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les résultats obtenus lors des mesures d'impédance effectuées sur les électrodes composites, de structure CV/Ppy/Ppy(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/Ppy, dans une solution aqueuse désaérée de 0.8 mol.L⁻¹ de KCl (pH = 12). Les diagrammes d'impédance sont enregistrés pour différents potentiels de polarisation de l'interface (-0.1, -0.2, -0.3, -0.4 et -0.5V/AgAgCl). Le domaine de fréquences exploré va de 100 kHz à 1Hz, avec une excitation sinusoïdale de 10 mV d'amplitude

La figure. IV 11, présente les diagrammes d'impédance enregistrés dans les plans de Nyquist et Bode du film Ppy/Ppy(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)Ppy déposé sur le carbone vitreux.

Les digrammes d'impédances ont sensiblement la même allure générale pour tous les potentiels appliqués. On note cependant une évolution dans l'allure générale traduisant une modification des processus électrochimiques.



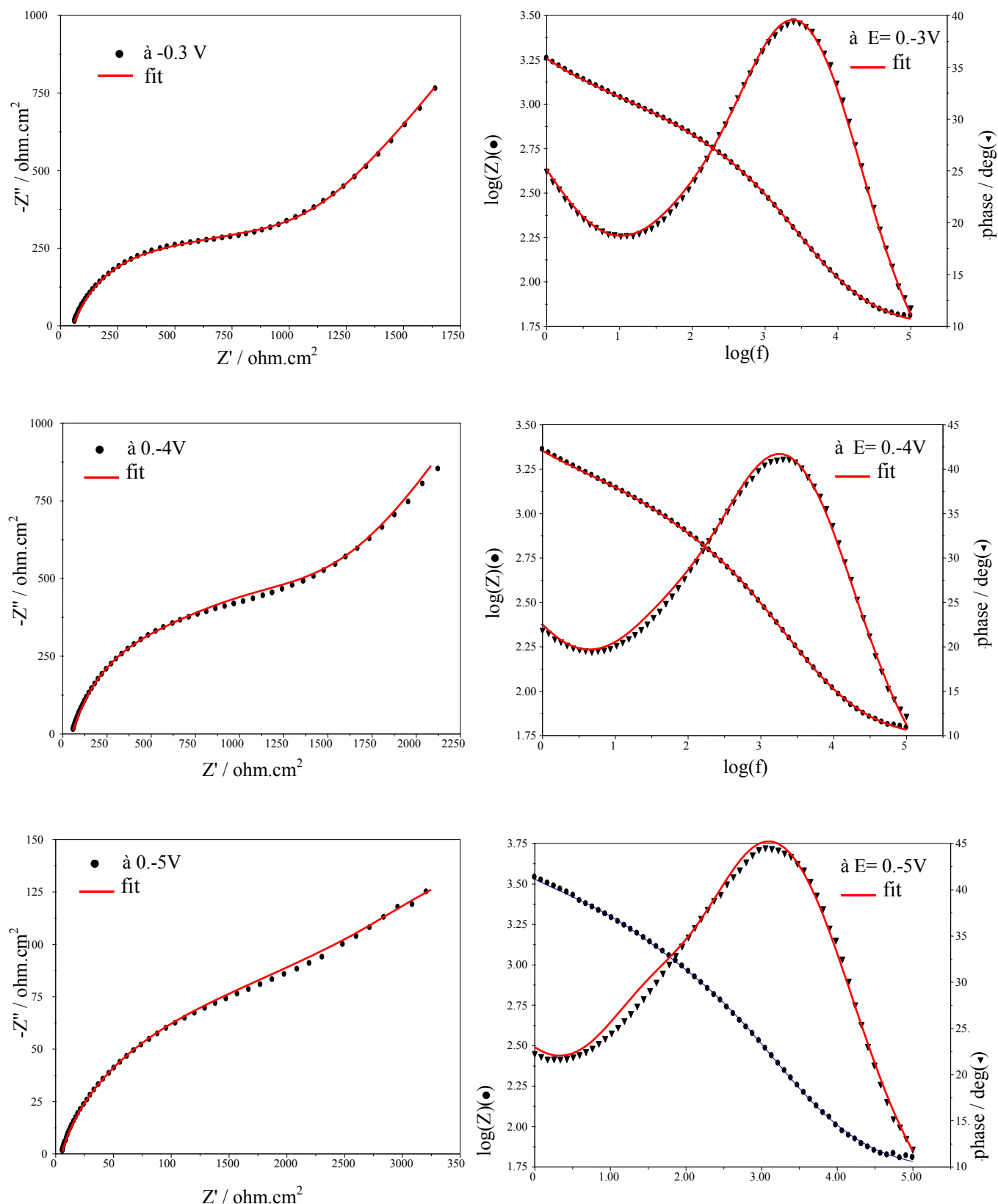


Figure IV. 11 Diagrammes d'impédance dans les plans de Nyquist (gauche) et Bode (droite) enregistrés sur une électrode modifiée CV/PPy(ox) d'épaisseur $8,6\mu\text{m}$ à différents potentiels de polarisation dans une solution 0.8 mol.L^{-1} KCl ($\text{pH} = 12$) sous atmosphère de N_2 à 25°C .

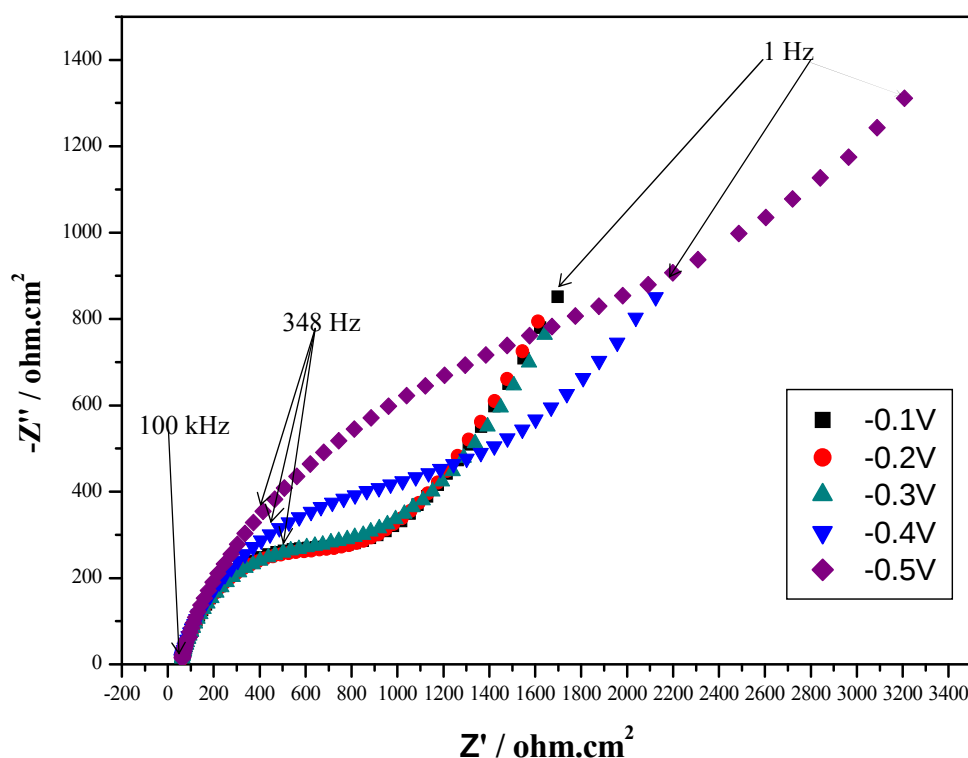


Figure IV. 12 Courbes d'impédance montrant la superposition de tous les diagrammes en représentation de Niquist de la figure IV. 11.

On peut diviser ces diagrammes en deux régions distinctes. Dans le domaine des hautes fréquences (kHz) on observe un demi-cercle capacitif plus ou moins bien résolu. Cette réponse est attribuée au transfert de charge. Ensuite dans la zone des fréquences intermédiaires (quelques Hz) une évolution linéaire de l'impédance faisant un angle de 45° avec l'axe des réels. Cette réponse est caractéristique d'un processus de diffusion, en l'occurrence ici celle des ions Cl^- au sein de l'électrode.

Les courbes représentant la phase en fonction de logarithme des fréquences montre la présence de deux constantes de temps qui sont dans ce cas le reflet de deux processus : le transfert de charge et l'effet du film ($\text{Ppy}/\text{Ppy}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4)/\text{Ppy}$).

A des hautes fréquences, l'examen du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence est différent de -1, comme doit l'être pour une capacité pure. Cela peut être dû à la présence d'une inhomogénéité dans la surface de l'électrode. De même, dans la région basses fréquences, la pente entre le logarithme de la partie imaginaire et celui de la fréquence est comprise entre -0.5 et -1; autrement dit, un régime de Warburg pur est exclu.

La superposition des diagrammes d'impédances montrée dans la figure IV. 12 indique que dans la région hautes fréquences, le diamètre du demi-cercle capacitif augmente

progressivement avec la diminution du potentiel, cela signifie que la valeur de la résistance de transfert de charge augment aussi. Sur la même figure, on remarque que l'amplitude de l'impédance augmente progressivement allant de - 0.1V jusqu'à - 0.5 V/AgAgCl.

➤ **Modélisation par un circuit électrique équivalent**

Un des intérêts de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est la modélisation des diagrammes de Nyquist en circuit électrique équivalent. La décomposition des courbes en plusieurs composants électriques (résistance, capacité...) permet d'expliquer les phénomènes de transferts de masse, de transfert d'électron ou de diffusion à la surface des électrodes modifiées. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit électrique.

➤ **Quelques modèles des circuits électriques équivalents rapportés dans la littérature**

Des études par la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sur des électrodes modifiées à base de polymère conducteur est de particules nanométriques d'oxydes à valences mixtes des métaux de transition dans une solution ont fait l'objet de nombreux travaux. Plusieurs modèles de circuit électrique équivalent ont été établis pour ces électrodes modifiées. Singh et al [16] à proposé pour une électrode modifiée G/PPy/PPy(CoFe₂O₄)/PPy un circuit électrique équivalent : $LR_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)Q_4$ ou L est une inductance, R_1 est la résistance de l'électrolyte, R_2 est la résistance du film, Q_2 est une pseudo-capacité en parallèle avec R_2 . R_3 est la résistance de transfert de charge et Q_3 est une pseudo-capacité, les deux paramètres (R_3Q_3) représentent l'interface film/électrolyte et enfin Q_4 correspond à la diffusion de l'ion dopant dans le film d'électrode. Notons que Singh et al ont enregistré ces diagrammes d'impédances dans une solution 0.5mol.L⁻¹ de K₂SO₄ et 5mmol.L⁻¹ de KOH (pH = 12) à 25°C sous atmosphère d'argon à des potentiels appliqués (allant de + 0.1V à - 0.4/ECS).

Plus récemment, Chaojun Cui et al [135], ont élaboré une électrode à base de nano-tubes d'un oxyde de vanadium et le polypyrrole (VOx-NTs/PPy). Le modèle de circuit électrique équivalent choisi est: $R_e(QR_{tc})W$ où, R_e est la résistance de l'électrolyte, R_{tc} la résistance de transfert de charge, Q est la pseudo-capacité de la double couche et W l'impédance de Warburg. Un autre circuit équivalent utilisé par Lehr et al [124] pour modéliser une électrode modifiée composée de polypyrrole électro-déposée dans une solution de sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate

(AOT) sur un substrat de fer par un circuit électrique composé de R_1 résistance de l'électrolyte, R_2 et C_1 sont respectivement, la résistance et la capacité du film (polypyrrole plus gel), R_3 est la résistance de transfert de charge à l'interface fer/solution et C_2 est la capacité, CPE_1 caractérise le processus non idéal de diffusion. Le modèle du circuit électrique équivalent est représenté comme suit : $R_1(R_2C_1)(C_2[R_3CPE_1])$.

➤ **Modèle cinétique pour l'électrode modifiée CV/PPy/PPy(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy**

Les résultats exposés dans la figure IV. 11, présentent les diagrammes de Nyquist et Bode du film Ppy/(Ppy(NiCoO₄)/Ppy déposé sur un support de carbone vitreux.

La simulation des diagrammes qui permet de remonter aux grandeurs caractéristiques du processus de transfert au sein du film de l'électrode modifiée (du système) CV/PPy/(Ppy(NiCoO₄)/Ppy est légèrement plus compliquée avec deux interfaces différentes.

Ces diagrammes ont été analysés en employant plusieurs modèles cinétiques des circuits électriques équivalents qui sont appropriés pour les électrodes modifiées à base des polymères conducteurs. La majorité des fittes obtenus ont été peu satisfaisant (le coefficient de corrélation χ^2 était insuffisant). Après plusieurs tentatives, nous avons obtenu les meilleurs fittes avec un coefficient de corrélation $\chi^2 = 10^{-3}$. Cette modélisation a été effectuée en utilisant le circuit équivalent représenté dans la figure. IV 13.

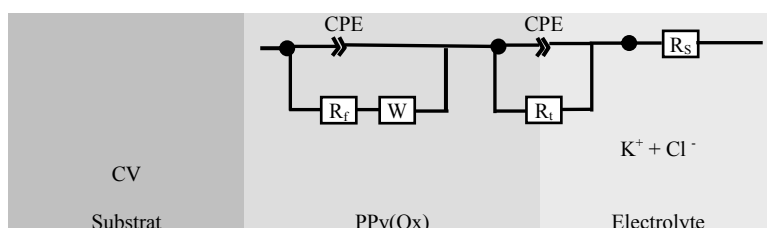


Figure III. 13 Schéma du circuit équivalent du système CV/PPy(Ox) dans une solution 0.8mol.L⁻¹ KCl (pH = 12) désaérée

Le circuit combine cinq éléments, R_s , R_{tc} , Q_{dc} , R_f , Q_f et W représentant respectivement : la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, la résistance de transfert de charge à l'interface film/électrolyte, la pseudo-capacité (placé en parallèle avec R_{tc}) à l'interface film/électrolyte qui est une zone de séparation de charge, la résistance du film, la pseudo-capacité (placée en parallèle avec (R_f) et l'impédance de Warburg. Les paramètres électriques modélisés sont représentés dans le tableau IV. 4

Notons que tous les paramètres cinétiques du circuit électrique sont obtenus avec une bonne précision. Et l'évolution de tous les paramètres en fonction du potentiel peut alors être discutée.

Tableau IV. 4 Les valeurs des paramètres du circuit équivalent de l'électrode CV/PPy/PPy(Ox)/PPy dans un électrolyte 0.8M de Cl^- à pH 12 sous atmosphère d'azote à 25 °C.

E(V)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_{dc} 10^{-4}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n_1}$)	n_1	$Q_f 10^{-5}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{n_2}$)	n_2	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$W 10^{-6}$	χ^2
-0.1	56.4	400.0	0.55	0.74	0.42	0.75	462.0	341.0	$1.5 \cdot 10^{-3}$
-0.2	56.2	374.6	0.48	0.74	0.43	0.68	586.9	352.0	$4.0 \cdot 10^{-3}$
-0.3	54.0	373.0	0.55	0.73	0.50	0.67	682.0	380.0	$3.1 \cdot 10^{-3}$
-0.4	53.2	458.0	0.49	0.71	0.65	0.66	1154.0	353.0	$8.0 \cdot 10^{-3}$
-0.5	53.9	557	0.37	0.72	0.75	0.67	2210.0	257.0	$2.0 \cdot 10^{-2}$

On note à partir des valeurs du tableau IV. 4 une évolution systématique des différents paramètres en fonction des potentiels imposés.

➤ L'évolution des paramètres à hautes fréquences (R_s , R_{tc} , Q_{dc} , n_1) :

La résistance de l'électrolyte qui peut être aisément déterminée, correspond au point d'intersection à hautes fréquences entre la courbe d'impédance et l'axe des réels dans le plan de Niquist, la valeur de R_s est presque constante. La valeur de la résistance de transfert de charge diminue en allant de -0.1 à 0.3V/AgAgCl, puis augmente considérablement pour les potentiels plus négatifs (voir la figure IV. 14). Ceci indique que le processus de transfert de charge à l'interface film/électrolyte atteint sa vitesse maximale au potentiel de - 0.3V/AgAgCl. Ce résultat coïncide avec celui obtenu en voltammétrie cyclique. A un potentiel de - 0.34V/AgAgCl on a enregistré sur l'électrode CV/PPy/PPy/($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$)/PPy une densité de courant limite pour une vitesse de balayage, $v_b = 10 \text{ mV/s}$. Le paramètre n_1 faiblement dispersé entre 0.74 et 0.71, indique que la surface du film n'est pas modifiée de manière notable durant la polarisation de l'interface.

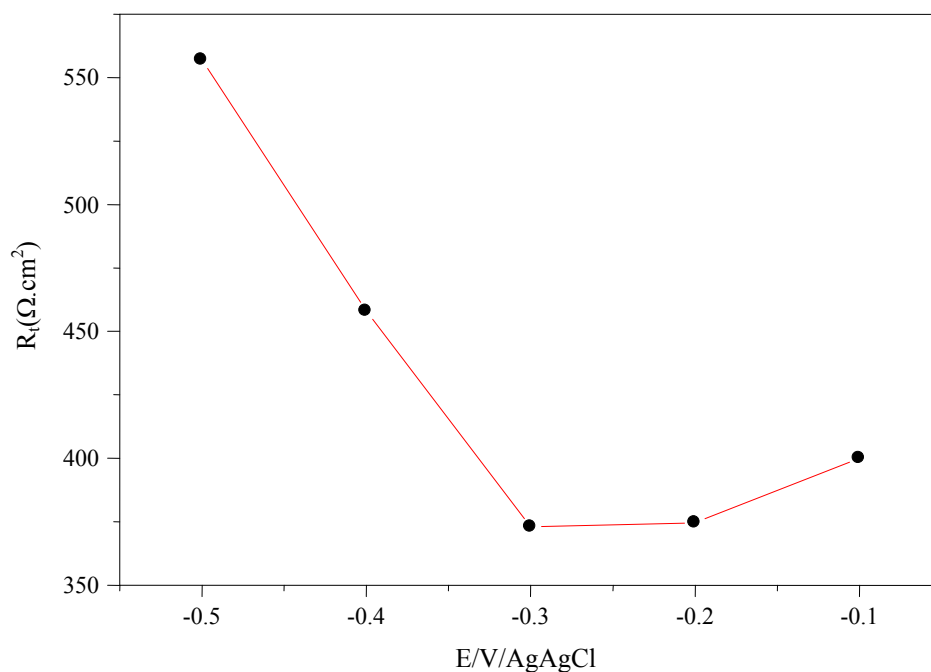


Figure IV. 14 Valeurs des résistances de transfert de charge en fonction des potentiels de polarisation tracé à partir du tableau IV.4

➤ L'évolution des paramètres à hautes fréquences (R_f , Q_f , n_2 , W)

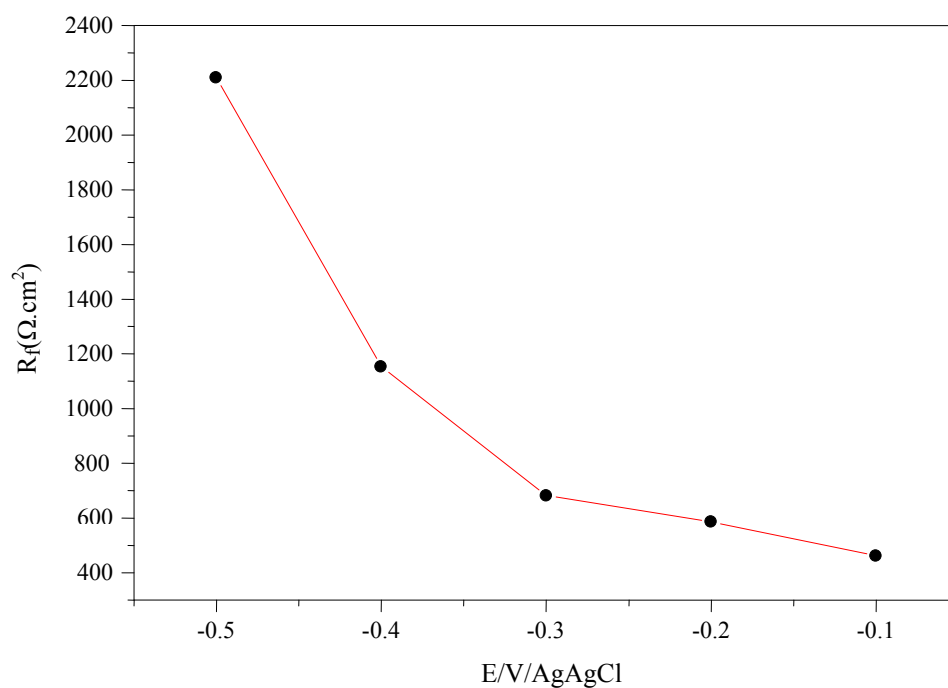


Figure IV. 15 Valeurs des résistances du film PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy en fonction des potentiels de polarisation tracé à partir du tableau IV.4

La résistance du film diminue tout d'abord très sensiblement (de 400.0 à 373.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) dans le domaine de potentiel allant de - 0.1 à - 0.3V/AgAgCl puis elle augmente très fortement jusqu'à la fin de la réduction qui correspond à un potentiel de - 0.5 V/AgAgCl où elle atteint 557 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (voir la figure IV. 15). A la lumière de ce résultat, on peut dire que la polarisation du film à des potentiels plus négatifs implique une réduction du polypyrrole engendrant une diminution de la conductivité de ce film. De plus, les ions ne sont pas faciles à transférer à travers le film et cela entraîne une augmentation du module de l'impédance comme montré sur la figure IV. 12.

Le paramètre n_2 qui traduit la rugosité du film, diminue légèrement de 0.75 (à - 0.1V/AgAgCl) à 0.66 (à - 0.4V/AgAgCl). Cette diminution peut indiquer une augmentation de la microporosité du film de polymère. La pseudo-capacité Q_f augmente en fonction du potentiel cela peut être expliqué par la diminution de l'épaisseur du film.

En fin, en ce qui concerne l'impédance de Warburg, W , qui traduit le phénomène de diffusion des ions vers la surface de l'électrode pour assurer l'électroneutralité du film.

Les valeurs reportées dans tableau IV. 4, révèlent une évolution de W en fonction du potentiel de polarisation. En effet, W passe de $0.341 \cdot 10^{-3}$ à -0.1 V/AgAgCl pour atteindre une valeur maximale de 0.38 à -0.3 V/AgAgCl. Ce qui peut être attribué à une augmentation du mouvement ionique à l'interface film/électrolyte. On observe ensuite une diminution de W lorsque le potentiel de polarisation évolue vers des valeurs plus cathodiques. Ce qui peut être expliqué par la réduction du film de polypyrrole entraînant une diminution de la vitesse du mouvement ionique à l'interface PPy/PPy/(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy/électrolyte. Autrement dit, une diminution de la conductivité du film.

Conclusions Générales

Conclusions générales

Au cours de ce travail, nous avons élaboré des oxydes à valence mixte des métaux de transition de cobalt et nickel de type spinelle de structure $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ sous forme de nanopoudres par voie sol gel.

Nous avons testé l'influence de plusieurs paramètres (l'agent complexant, le pH du sol, la température de calcination des poudres) sur la taille des particules. Nous avons caractérisé les poudres obtenues par différents moyens (enfin analyse par infrarouge (IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse différentielle (ATD), la diffraction aux rayons X (DRX), la BET, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microanalyse (EDS)). Les résultats de ces analyses montrent que ;

- ❖ tous les oxydes élaborés par la voie sol gel sont cristallographiquement purs et présentent une structure cubique à face centrée de type spinelle.
- ❖ les poudres sont de taille nanométrique comprise entre 13.6 et 56 nm.
- ❖ la taille la plus réduite des nanopoudres obtenues par voie sol gel avec l'acide citrique comme agent complexant à pH 0.5 calcinée à 300°C, et présente une importante surface spécifique de $72.6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.
- ❖ les poudres calcinées à 300°C sont de tailles inférieures à celles calcinées à 350°C.
- ❖ tous les oxydes élaborés par la méthode sol-gel sont thermiquement stables entre 480 et 700°C.

Nous avons entrepris, l'élaboration des électrodes composites à base de polypyrrole et des nanoparticules d'oxydes $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$.

Les électrodes sont déposées couche par couche sur un support de carbone vitreux, la structure finale des électrodes est : CV/PPy/PPy($\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$)/PPy. Les films des électrodes sont déposés électrochimiquement en milieux aqueux, par la méthode galvanostatique à courant imposé car c'est la méthode qui permet le contrôle de leurs épaisseurs.

La morphologie des surfaces des électrodes est visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB), les films sont de structure globulaire poreuse de forme de choux-fleurs. La teneur en oxyde introduite dans la matrice du polymère est estimée par une microanalyse globale (EDS).

Après avoir mis en évidence la faisabilité de l'incorporation directe des nanoparticules de $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ dans la matrice de polypyrrole, l'électrode élaborée est caractérisée par la voltampérométrie cyclique, afin d'étudier l'influence des nanoparticules incorporées dans la matrice du polymère ainsi que le pH de l'électrolyte sur les processus de transport de charge à

travers la matrice de polymère. Les études par voltammétrie cyclique menées dans un électrolyte dans un domaine de potentiel entre -0.8 et +0.6V/AgAgCl, dans deux électrolytes ; acide (pH =2.8) et basique (pH=12) montre que :

Les examens effectués sur les électrodes CV/PPy et CV/PPy/PPy(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy, ont montrés que l'intensité des pics d'oxydation et de réduction et les charges calculées sous les ces pics, sont plus importantes en présence des nanoparticules d'oxyde.

Les tracés des voltampérogrammes en fonction des vitesses de balayage ont montré une variation progressive des positions pics et une augmentation proportionnelle des intensités des pics en fonction de la vitesse de balayage.

Lorsque les électrodes sont soumises à des cyclages en continue, elles conservent une bonne stabilité même après plusieurs cycles.

Les tracées de la variation de courant de pic avec la vitesse de balayage ($I_p = f(v_b^{1/2})$) confirment que le processus de transport de charge à travers le film d'électrode est contrôlé par la diffusion.

Nous avons testé l'activité electrocatalytiques des électrodes composites de structure CV/PPy/PPy(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy et celle de structure CV/PPy vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène par le moyen de la voltamétrie stationnaire à température ambiante en présence et absence d'oxygène dans deux milieux, acide et basique.

La réduction de l'oxygène s'est produite effectivement sur les sites actifs qui sont les particules nanométriques d'oxydes incorporées et réparties d'une manière tridimensionnelle dans la matrice du polymère car sur l'électrode de structure CV/PPy aucun courant cathodique n'a été enregistré.

Enfin, une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est menée dans électrolyte à pH = 12 dans un milieu désaéré, à une température ambiante. Les diagrammes d'impédance sont enregistrés pour différents potentiels de polarisation de l'interface (-0.1, -0.2, -0.3, -0.4 et -0.5V/AgAgCl). La modélisation des diagrammes de Nyquist en circuit électrique équivalent permet de remonter aux grandeurs caractéristiques du processus de transfert au sein du film de l'électrode modifiée. Les résultats ont montrés que:

Le processus de transfert de charge à l'interface PPy/PPy(Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy /électrolyte atteint sa vitesse maximale au potentiel de - 0.3V/AgAgCl. Ce résultat coïncide avec celui obtenu en voltammétrie cyclique.

A microporosité du film a augmenté et son épaisseur a diminuée.

La surface du film n'est pas modifiée de manière notable durant la polarisation de l'interface.

Quand l'électrode est polarisée à des potentiels plus négatifs, le film est réduit et la conductivité du film diminue.

Bibliographie

- [1] Bozec. N.L., thèse de doctorat, université de Bretagne Occidentale, 2000
- [2] Yeager E. Journal of Molecular Catalysis 38 (1986) 5.
- [3] V. Garza-Gadarrama, thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2004.
- [4] Jiang J, Kucernak A. J.Electrochim Acta 47 (2002) 1967–73.
- [5] T. E. Moustafid, H.Cachet, B.Tribollet, D.Festy, Electrochim. Acta, 47 (2002)
- [6] Yang, J, J, Electrochim. Comm 5 (2003) 306-311.
- [7] Yeager E. J. Electrochim Acta 29 (1984) 1527-1537.
- [8] Jiang J, Kucernak A. J.Electrochim Acta 47 (2002) 1967–73.
- [9] J.L. Gautier, J.F. Marco, M. Gracia, J.R. Gancedo, V. de la Garza Guadarrama, H. Nguyen-Cong, P. Chartier. Electrochimica Acta 48 (2002) 119_125
- [10] U.A.Paulus, A.Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 4181.
- [11] L. Xiong, A.M. Kankan, A. Manthiram, Electrochem. Commun. 4 (2002) 898.
- [12] H. Nguyen-Cong V. de la Garza Guadarrama, J.L. Gautier, P.Chartier, Electrochimica Acta 48 (2003) 2389-2395
- [13] E.B. Castro, S.G .Real, L. F. P. Dick, J. of Hydrogen Energy, 29 (2004) 255-261.
- [14] Yong Shao, Hoan Nguyen Cong, J. Solid State Ionics 178 (2007) 1385-1389
- [15] E. Rios , S. Abarca, P. Daccarett , H. Nguyen Cong, D. Martel, J.F. Marco, J.R.Gancedo, J.L. Gautier. J. International journal of hydrogen energy 33 (2008) 4945– 4954
- [16] R.N. Singh, B. Lal, M. Malviya. J.Electrochimica Acta 49 (2004) 4605–4612
- [17] H. Nguyen-Cong, V. de la Garza Guadarrama, J.L. Gautier, P. Chartier. J.Electrochim Acta 48 (2003) 2389-2395.
- [18] J.L. Gautier, J.F. Marco, M. Gracia, J.R. Gancedo, V. G Guadarrama, H. Nguyen Cong, P. Chartier. J.Electrochim. Acta 48 (2002) 119_125
- [19] Gellings, P. J. H.J.M. Bouwmeeter. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry. CRC Press, USA, 1997.
- [20] V.Mocka, E. Zabranza, Radiat. Phys.Chem., 45 (1995) 791.
- [21] Brice Profeta S. J. thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 9 juillet 2004,

References bibliographiques

- [22] W. Liu, G. C. Farrington, F. Chaput, B. Dunn, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 879-884.
- [23] W. Roth, J. Phys. Chem. Solids 25 (1964) 1.
- [24] O. Knop, Reid, Sutarno, Y. Nakagawa, Can. J Chem. 46 (1956) 337.
- [25] F. K. Lotgering, Philips Res. Rep. 11 (1956) 337
- [26] G. Blasse, , Philips Res. Rep., 18 (1963) 383.
- [27] O. Knop, Reid, K.I. G., Sutarno, Y. Can. Nakagawa, J. Chem., 46 (1968) 3463-3476.
- [28] W. J. King, A. C. C. Tseung, J. Electrochim. Acta 19 (1974) 493.
- [29] M. Lenglet, , R. Guillaumet, , J. Durr, , D. Gryffoy, R. E. Vandenberghe, Solid State Communications, 74 (1990) 1035-1039.
- [30] E. Rios, H. N. Cong, J. F. Marco, J.R. Gancedo, P. Chartier, J. L. Gautier, Electrochem. Comm., 45 (2000) 4431.
- [31] M. Hamdani, , Docteur d'Etat Es Sciences Physiques, université Louis Pasteur, 1986.
- [32] E. Rios, J.L. Gautier, G. Poillerat, Chartier, P. Electrochim. Acta, 44 (1998) 1491-1497
- [33] Trunov, A.M., Domnikov, A.A., Reznikov, G.L. et Yuppets, F.R., Elektrokhimiya, 15 (1979) 674.
- [34] Zhinkin, N.V., Novikov, E.A., Fedotova, N.S., Ebril, V.I. et Busse-Macukas, V.B., Elektrokhimia, 25 (1989) 1094.
- [35] Bagotsky, V. S., Shumilova, N.A. et Khruscheva, E. L., Electrochim. Acta, 21 (1979) 674
- [36] Singh, R. N., Koenig, J. F., Poillerat, G. et Chartier, P., J. Electroanal. Chem. 314 (1991) 241-457.
- [37] Nikolov, I., Darkaoui, R., Zecheva, E., Stoyanova, R., Dimitrov, N. et Vitanov, T., J. Electroanal. Chem, 429 (1997) 157-16
- [38] Bocca, C., Cerisola, G., Magnone, E. et Barbucci, A. Int.J. Hydrogen Energy, 24 (1999) 699-707
- [39] Brinker C.J., Sherrer G.W. J. Academic Press, San Diego, 1989.
- [40] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Nanoletters, 309 (2001) 1-6
- [41] Feuillde, G., Coffre, R. et Outhier, G., Ann. Radioélec., 21 (1966) 105.
- [42] M. Yoshimura, J. Livage, J. Material Research Society Bulletin, 25 (2000) 12.
- [43] Sébastien Sallard, PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2004)
- [44] J. D. Mackenzie. (Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites), edited by L. L. HENCH and ULRICH (Wiley, New York, 1984).

References bibliographiques

- [45] C. R. CHO, M. S. JANG, S. Y. JEONG, Y. B. KIM. Cryst. Res. Technol.28 (1993) 1085-1092,
- [46] F. SOARES-CARVALHO, Thèse de doctorat, université de Limoges, n°.23, 1996.
- [47] J. ZARZYCKI, “Glass Science and Technology”, edited by D. R.Uhlmann and N. J. Kreidl, (Academic Press, New York, 2 (1984) P.209.
- [48] Baydi, M. E., Tiwari, S.K., Singh, R.N., Rehspringer, J.L., Chartier, P., Koeing, J.F. e Poillerrat, G., J. Solid State Chem., 116 (1995) 157.
- [49] Svegl, F., Orel, B., Hutchins, M. G, Kalcher, K., J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 1532.
- [50] Singh, R. N., Pandey, J. P., Singh, N. K., Lal, B., Chartier, P. et Koenning, J.F, Electrochim. Acta, 45 (2000) 1911-1919.
- [51] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica E 13, 403 (2002)
- [52] Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik,E.Lang,B.Bunsenges. Phys. Chem, 102, 85 (1998)
- [53] M.P. Piléni, Adv. Funct. Mater. 11, 323 (2001)
- [54] G. Poillerrat. J.Physique IV vol 4, 1994
- [55] P.Nkeng Thèse, Strasbourg, 1993.
- [56] Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K; Heeger, A.J.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, (16), 578
- [57] C. K. Chiang, C. R. J. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Physical Review Letters, 39 (1977) 1098.
- [58] A. G. MacDiarmid, “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers (Nobel lecture), Angewandte Chemie – International Edition 40 (2001) 2581.
- [59] Kaiser, A. B. Adv. Mater. 13 (2001) 927-941.
- [60] Dubois, J. C. In Initiation à la Chimie et à la Phisico-Chimie Macromoléculaires, France 1993.
- [61] Michael S. Freund and Bhavana A. Deore. Self-Doped Conducting Polymers Department of Chemistry,University of Manitoba, Canada. John Wiley & Sons Ltd. Copyright. 2007.
- [62] Sacrosati, B.ProgSt.Chem. 18 (1988) 1-77
- [63] Hay, John N.; Porter, David; Raval, Hema M. *J. of Materials Chemistry* 17 (2000), 10(8), 1811-1818.
- [64] Dennis E. Tallman, Kirill L. Levine, Chavanin Siripirom, Victoria G. Gelling, Gordon P. Bierwagen , Stuart G. Croll. *J. Applied Surface Science* 254 (2008) 5452–5459

References bibliographiques

- [65] Olmedo, L., Hourquebie, P., Buvat, P. *Antec* 952 (1997) 1320.
- [66] Dall'Olio, A, Dascola, G, varacca, V. et Bocci C.R.Acad. Sci, Ser. C, 267 (1968) 433-445.
- [67] Walker, J. A., Warren, L.F., Witucki, E.F. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 26 (1988) 1285.
- [68] F. Beck. M.Dalhaus, N.Zahedi. *J. Electrochim. Acta* 37 (1992) 1265.
- [69] NGUYEN THI LE Hien, thèse de doctorat, université Paris 6. 2002.
- [70] A. Angeli, *Gaz. Chim. Ital.* 46 (1916) 279.
- [71] C.W. Kwon, these de l'Université Bordeaux 1, 2002.
- [72] Shen, Y.; Wan, M.; *Synth. Met.*, 96 (1998) 127.
- [73] Toshima, N.; Ihata, O.; *Synth. Met.*, 79 (1996) 165.
- [74] S. Machida, S. Miyata, T. Techagumpuch, *Synthetic Metals*, 31 (1989) 743.
- [75] G. Dione, M.M. Dieng a, J.J. Aaron, H. Cachet, C. Cachet. *Journal of Power Sources* 170 (2007) 441–449
- [76] Diaz, A. F. et Lacroix, J.C. *New J Chem*, 12 (1988) 171-180
- [77] Genies, E.M., Bidan G., and DIAZ A.F. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 149 (1983) 101-113.
- [78] Audbert, P., et al. *Journal of physical Chemistry* 99 (1995) 11923-11929.
- [79] Heinze, J., *Electronically conducting polymers. Topic in Current Chemistry, Electrochemistry IV.* Springer-Verlag 152 (1990) 1-47
- [80] DIAZ, A.F., et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 121 (1981) 355-361.
- [81] Balci, N, Bayramli, E, et L.J. Toppare, *Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 667.
- [82] Oudet, C., *Polymère : Shtcture et Propriétés*, Ed. Masson, Pans (1993) 206-208.
- [83] Khanna, R. K.; Jiang, Y. M.; Srinivas, B.; Smithhart, C. B.; Wertz, D. L., *Chern. Mater* 5 (1993) 1792.
- [84] Cabala, R, Skarda, J. et Potje-Kamloth, K, *Phys. Chem.* 2 (2000) 3283-3291.
- [85] A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, and V. Bocchi, *Co mp. Rend.*, 433 (1968) 267.
- [86] A. Diaz, J. M. Vasquez Vallejo, and A. Martinez Duran, *IBM J. Res. Develop.* (1981) 42-25,
- [87] U. Johanson. M. Marandi. T. Tamm, J. Tamm, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1523-1528
- [88] C. Delouis, M.M. Musiani, B. Tribollet, M. A. Vorotyntsev, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1902.

References bibliographiques

- [89] J.M. Koa, D.-Y. Parka, N.V. Myunga, J.S. Chungb, K. Nobe. J. Synthetic Metals 128 (2002) 47–50
- [90] Mutlu S, ahin, Levent Özcan, Betül Usta, Yücel S, ahin. J. Biosensors and Bioelectronics 24 (2009) 3492–3497
- [91] H. Nguyen Cong, K.El Abbassi, P. Chartier, J. Electrochem. Soc.149 (5) (2002) A525.
- [92] Pawel Nowakowski, thèse de doctorat, université du sud Toulon-VAR et Université de science et technologie AGH Cracovie-Pologne, 2008,.
- [93] René DIDIER, Pierre GRECIAS, exercices et problèmes de chimie générale spé. 2^e édition. 1997.
- [94] H. Nguyen Cong, K.El Abbassi, P. Chartier, J. Electrochem. Soc.149 (5) (2002) A525
- [95] J.L. Gautier, J.F. Marco, M. Gracia, J.R. Gancedo, V. de la Garza Guadarrama, H. Nguyen-Cong, P. Chartier. Electrochimica Acta 48 (2002) 119-125
- [96] H. Nguyen-Cong, V. de la Garza Guadarrama, J.L. Gautier, P. Chartier, Electrochimica Acta 48 (2003) 2389-2395
- [97] H. Nguyen Cong, K. El Abbassi, J.L. Gautier, P. Chartier. Electrochimica Acta 50 (2005) 1369–1376.
- [98] Claude GABRIELLI. Electrochimie interfaciale, 2004-2005.
- [99] R. NICHOLSON, I. SCHAIN; J. Anal. Chem. 36 (1964) 706.
- [100] Gabrielli. C Méthodes électrochimique, mesure d'impédances. Techniques d'Ingénieur, traité Analyse et caractérisation, 2210 (2002) 1-21.
- [101] Elena Luminata DIN. S, thèse de doctorat, université de Pitești, Roumanie et Institut National des Sciences Application, Lyon-France. 2005,
- [102] Jorcin.J.B Institut National Polytechnique de Toulouse, thèse de doctorat. 2007.
- [103] Mercadelli. E, Alessandra. S, Claudio. C, Costa. A.L, Galassi.C, J. Processing and Application of Ceramics 3 (2009) 73-78.
- [104] K. R. M. RAO, A.V. PRASADA RAO, S. KOMARNENI, Mater. Lett, 28 (1996) 463-467.
- [105] Windisch. J, journal U.S Patent 6.761.985 (2004)
- [106] Pawel Nowakowski, thèse de doctorat, université du sud Toulon-VAR et université de science et technologie AGH Cracovie-Pologne, 2008.
- [107] J.L. Gautier, J.F. Marco, M. Gracia, J.R. Gancedo, V. de la Garza Guadarrama, H. Nguyen-Cong, P. Chartier. Electrochimica Acta 48 (2002) 119-125
- [108] Chi Bo, Jian-Bao Li, Yong-Sheng Han, Jin-Hui Dai. J. Materials Letters 58 (2004) 1415-1418.

- [109] S.B. Saidman, J.B. Bessone. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521 (2002) 87–94.
- [110] S.B. Saidman, O.V. Quinzani, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 127–134.
- [111] U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem., B* 106 (2002) 4181.
- [112] Bo Chi, Hong Lin, Jianbao Li. *Int. J. of Hydrogen Energy* 33 (2008) 4763–4768.
- [113] M.Mallouki, F.Tran-Van,C.Sarrazin, C.Chevrot, J.F.Fauvarque. *Electrochim. Acta* 12 (2008).
- [114] C. C. Chen, C. S. C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem*, 530 (1988) 161.
- [115] C. Coutanceau, M. J. Croissant, T. Napporn, C. Lamy, J, *Electrochim. Acta* (2000) 46 579.
- [116] N. Alonso-Vante, S Cattarin, Musiani, J. *Electroanal, Chem*, 481 (2000) 200.
- [117] M. T. Giacomini. E.A. Ticianelli, J. McBreen, M. Balasubramanian, *J. Electrochem. Soc*, 148 (2001) A323.
- [118] R.N. Singh, M. Malviya, Anindita, A.S.K. Sinha, P. Chartier. *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4264–4271.
- [119] E. Rios, S. Abarca, P. Daccarett, H. Nguyen Cong, D. Martel, J.F. Marco, J.R. Gancedo, J.L. Gautier *Int. J. of Hydrogen Energy* 33 (2008) 4945–4954.
- [120] K. Bouzek, K.M. Mangold, K. Juttner. *J. Electrochimica Acta* 46 (2000) 661-670.
- [121] R.N. Singh, M. Malviya, Anindita, A.S.K. Sinha, P. Chartier. *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4264–4271.
- [122] Teruhisa Komura, Satoshi Goisihara, Takahiro Yamaguti, Kousin Takahasi. *J. Electroanalytical Chemistry* 456 (1998) 121-129.
- [123] NGUYEN THI LE Hien, thèse de doctorat, niversité Parie 6, 2002.
- [124] I.L. Lehr, S.B. Saidman *journa Reactive & Functional Polymers* 68 (2008) 1152–1158l
- [125] M. Quintin. Université de Bordeaux I. Thèse de Doctorat. 2006.