

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

Mémoire présenté à



UNIVERSITE MOULOU D MAMMERRI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

Pour l'obtention
DU DIPLOME DE MASTER DE L'UNIVERSITÉ
Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie-Physique

Par

Bouizegarene Mnd Ourabah

**Réaction de réduction de l'oxygène sur une
électrode modifiée à base du Polypyrrole et d'oxyde
Cuivreux dans un milieu acidifié**

Soutenu publiquement le 29 Septembre 2016, devant le Jury composé de :

Mr A. KADRI, Professeur, Université UMMTO

Président

Mme B. BENFEDDA, MCA, Université UMMTO

Examinatrice

Mme D. MOHELBI, MCA, Université UMMTO

Examinatrice

Mr M. MECHOUET, MCB, Université UMMTO

Encadreur

Remerciements

Ce travail a été mené au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Je remercie **A. Kadri** professeur à UMMTO de m'avoir accueillie dans son laboratoire et de m'avoir donné l'opportunité de contribuer aujourd'hui au jury autant que président.

J'exprime ma reconnaissance envers **M^r M. MECHOUET**, MCB à l'UMMTO, pour avoir encadré mon mémoire de fin d'étude Je tiens à souligné sa disponibilité durant ce travail et les conseils qu'il a pu me prodiguer pour l'avancement de ces travaux.

Je suis honoré par la présence de **M^{me} D. MOHELBI et B. BENFEDHA**, MCA à l'UMMTO pour l'intérêt qu'elles ont portés à cette recherche en acceptant d'examiner et analyser ce travail avec diligence et de l'enrichir par leurs propositions objectives.

Mes remerciements vont à **M^r MARZOUK Tahar** ingénieur du laboratoire à LPCM à l'UMMTO, avec qui j'ai passé les meilleurs moments depuis que je me suis inscrit à l'université, également **M^r AMIROUCHE Saïfi**, ingénieur du laboratoire pour les analyses MEB. Merci pour votre constante disponibilité.

J'adresse mes chaleureux remerciements à tous les membres du laboratoire et à tous mes enseignants pour le savoir-faire qu'ils m'ont transmis.

Pour finir, je dédie ce travail à **M^r MARZOUK Tahar**.

Abréviations

PECs: Polymères Conducteur Electroniques

PPy: Polypyrrole

ET: Electrode de travail

Ref: Electrode de référence

CE: Contre électrode

E_{app}: Potentiel appliqué à l'électrode

E_i: Potentiel initial d'électrode

rro: réaction de réduction de l'oxygène

*****: Site

EDT: Electrode à disque tournant

Cv: Carbone vitreux

ox: Oxyde

i_f: Courant Faradique

i_t: Courant de transfert de charge

i_l: Densité de courant limite de diffusion

n: Nombre d'électrons

F: Constante de Faraday

D_{ox}: Coefficient de diffusion de l'oxydant

Ω: vitesse de rotation

ν: viscosité cinématique

i₀: Densité de courant d'échange

T: température

R: constante des gaz parfaits

β: coefficient de transfert de charge cathodique

η: surtension

E: Potentiel d'électrode

E_{eq} : Potentiel d'équilibre

Cu_2O : Oxyde cuivreux

Py: Pyrrole

rpm : Rotation par minute

i_a : densité de courant du pic d'oxydation

i_c : densité de courant du pic de réduction

MEB : Microscope Electronique à Balayage

k_0 : Constante de transfert de charge standard

V_{ox} : Vitesse de réaction d'oxydation

V_r : Vitesse de réaction réduction

V_{tot} : la vitesse totale de la réaction

K_r : Constantes de vitesse de la réaction de réduction

K_{ox} : Constantes de vitesse de la réaction d'oxydation

J : Flux de diffusion

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Malgré toute l'importance que nous reconnaissons à l'eau pour notre santé et pour celle de l'environnement, nous contribuons par toutes les activités de notre société industrielle, à la polluer et à en dégrader la qualité. Des milliers de produits chimiques sont utilisés dans la fabrication des produits de consommation de tous les jours. Souvent ces produits se trouvent dans l'eau puis rejetés dans les lacs ou encore les nappes phréatiques et les océans et ces eaux se retrouvent ainsi pollués.

Le traitement des eaux usées de ses rejets organiques est souvent réalisé grâce à la combinaison de plusieurs techniques, permettant de traiter un spectre plus large d'éléments polluants. Parmi ces méthodes, les techniques électrochimiques sont en plein essor. Elles sont basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélective, issues de la réaction de réduction de l'oxygène (rro).

Malheureusement la rro est une réaction très lente voir quasi-nulle sur certains substrats, ce qui est un handicap pour rendre cette technique économiquement rentable. Pour y remédier, on utilise des matériaux nobles comme catalyseur. Cependant le cout économique élevé et la mauvaise instabilité dans des milieux alcalins, rendent ces matériaux très peu utilisés.

Une alternative moins onéreuse est d'utiliser les oxydes de métaux de transition de type spinelle ou pérovskite, et plus particulièrement l'oxyde cuivreux (Cu_2O), sous forme de nanopoudres, car il présente une grande conductivité électrique, et une grande surface active.

Cet oxyde a été incorporé dans une matrice de PPy pour former un matériau composite de type PPy(Cu_2O), présentant une grande surface spécifique. Ce qui augmente le nombre de sites actifs sur lesquels peut se produire la réaction de la rro. La présence du PPy dans le matériau hybride permet le contact électrique direct entre les nanoparticules d'oxyde et la surface de l'électrode. En effet, ce polymère présente une conductivité électrique élevée et également une bonne stabilité chimique. Par ailleurs il est considéré comme un polymère biocompatible.

Le matériau hybride a été préparé à partir d'une solution contenant le Py et les particules d'oxyde par voie électrochimique sur une EDT en carbone vitreux. Le mouvement de convection de celle-ci, va amener les nanoparticules vers la surface de l'électrode, rendant possible l'incorporation de ces poudres dans la matrice du PPy lors de son électrodéposition. Nous avons choisit la voltammétrie cyclique comme technique électrochimique, car elle permet, contrairement à d'autres, de mettre en évidence une éventuelle perturbation de l'électropolymérisation du Py en présence de l'oxyde, à travers une modification du signal électrochimique.

Notre mémoire est structuré en 3 chapitres;

Dans le **premier chapitre** nous aborderons initialement les généralités sur le PPy, ses intérêts et ses propriétés physico-chimiques, puis nous allons décrire et comparer la méthode chimique et électrochimique de synthèse du PPy. En deuxième lieu, nous représenterons la rro d'une manière discrète et le matériau électrocatalytique sur lequel la réaction est réalisée, en insistant sur les oxydes de métaux de transition, plus particulièrement l'oxyde cuivreux. Enfin, la dernière partie du chapitre est consacrée à EDT et ses profils (détermination des paramètres cinétique de la rro par deux méthodes différentes).

Le chapitre II est consacré à l'électropolymérisation par voltammétrie cyclique, en absence et en présence des nanoparticules afin d'étudier l'interface PPy/oxyde. Dans le cas où cette technique permet d'obtenir le film hybride Cv/PPy(Cu₂O), une étude cinétique sera réalisée pour étudier ses propriétés électrocatalytique vis-à-vis de la rro, ce qui constituera le **troisième chapitre**.

Nous terminerons par une conclusion générale dont laquelle sont exposés les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

Sommaire

I-1) Polymères conducteurs électroniques (PCEs).....	5
I-1-1) Polypyrrole (PPy).....	6
I-1-2) Propriétés physico-chimiques	6
I-1-3) Intérêts du PPy	6
I-1-4) Méthodes de synthèse	6
I-1-4-1) Voie chimique.....	6
I-1-4-2) Voie électrochimique	7
• <i>Voltammétrie cyclique</i>	8
I-1-5) Mécanisme d'obtention du PPy	9
I-2) Réaction de réduction de l'oxygène (rro).....	9
I-2-1) la structure électronique de l'oxygène (O ₂).....	10
I-2-2) Thermodynamique et cinétique de la rro.....	10
I-2-3) Les matériaux électrocatalytique vis-à-vis de la rro.....	10
I-2-4) Développement de nouveaux catalyseurs alternatifs	11
Oxyde cuivreux (Cu ₂ O).....	11
I-3) Electrode hybride	11
I-3-1) Electrode à disque tournant (EDT)	11
I-3-2-1) Fonctionnement et intérêts.....	11
I-3-3) Synthèse de matériau hybride Cv/PPy(Cu ₂ O).....	12
I-4) Etude cinétique	12
I-4-1) Relation cinétique en régime stationnaire	13
• <i>Calcul du nombre d'électrons (n)</i>	13
• <i>Calcul des paramètres cinétique (i₀, k⁰, β)</i>	13

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'utilisation des espèces peroxydes, dites espèces réactives de l'oxygène (ERO), pour oxyder les contaminants organiques [1] contenus dans les eaux usées, suppose leur obtention par voie électrochimique de façon quantitative sur une électrode. Par conséquent, la nature et la structure du matériau de celle-ci sont déterminantes. Durant ces deux dernières décennies, il est apparu un matériau composite à base de polymère conducteur (PCEs) et de nanopoudres d'oxyde. Nous allons donc vous présenter, dans ce chapitre, chacun de ces deux composants, mais également la réaction de réduction de l'oxygène (rro).

I-1) Polymères conducteurs électroniques (PCEs)

Se sont des semi-conducteurs constitués de chaînes organiques conjuguées comportant une alternance simple et double liaison, dont les plus couramment utilisés sont représentés sur la figure (I-1). Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé. Celui-ci est responsable de la conduction électronique lorsque le polymère est dopé.

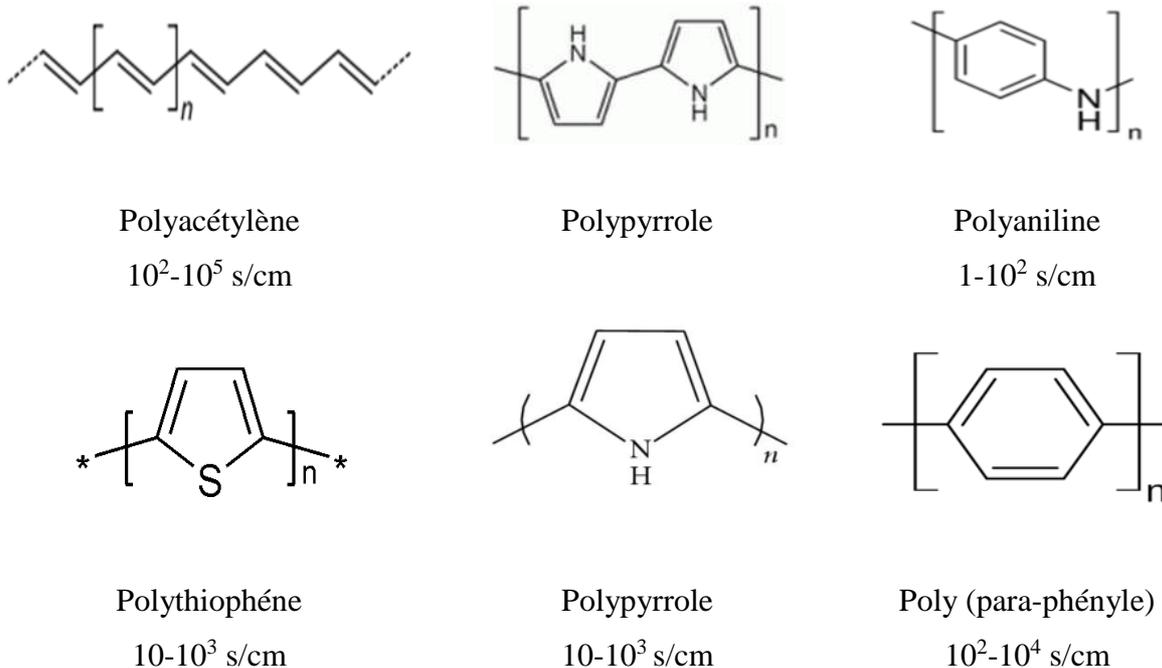


Figure I-1: Exemple de polymères aromatiques les plus connus

Mécanismes de conductivité électroniques

Le dopage c'est l'oxydation ou la réduction partielle des polymères conjugués par l'introduction des défauts de charge [2]:

Dopage p : défaut (+): forme oxydée d'un polymère

Dopage n: défaut(-): forme de réduction d'un polymère

Chapitre I: Etude bibliographique

Les charges (+) et les électrons (-) sont responsables des conductivités électriques des complexe formés.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au polypyrrole (PPy) (figure I-1), car il présente des caractéristiques très intéressantes notamment par rapport à l'objectif de notre travail, dont nous allons plus ample discuter dans ce qui suit.

I-1-1) Polypyrrole (PPy)

Est un polymère organique, dont l'unité de base est le Pyrrole (Py). Il a été synthétisé la première fois par DALL'OLIO et *al.* [3] par voie électrochimique, sur une électrode de platine [4] en milieu acide sulfurique.

I-1-2) Propriétés physico-chimiques

Il présente des propriétés physico-chimiques intéressantes telles que: une conductivité élevée ($10 \cdot 10^3 \text{ cm.s}^{-1}$), une biocompatibilité, pouvant être synthétisé dans les différents milieux organiques et aqueux, une déformation facile et une faible masse volumique [5], adhérence et homogénéité.

I-1-3) Intérêts du PPy

Au regard des propriétés près-citées, il est de plus en plus utilisé dans des applications technologiques telles que : la fabrication des cellules photovoltaïque organique [6], de détecteur d'ions, de capteur bio-électrochimique, de protection contre la corrosion, dans la technique membranaire, et les accumulateurs électrochimiques [7].

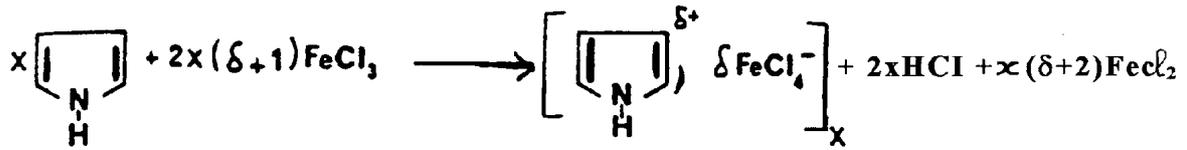
I-1-4) Méthodes de synthèse

La synthèse du PPy peut avoir lieu par voie chimique ou électrochimique.

I-1-4-1) Voie chimique

Cette méthode consiste à polymériser dans un solvant aqueux ou organique (ex: eau, benzène, acide sulfurique, éthanol [8]...) en y ajoutant le Py et un sel oxydant (exemple: FeCl_3 , AlCl_3 , CuCl_2 , CuBr_2 ...), conduit à un polymère poudreux (noir) peu conducteur

Exemple:



Polymérisation par voie chimique

I-1-4-2) Voie électrochimique

Les méthodes électrochimiques de synthèse par oxydation électrochimiques. La solution contient le monomère et un sel ou un acide servant d'électrolyte support. Elles sont réalisées dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant un montage à trois électrodes (figure I-2) : une électrode de travail (ET) qui sert à oxyder l'espèce électroactive, une électrode de référence (Ref) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant. Ces méthodes permettent un contrôle de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu.

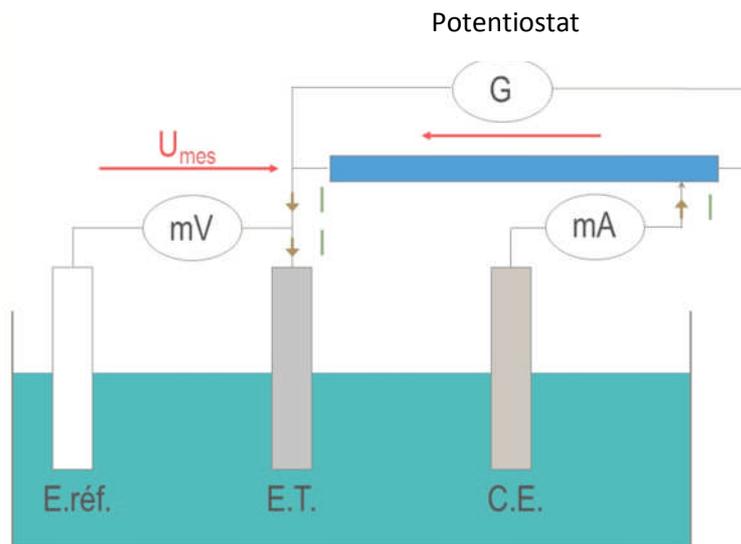


Figure I-2: Schéma d'un montage électrochimique à 3 électrodes

Pour obtenir le PPy, différentes techniques électrochimiques sont mises à profit exemple : galvanostatiques, potentiostatique ou potentiodynamique.

L'électropolymérisation anodique offre plusieurs avantages:

- Absence de catalyseur
- Greffage directe du polypyrrole sur un substrat

Chapitre I: Etude bibliographique

- Contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité d'électricité

Nous allons dans la partie suivante, vous exposer la technique la plus couramment utilisée c.-à-d. la voltammétrie cyclique.

- ***Voltammétrie cyclique***

Parmi toutes les méthodes utilisées, la voltammétrie cyclique reste une technique de choix, car contrairement aux autres techniques, elle présente l'avantage de pouvoir élaborer un matériau à la surface d'électrode et de le caractériser [9]. Elle consiste à mesurer le courant traversant l'électrode de travail à laquelle est appliqué un balayage de potentiel de façon cyclique (figure I-4). Le plus souvent la valeur du potentiel appliqué varie linéairement au cours du temps entre une borne inférieure et une borne supérieure [10].

$$E_{app} = E_i \pm r.t \quad (1)$$

Où

E_i : potentiel initial (V)

r : vitesse de balayage ($V.s^{-1}$)

t : temps de balayage (s)

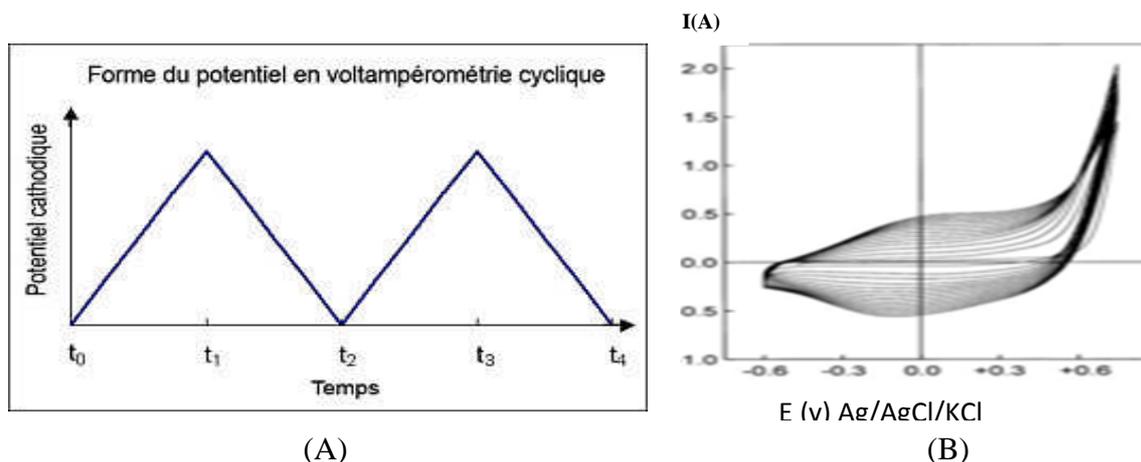


Figure I-3: Une rampe linéaire de potentiel imposé (A), plusieurs cycles enregistrés pour un système irréversible(B).

I-1-5) Mécanisme d'obtention du PPy

Le mécanisme retenu par rapport à l'obtention du PPy est celui proposé par Diaz et *al* [11]

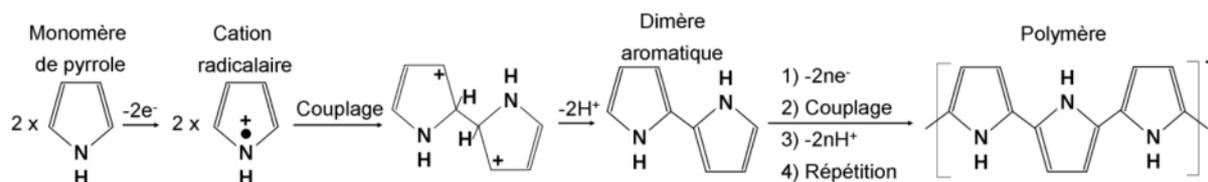


Figure I-4: Mécanisme d'obtention du polypyrrole

I-2) Réaction de réduction de l'oxygène (rro)

La rro est une des réactions les plus étudiées en électrochimie en raison de son importance dans de nombreux secteurs (stockage et conversion de l'énergie, procédés industriels, corrosion, pile à combustible...). Cependant, son mécanisme réactionnel est toujours controversé et dépend de plusieurs facteurs notamment le milieu électrolyte, le pH et le type de matériau d'électrode utilisé.

I-2-1) la structure électronique de l'oxygène (O₂)

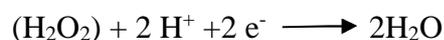
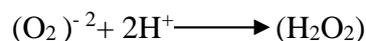
D'après le tableau périodique, l'oxygène présente la structure électronique suivante:



En fonction du milieu environnement, la molécule peut accepter 1, 2, 4 électrons dans ses orbitales anti-liantes en formant ainsi des intermédiaires peroxydes tels que: O₂⁻, O₂²⁻ et O⁻²[12].

I-2-2) Thermodynamique et cinétique de la rro

Mécanisme :



La rro est une réaction très lente d'après Yeager et *coll.* [13]. De plus, le passage par 2 ou 4 électrons dépendrait de la vitesse de désorption de l'ion peroxyde, considérée comme étape limitante. Par conséquent, plus la désorption est facile, plus la réaction est rapide. Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à la rro et le matériau sur lequel elle est précédemment réalisée.

I-2-3) Les matériaux électrocatalytique vis-à-vis de la rro

Les matériaux habituellement utilisés sont: Pt, Au, Pd, et Ru, mais vu leurs coûts élevés et leur mauvaise stabilité dans des solutions alcaline [14], de nombreuses études ont été réalisées pour les remplacer par des alternatives moins coûteux, dont nous allons parler ci-dessous.

I-2-4) Développement de nouveaux catalyseurs alternatifs

De nouveaux matériaux font l'objet de plusieurs études, tels que les oxydes de type pérovskite ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$), spinelle (AB_2O_4), métallique (ex: MnO_x , SiO_2 , WO_x , NbO_2 et TiO_x) et aussi des oxydes de transitions (Fe_2O_3 , ZnO , CuO , Cu_2O).

Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux oxydes de métaux de transition et plus précisément l'oxyde cuivreux (Cu_2O).

Oxyde cuivreux (Cu_2O)

C'est un semi-conducteur de type p, non toxique avec une énergie de gap direct égale à 2.2 eV [15] et possède d'excellentes propriétés optiques et magnétiques, faisant de lui un matériau adéquat pour la décomposition de l'eau [16]. Il est utilisé également dans la photocatalyse pour la dégradation des polluants organiques sous irradiation de la lumière.

Dans notre cas, nous avons l'intention de mettre à profit ses propriétés catalytiques pour générer des peroxydes de façon quantitative sur une électrode. Cependant, nous ne pouvons pas l'utiliser tel quel. Nous allons donc essayer, lors de la partie suivante, de l'incorporer dans une matrice de PPy par voie électrochimique et former ainsi une électrode hybride.

I-3) Electrode hybride

L'incorporation de ses nanoparticules dans la matrice de PPy a été réalisée avec une électrode à disque tournant (EDT) en carbone vitreux, car elle présente de nombreux avantages exposés ci-dessous.

I-3-1) Electrode à disque tournant (EDT)

I-3-2-1) Fonctionnement et intérêts

Elle est caractérisée par une homogénéisation de la solution (figure I-5) et permet de maîtriser le transport de matière et de déterminer, entre autres, les paramètres cinétiques tels que: le coefficient de diffusion, la densité de courant d'échange standard, le nombre d'électrons échangés au cours d'une réaction redox et le coefficient de transfert de charge.

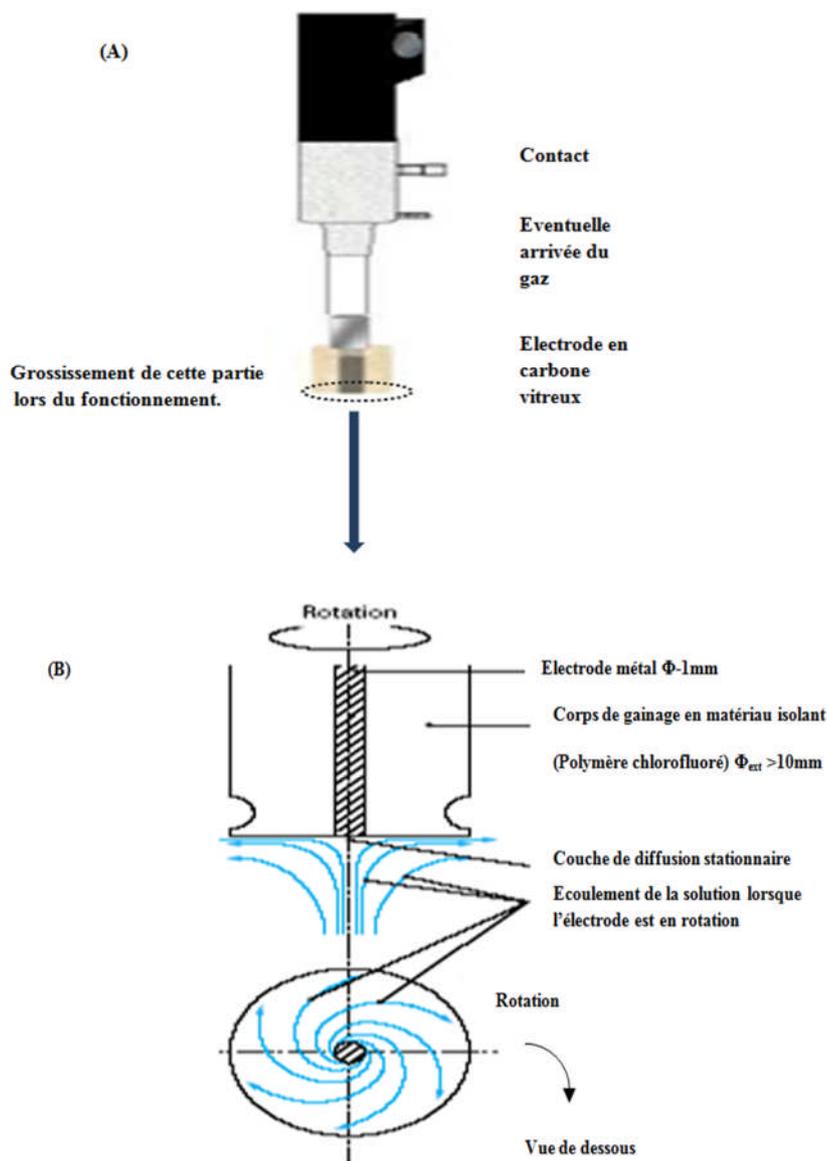


Figure I-5: schéma de fonctionnement de l'EDT

I-3-3) Synthèse de matériau hybride Cv/PPy(Cu₂O)

Le mouvement de convection créé par l'EDT entraîne l'oxyde insoluble jusqu'à la surface de l'électrode, ce qui rend possible l'incorporation de ce matériau dans la matrice du PPy lors de sa formation par voie électrochimique.

I-4) Etude cinétique

La rro se produisant sur le matériau composite (Cv/PPy (ox)) à été appréhendée en utilisant la voltammétrie linéaire. Celle-ci permet d'étudier le comportement dynamique d'un système électrochimique. Elle consiste à appliquer une rampe de potentiel avec une vitesse de

balayage entre deux potentiels, le plus souvent linéaire, et on mesure l'évolution de la densité de courant qui traverse le système électrochimique. Contrairement à la voltammétrie cyclique, cette technique consiste à réaliser uniquement un balayage d'oxydation et ou de réduction [17].

I-4-1) Relation cinétique en régime stationnaire

Un état stationnaire de non équilibre est réalisé lorsque le courant et la tension d'électrode sont constant dans le temps, ce qui implique les concentrations des espèces électroactives, la convection et la surface active soient invariantes [18].

L'équation de Koutecky-Levich est largement utilisée lorsqu'une réaction électrochimique est sous contrôle mixte d'activation-diffusion. Elle peut être décomposée en deux termes de courant comme suit

$$\frac{1}{i_f} = \frac{1}{i_t} + \frac{1}{i_l} \quad (1)$$

Où:

i_t : Densité courant de transfert de charge ($A.cm^{-2}$)

i_l : Densité de courant limite de diffusion ($A.cm^{-2}$) donnée par Levich

i_f : Densité de courant Faradique ($A.cm^{-2}$)

Telle que : $i_l = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot [ox]^{sol} D_{Ox}^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2}$

D_{ox} : Coefficient de diffusion de l'espèce Ox ($cm^2.s^{-1}$)

Ω : vitesse de rotation ($rad.s^{-1}$)

ν : viscosité cinématique s'exprime ($cm^2.s^{-1}$).

n : nombre d'électrons

F : constante de Faraday (96485 C)

- **Calcul du nombre d'électrons (n)**

On peut déterminer le nombre d'électron échangés à partir de la valeur de la pente du courant enregistré (i_f^{-1}) en fonction de l'inverse de la racine carré de la vitesse de rotation ($\Omega^{-1/2}$), on peut déterminer le nombre d'électron échangés.

- **Calcul des paramètres cinétique (i_0, k^0, β)**

L'équation (1) peut être réécrite comme suit:

Chapitre I: Etude bibliographique

$$\frac{1}{i_t} = \frac{1}{i_f} - \frac{1}{i_l}$$

$$i_t = \frac{i_f \cdot i_l}{i_f - i_l} \quad (2)$$

Où:

$$i_t = -i_0 e^{-\eta \cdot f}$$

i_0 : Densité de courant d'échange ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

$$\ln|i_t| = |\ln i_0| - \eta \cdot f = \ln|i_l| + \ln\left|\frac{i_f}{i_l - i_f}\right|$$

Où :

$$f = \frac{nF \cdot \beta}{RT}$$

Avec:

T : température (K)

R : constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

β : coefficient de transfert de charge

$$\eta \cdot f = \ln\left|\frac{i_l}{i_0}\right| + \ln\left|\frac{i_f}{i_l - i_f}\right|$$

$$\eta = \frac{1}{f} \left[\ln\left|\frac{i_l}{i_0}\right| + \ln\left|\frac{i_f}{i_l - i_f}\right| \right] \quad (3)$$

Avec $\eta = E - E_{eq}$

En traçant $(E - E_{eq})$ en fonction de $\left(\ln\left|\frac{i_f}{i_l - i_f}\right|\right)$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{f}$ et à partir de laquelle la valeur du coefficient de transfert (β) est calculée et le courant d'échange (i_0) est évalué à partir de l'ordonnée à l'origine connaissant la valeur du courant limite.

-
- [1] E. Rios, H. Nguyen Cong, J.F. Marco, J.R. Gancedo, P. Chartier, J.L. Gautier, *Electrochimica. Acta* 45,4431-4440, (2000)
- [2] Thèse de Doctorat Sétif, Melki Tahar (2013)
- [3] A Diaz, A .F et Lacroix, J.C.*New J Chem* ,12 171-180, (1988)
- [4] Idiri.N. thèse de magistère. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. (2011)
- [5] Bulletin des unions de physiciens prix de Nobel de chimie (2000)
- [6] C.D Dimitrakopoulos D.J Mascaró , *IBM Journal of research and Development* 45,11, (2001)
- [7] These Magister Boumerdes, Benali Ahmed (2009)
- [8] Le Floch, F; Bidon, G.; Simonato, J.-P. the electrochemical signature of Nanotechnology, 37, 1265-1272, (1992)
- [9] G. Bidon, et *al*, the electrochemical signature of Nanotechnology,14,145-705,(2009)
- [10] G. Guillaume thèse de doctorat université de Toulouse (2014).
- [11] Audebert, P.; Miomandre, F.*Electroanalytical chemistry* 632, 201-205, (2009)
- [12] Héloïse de Paz, université Québec à Montréal (2010)
- [13] E.Yeager, *Electrochimica. Acta*, 29,1527-1537, (1984)
- [14] Singh R.N., B.Lal, M.Malviya.*J.Electrochim Acta* 494605-4612, (2004)
- [15] Yang Wang, *journal, journal nature*,4, 7817-7821, (2012)
- [16] Guo X, Wang *journal The Royal society of chemistry*, 40 ,6745-6750, (2011)
- [17] Thèse de doctorat Morléne Rouet Université de Strasbourg (2014)
- [18] Claude Montella Jean-Paul Diard Bernard Le Goncec, Hermann, 29 juillet (2000)

Chapitre II

ELECTROPOLYMÉRISATION DU PÝRROLE (PY) EN ABSENCE ET EN PRÉSENCE DE Cu_2O

Sommaire:

Introduction	16
II-1) Conditions expérimentales	16
II-2) Domaine d'électroactivité	19
II-3) Electropolymérisation du Py par voltammetrie cyclique	20
II-3-1) Pyrrole seul	20
II-3-2) Electropolymérisation du Py en présence de nanoparticule.....	22
II-4) Conclusion	26
II-5) Image MEB du PPy et PPy (Cu_2O).....	26
II-5-1) Le microscope électronique à balayage (MEB).....	26
II-5-2) Morphologie du PPy	26
II-5-3) Film de PPy obtenu en présence d'oxyde de Cu_2O	27

Introduction

D'après une étude ultérieure réalisée au sein de notre laboratoire avec le cobaltite de nickel sous forme de nanopoudre, il est possible d'obtenir le matériau Cv/PPy ($Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$) avec la voltammétrie cyclique [1] sur une électrode tournante en carbone vitreux. Nous allons donc, essayer d'adopter la même technique électrochimique afin d'obtenir un matériau hybride Cv/PPy(Cu_2O). Plus concrètement, nous allons étudier l'électropolymérisation du Py en absence et en présence de nanoparticule d'oxyde cuivreux, afin de mettre en évidence d'éventuelles modifications du signal électrochimique. Dans le cas où il y a modifications, nous allons alors vérifier la formation du matériau hybride et étudier l'influence des nanoparticules incorporées sur les propriétés du PPy et, par la suite, appréhender la réaction de réduction de l'oxygène sur ce matériau.

II-1) Conditions expérimentales

Les études électrochimiques effectuées dans ce travail ont été réalisées à température ambiante en milieu électrolytique acidifié à $pH=3,56$ ($NaClO_4$ à $0,1 mol.L^{-1}$ + $HClO_4$) versée dans une cellule électrochimique comportant:(figure I- partie annexe):

- *Electrode de travail:* Electrode à disque tournant (EDT) de type Radiomètre® en carbone vitreux (Cv) de 3mm de diamètre.
- *Contre électrode:* Fil de platine.
- *Electrode de référence:* Ag/AgCl/ Cl^- (saturée).

Ces électrodes sont reliées à un potentiostat/ galvanostat de type Metrohm Autolab B.V® piloté par un ordinateur équipé du logiciel NOVA® version 1.10.4 :(figure II-1).

Le matériel et les produits que nous avons utilisé au sein du laboratoire sont indiqués dans la figure (II-1) et le tableau (II-1)

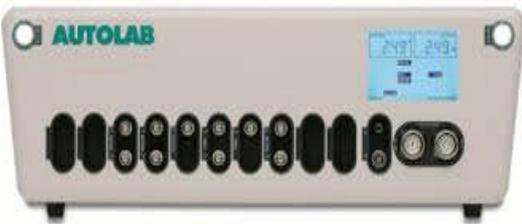
Produits:

Chapitre II: Electropolymérisation du Pyrrole (Py) en absence et en présence de Cu₂O

Nom	Formule	Code	Masse molaire
Perchlorate de sodium	NaClO ₄	AO 568464 421	122.44 g/mol
Pyrrole	C ₄ H ₅ N	101 266 456	67.09 g/mol
Acide perchlorate	HClO ₄	7601-90-3	100.46 g/mol
Azote liquide	N ₂		28 g/mol
Oxygène	O ₂		16 g/mol
Ferricyanure de potassium	K ₃ Fe(CN) ₆	131503	329.44

Tableau (IV): les noms et les codes des produits utilisés dans le laboratoire

Matériels:

Nom	Photo	Descriptif
Metkom Forcimat		Polisseuse mécanique
Metrohm Autolab B.V		Piloté par un ordinateur équipé du logiciel NOVA version 1.10.4

Chapitre II: Electropolymérisation du Pyrrole (Py) en absence et en présence de Cu_2O

Cellule double paroi		Cellule électrochimique
Electrode tournante (EDT)		Corps de l'électrode de travail
Struers Planopoc-2		Disque à feutre
Struers planopoc-2 Radiomètre		Régulateur de vitesse de rotation de l'électrode tournante
Electrode référence		Contrôle du potentiel d'électrode de travail

Electrode en platine		Passage du courant
Embout Radiomètre De 3 mm de diamètre en platine		Electrode de travail

Figure II-1: Matériels électrochimiques utilisés

Cependant, d'une étude à une autre, d'autres conditions opératoires peuvent s'ajouter, que nous allons préciser à chaque fois que nécessaire, sans reprendre celles décrites déjà précédemment.

II-2) Domaine d'électroactivité

Avant de se lancer dans toute étude électrochimique, il est nécessaire de déterminer le domaine d'électroactivité, dans lequel le(s) réaction(s) redox du milieu électrolytique (eau + sel de fond), n'interviennent pas. Ce domaine a été appréhendé en réalisant un balayage par voltammétrie cyclique entre -1,5 V et +1,5 V, avec une vitesse de balayage égale à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une EDT, dont la vitesse de rotation a été fixée à 600 tours par minute (rpm) et la courbe obtenue est reportée sur la figure II-2.

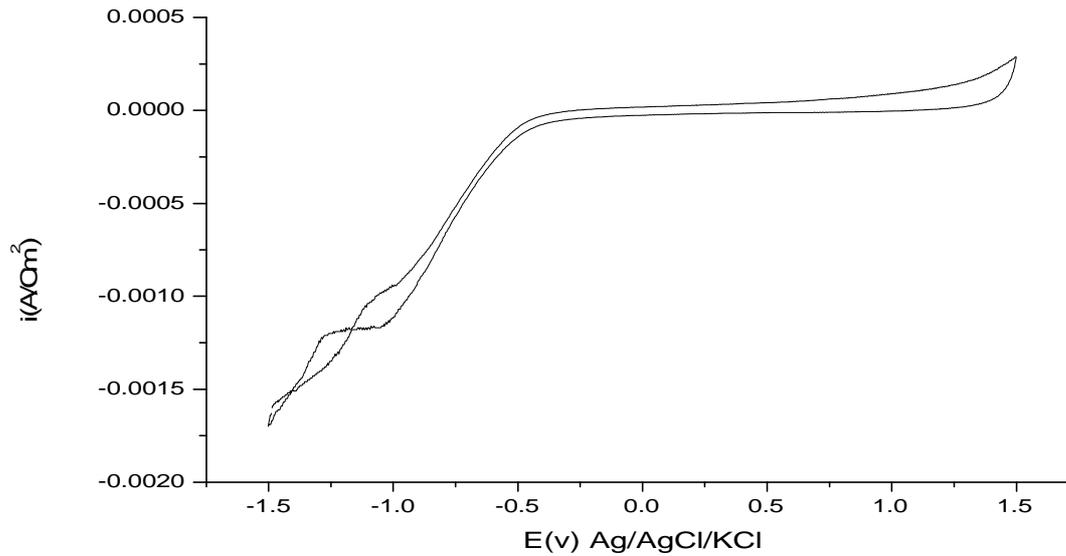


Figure II-2: Voltammogramme du $NaClO_4$ à $0,1 mol.L^{-1}$ enregistré dans un milieu, $HClO_4$ à $pH = 3,56$ sur le PPy à $600 rpm$ et à $10 mV.s^{-1}$

Nous notons d'après la figure II-1, que le domaine de stabilité de notre solution s'étend de $-0,6V$ à $0,8V$. Par conséquent, ce domaine correspond au domaine d'électroactivité, nous permettant d'effectuer uniquement les études électrochimiques souhaitées.

D'après les études entreprises dans notre laboratoire, le Py est électropolymérisable en travaillant dans le même milieu que celui adopté dans notre étude et dont le potentiel d'oxydation est d'environ $0,9V$. Nous allons donc réaliser l'électropolymérisation du Py en absence et en présence de nanoparticule d'oxyde. Les résultats obtenus sont exposés dans les parties suivantes.

II-3) Electropolymérisation du Py par voltammetrie cyclique

II-3-1) Pyrrole seul

Le film du PPy a été préparé en adoptant les mêmes conditions expérimentales précédentes, en réalisant 20 cycles successifs (figure II-3).

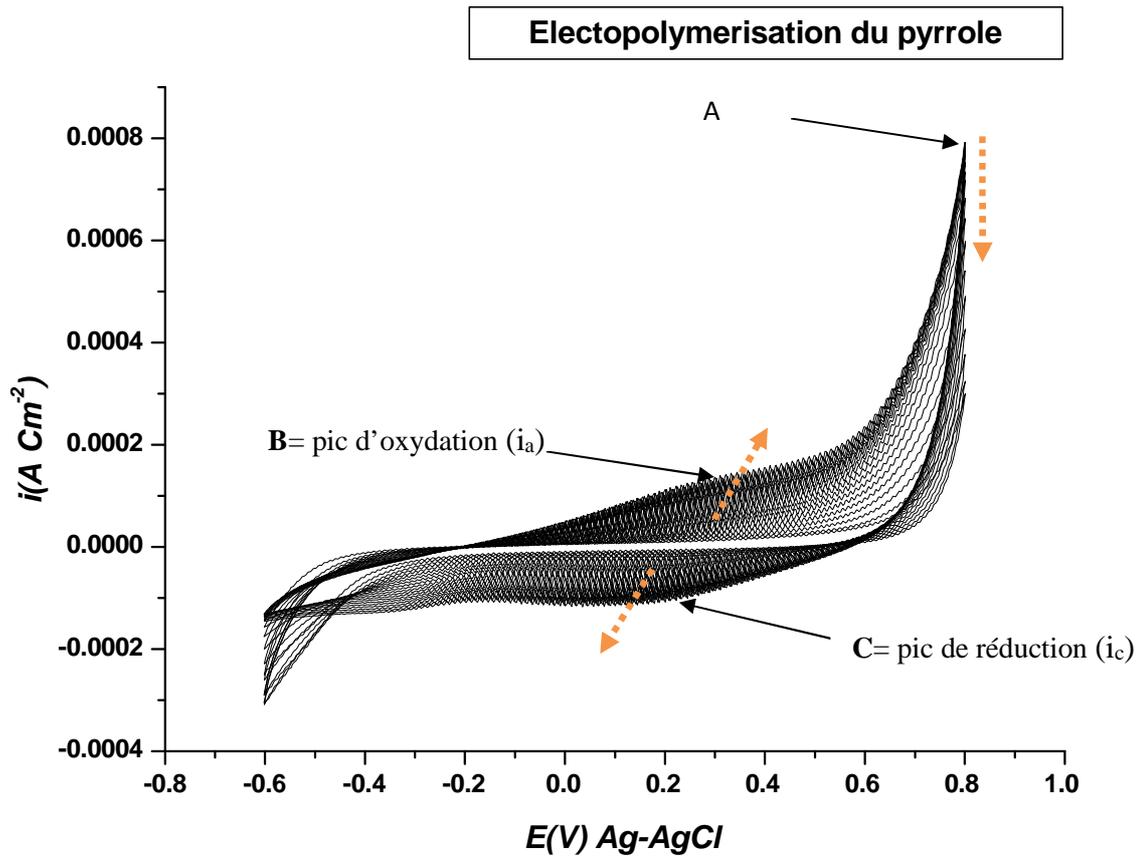


Figure II-3: Electropolymérisation du Py dans un milieu aqueux $[Py]=0,1M$, $[NaClO_4]=0,1M$, $pH=3,56$ sur Cv à 600 rpm et à $100mV s^{-1}$ (20cycles)

Nous pouvons constater sur figure II-3ce qui suit:

- **Le pic d'oxydation A**

En balayant vers des potentiels anodiques, il apparait des le premier cycle un pic A vers 0,8 V, dont l'origine est la réaction d'oxydation du monomère Py. Ce courant anodique diminue au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente, car la quantité du Py diminue progressivement à l'interface.

- **Les pic B et C**

➤ Ils apparaissent dès le 2^{ème} cycle. Un pic d'oxydation (i_a) à 0,34V et un pic de réduction (i_c) à 0,18 V, correspondant aux phénomènes d'oxydation (dopage) et de réduction (dédopage) du PPy, respectivement.

- En augmentant le nombre de cycle, les courants redox augmentent également. Ceci est très probablement dû à la formation progressive du PPy à la surface d'électrode pour atteindre une valeur $1,33 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$ (figure II-3) et cela implique aussi l'augmentation du nombre d'ions ClO₄⁻ échangés entre la matrice du PPy et le milieu électrolytique
- Avec l'augmentation du nombre de cycle, le potentiel du pic de dopage augmente également. Ceci est dû, soit à une inaccessibilité des sites positifs du PPy se trouvant en profondeur à mesure que le film devient épais, ou bien à l'apparition de défauts, diminuant ainsi la conductivité électrique du film de PPy.

L'électropolymérisation du Py donne lieu à la formation du PPy en réalisant plusieurs cycles de voltamétrie, dont les pics de dopage et de dédopage sont caractérisés en courant et en potentiel. Qu'en est-il si ce polymère est préparé en présence de nanoparticule? Pour tenter de répondre à cette question et d'avoir plus amples informations concernant l'interface PPy/oxyde de cuivre, nous allons entreprendre une étude similaire à la précédente, mais en ajoutant dans le milieu réactionnel les nanoparticules d'oxyde de cuivre.

II-3-2) Electropolymérisation du Py en présence de nanoparticule

Nous avons introduit $1,75 \text{ g.L}^{-1}$ de Cu₂O dans 25ml de solution électrolytique contenant le Py ($0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$) et nous avons programmé l'acquisition de 20 cycles (figure II-4). Ces voltammogrammes sont comparés à ceux déjà obtenus en absence de particule.

Notons qu'avant chaque nouvelle acquisition, la solution est soumise à une agitation pendant 10 min pour disperser les nanoparticules, car elles ont tendance à se précipiter au fond de la cellule électrochimique.

Chapitre II: Electropolymérisation du Pyrrole (Py) en absence et en présence de Cu_2O

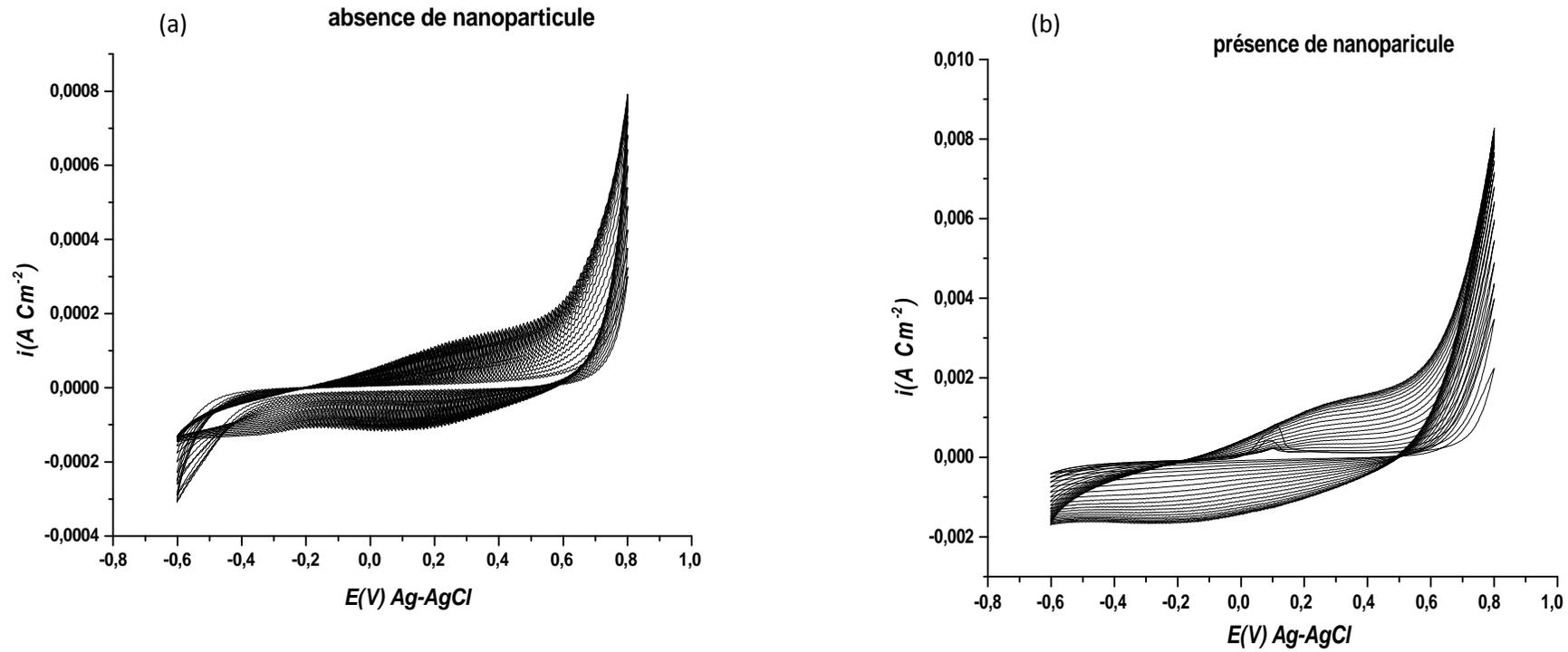
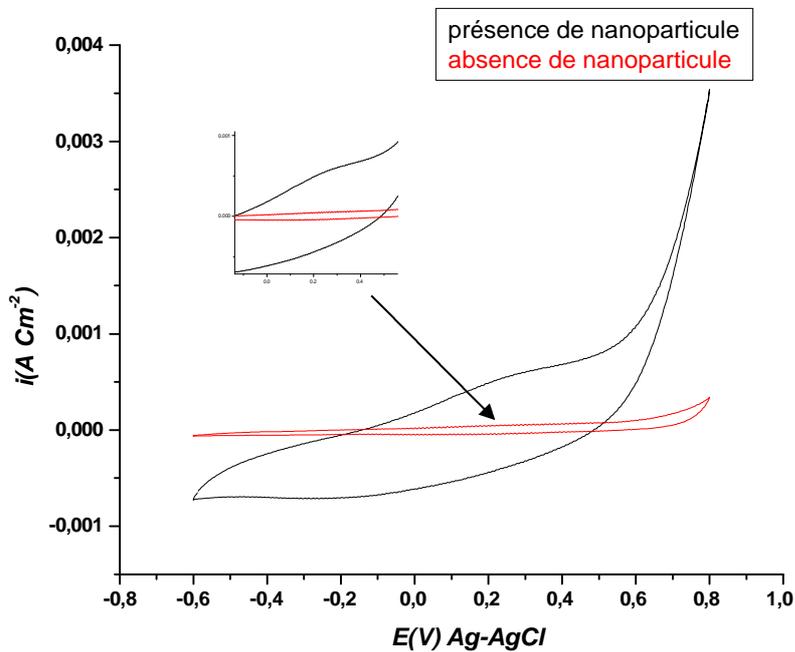


Figure II-4: Electropolymérisation du Py dans un milieu aqueux en absence (a) et en présence de nanoparticule (b) $[\text{Py}] = 0,1 \text{ mol/L}$, $[\text{NaClO}_4] = 0,1 \text{ mol/L}$, $\text{Cu}_2\text{O} = 1,75 \text{ g.L}^{-1}$ $\text{pH} = 3,56$ sur une EDT à 600 rpm et à 100 mV.s^{-1} (20 cycles)

Chapitre II: Electropolymérisation du Pyrrole (Py) en absence et en présence de Cu₂O

Les voltammogrammes enregistrés dans la figure (II-4) indiquent que la présence de nanoparticule ne perturbe pas l'allure générale des voltammogrammes. Cependant, les intensités du courant d'oxydation et de réduction sont plus élevées, indiquant que le processus d'électropolymérisation du Py n'est pas inhibé, mais bien en au contraire, il semblerait que la présence de particule favorise la formation du film à la surface de l'électrode.

En se basant sur la figure II-4, quelque soit le rend du cycle choisi, les modifications observées sont similaires, nous avons alors reporté et comparé le 20^{ème} du voltammogramme enregistré (figure II-5).



Figures II-5: 20^{ème} cycle du voltammogramme de l'électropolymérisation du Py avec et sans les nanoparticules à 100 mV.s⁻¹

Les caractéristiques des deux voltammogrammes sont représentées dans le tableau suivant:

Electrodes	i_{pa} (A.cm ⁻²)	i_{pc} (A.cm ⁻²)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	$E_{pa} - E_{pc}$	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$
Cv/PPy	$5,92 \times 10^{-5}$	$-4,51 \times 10^{-5}$	317,10	164,37	152,73	□ 1
Cv/PPy (ox)	$5,84 \times 10^{-4}$	$-7,10 \times 10^{-4}$	269,12	-161,13	430,25	□ 1

Tableau (II-2): Caractéristique du voltammogramme obtenu à 100mV s⁻¹ du 20^{ème} cycle

A partir des valeurs reportées dans le tableau II-2, nous pouvons constater les points suivants:

Chapitre II: Electropolymérisation du Pyrrole (Py) en absence et en présence de Cu_2O

- La présence de nanoparticule modifie la valeur du courant anodique (dopage) et cathodique (dédopage) du PPy, à savoir:
 - Les densités de courants de dopage (i_a) et de dédopage cathodique (i_c) obtenues en présence d'oxyde sont nettement plus élevées que celles obtenues avec le PPy seul, indiquant que la quantité de charge transférée est beaucoup plus élevée.
 - En présence ou en absence de l'oxyde, le rapport (i_a/i_c) du polymère est égal à 1, ceci suggère que le dopage/dédopage du PPy reste quasi-réversible.

- De même que le courant, le potentiel anodique et cathodique du PPy sont également perturbés par la présence de l'oxyde et nous notons:
 - Les potentiels du pic de dopage et dédopage diminuent.
Ceci indique que la présence de nanopoudre, rend l'oxydation et la réduction du polymère plus facile, d'un point de vue cinétique. De plus, la baisse du potentiel d'oxydation du polymère, peut contribuer à prévenir sa suroxydation.
 - De plus, l'écart entre les maxima des pics de dopage et dédopage diminue en présence de poudre d'oxyde [2].

Ceci indique que le processus de dopage/dédopage du PPy est relativement plus rapide en présence de l'oxyde par rapport à son absence.

Les modifications observées lorsque la solution contient l'oxyde indiquent l'incorporation de ce dernier dans la matrice du polymère lors de son obtention par voltammétrie cyclique. Les variations du signal électrochimique tiennent probablement leurs origines à une ou plusieurs raisons listées ci-dessous:

- augmentation de la conductivité électrique [1]. En effet, Chen et *al* [3], ont mis en évidence une augmentation de la conductivité du matériau PPy/ Al_2O_3 par rapport au PPy seul.
- augmentation de la porosité du composite [4].
- augmentation de la délocalisation des charges dans la matrice du PPy, facilitant le transfert d'électrons. Comme cela a été suggéré par plusieurs auteurs visant à

expliquer l'augmentation de l'intensité du courant lors de l'électropolymérisation de l'aniline en présence des nanotubes de carbone [5].

II-4) Conclusion

L'étude de l'électrodéposition du PPy en absence et en présence du Cu₂O, indique que l'électropolymérisation du Py est perturbée, mais sans altéré l'allure générale des voltammogrammes enregistrés. Par rapport au PPy seul, la présence de nanoparticule dans le milieu lors de la formation du PPy, rend le matériau composite plus facilement oxydable et réductible. De plus, le processus de dopage/dédopage est cinétiquement plus rapide avec des courants d'oxydation et de réduction plus importants. Les modifications observées plaident en faveur de l'incorporation des nanopoudres dans la matrice du polymère simultanément à son obtention par voltammétrie cyclique.

Pour tenter d'expliquer l'augmentation des courants redox du matériau hybride par rapport au PPy seul et vérifier si c'est la morphologie qui en est à l'origine, nous avons comparé les images MEB du polymère obtenue en absence et en présence de nanopoudre, dont les résultats sont présentés et discutés dans le paragraphe suivant.

II-5) Image MEB du PPy et PPy (Cu₂O)

II-5-1) Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB est une technique utilisée pour obtenir des images de la surface de l'échantillon, avec une résolution de quelque nanomètre dans les meilleures conditions.

II-5-2) Morphologie du PPy

La figure II-6 présente les images MEB du PPy obtenues en absence de nanoparticule.

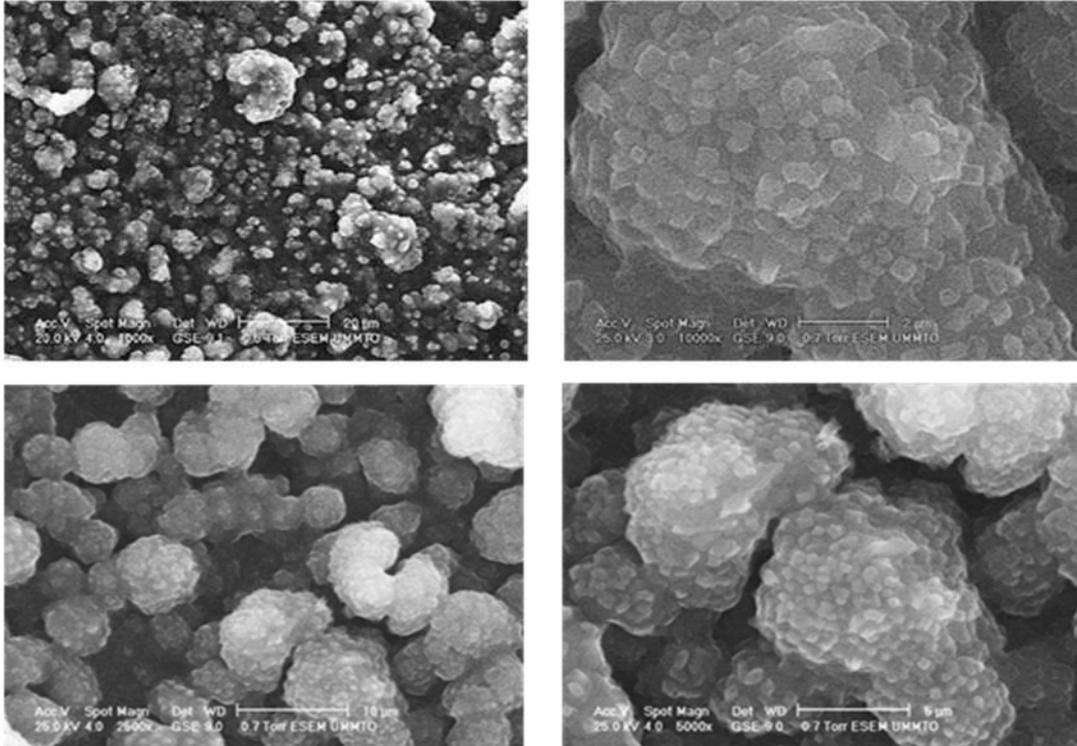


Figure II-6: Images MEB du film Ppy obtenues sur le Cv

Les microparticules de polymère s'agglomèrent entre elles pour former des gros agrégats et s'apparentent à une forme de chou-fleur déjà rapportée dans la littérature [6,7]. Nous notons également la présence de microparticules micrométrique sous forme de champignons.

II-5-3) Film de PPy obtenu en présence d'oxyde de Cu_2O

La morphologie de la surface du film de PPy préparée en présence d'oxyde est reportée sur la figure II-7.

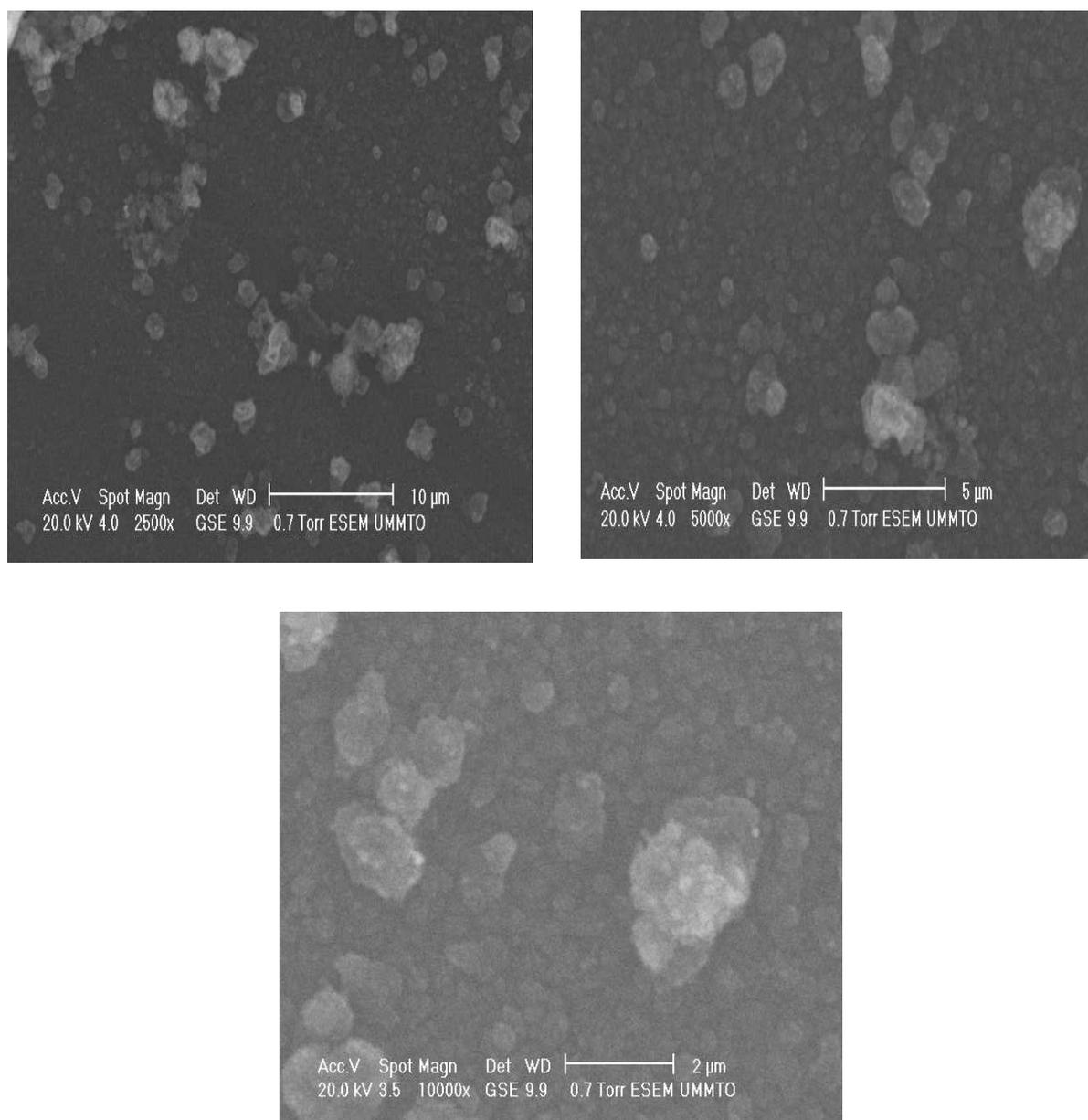


Figure II-7: image MEB du film PPy en présence de l'oxyde Cu_2O obtenu par la voltammetrie cyclique.

Notons une similitude entre la morphologie du PPy(Ox) avec celle du PPy seul, dont la forme s'apparente à une structure dite «chou-fleur».

De plus, une certaine homogénéité au niveau de la distribution de la taille des particules a été observée sur toute la surface du PPy(Ox), probablement en profondeur. La présence des particules provoque la formation d'agglomérats de polymère de taille nanométrique et induisent une forte augmentation de la porosité du matériau hybride ainsi formé.

Chapitre II: *Electropolymérisation du Pyrrole (Py) en absence et en présence de Cu₂O*

Nous avons observé lors de l'étude précédente avec la voltammetrie cyclique une augmentation de la densité de courant, et nous avons émis l'hypothèse selon laquelle la morphologie en est à l'origine, ce qui est réfuté par les résultats de l'étude MEB.

-
- [1] Porras-Gutiérrez A. G. *Electrochimica Acta* 89, 840–847, (2013)
- [2] Idiri.N. thèse de magistère. Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. (2011)
- [3] Wang, A. Q, and Li, *Journal of Synthetic Metals* 145, 153-157,(2004)
- [4] Nguyen Cong H, . *Electrochim Acta* 5, 35-40, (2002)
- [5]Pham, Q. L. Y. Haldorai, V. H. Nguyen, D. Tuma, J. -J. Shim, *Bulletin of Materials Science* 6, 34 -37, (2008)
- [6] Koa J.M., *Journal. Synthetic Metals* 50,12847–12856,(2002)
- [7] Mutlu S, *Journal of Biosens. Bioelectron.*24, 3492–3497, (2009)

Chapitre III

RÉACTION DE RÉDUCTION DE L'OXYGÈNE SUR CV/PPY (OX)

Introduction

Lors de notre étude précédente, nous avons obtenu le matériau Cv/PPy(Cu₂O) par voltammétrie cyclique à 100 mV.s⁻¹, en réalisant électropolymérisation du Py en présence de nanoparticule. Afin de tester l'activité électrocatalytique du PPy imprégné d'oxyde, nous avons réalisé sur celui-ci une étude cinétique de la rro, dont les résultats sont exposés dans la partie suivante.

III-1) Mode opératoire

Après avoir formé le film PPy(Ox) sur l'électrode de travail, celle-ci est immergée dans une solution qui contient uniquement NaClO₄, dont le pH a été fixé à 3,56. Nous avons alors travaillé avec la voltammétrie linéaire en faisant varier le potentiel entre 0,6 a-1 V avec une vitesse de balayage de 5mV.s⁻¹.

III-2) Electroactivité de l'électrode hybride (Cv/PPy (ox))

Avant de réaliser la rro, des courbes de polarisation cathodiques ont été enregistrées, en travaillant séparément dans deux milieux différents, un est saturé en azote et l'autre en oxygène. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (III-1):

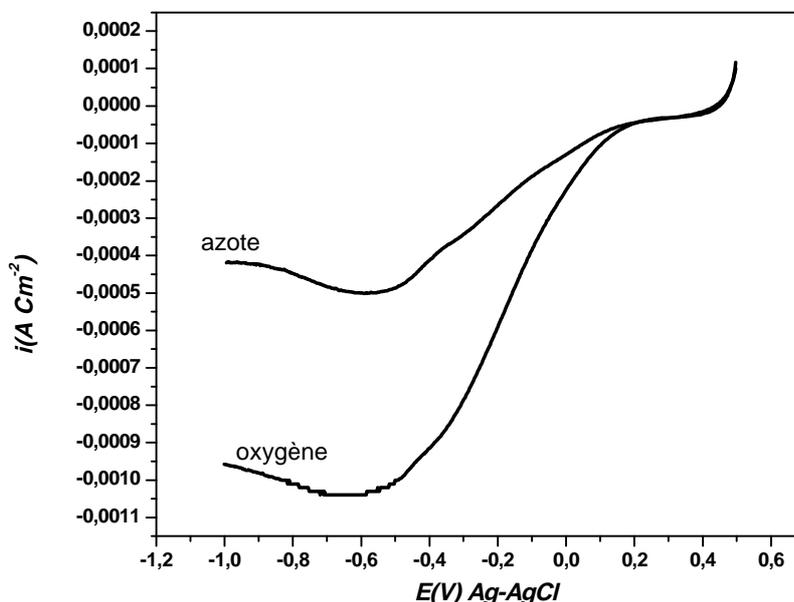


Figure III-1): Courbes de polarisation cathodique tracées entre 0,6 et -1V: en milieu aqueux sur le Cv à 600 rpm sous oxygène (rouge), azote (noir).

Chapitre III: réaction de réduction de l'oxygène (rro) sur GC/PPy (ox)

Nous remarquons sur la figure (III-1), l'apparition d'un palier de diffusion à partir -0,6V, dont la densité de courant croît en passant d'un milieu pauvre vers un milieu riche en oxygène.

Discussion

De plus la réduction du proton n'a pas été observée, alors que la solution a été acidifiée. Il est probable que la surtension de réduction du proton sur ce matériau est élevée ce qui ne permet pas de l'observer dans la fenêtre de potentiel choisie [1]. Par conséquent, toute la charge transférée au cours de la voltammétrie linéaire servira uniquement à réduire l'oxygène.

Conclusion

Nous pouvons conclure que le matériau Cv/PPy (ox) présente une activité électrocatalytique vis -à-vis de la rro.

III-3) Etude de la rro sur Cv/PPy (ox)

La figure (III-2) présente les courbes de polarisations correspondant à la réduction de l'oxygène sur une EDT à différentes vitesses de rotations comprises entre 100 et 1000 tour/min, dont le potentiel à circuit ouvert est égal 0,18V. Avant chaque acquisition la solution aqueuse est saturée avec de l'oxygène pendant 10 min.

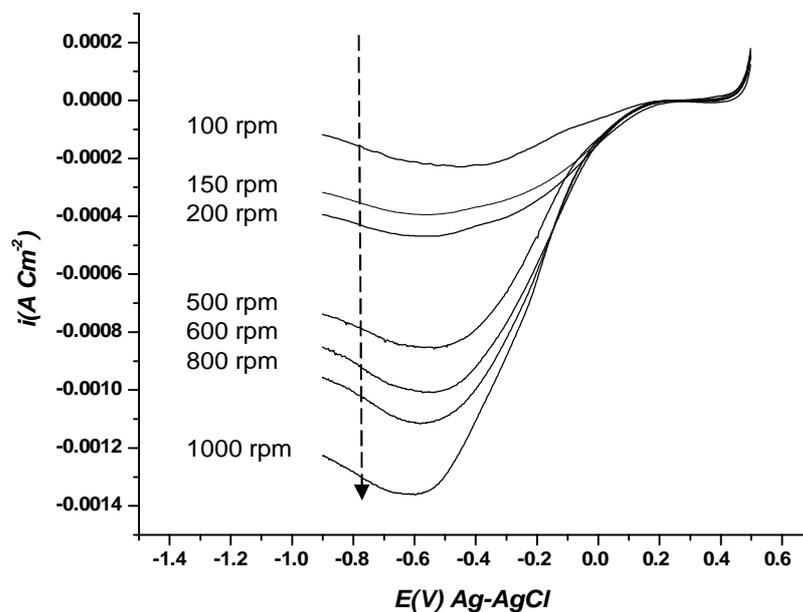


Figure (III-2): Voltammogramme linéaire de réduction d'oxygène avec différentes vitesses de rotations sur Cv/PPy (ox), en milieu aqueux; $[\text{NaClO}_4]=0,1\text{M}$ à $\text{pH}=3,56$ et saturée en oxygène, enregistré à $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Interprétation

Nous remarquons ce qui suit:

- la réduction de l'oxygène commence à 0,2 V et ce quelque soit la vitesse de rotation de l'EDT.
- pour un potentiel compris entre [-0,5;0,2] la densité de courant est proportionnelle à la vitesse de rotation de l'EDT, cela est dû à la quantité de molécules d'oxygène transportées vers le film Cv/PPy (ox). Lors de cette étape, l'ensemble du processus est contrôlé par le transfert de charge et le transport de matière.
- pour un potentiel inférieur a -0,5 V, des paliers de diffusion sont enregistrés correspondant à une concentration quasi nulle de l'oxygène au niveau de l'interface, dont l'intensité du courant augmente avec la vitesse de rotation. Dans ce cas, l'étape cinétiquement limitante étant le transport de matière. Ce phénomène a été modélisé par la relation de Levich [2].

III-4) Etude cinétique de la rro

III-4-1) Le tracé de Koutecky-Levich

Il est plus intéressant de tracer les droites de Koutecky Levich pour un potentiel donné, dont les valeurs se situent dans le domaine compris entre 0,1 et -0,4 V. Ce qui nous permet d'obtenir des informations plus fiables sur les paramètres cinétique (coefficient de transfert de charge (β) et la densité de courant d'échange (i_0)).

En exploitant les résultats expérimentaux (figure III-2) et au regard de l'équation (1) (partie bibliographie), nous avons tracé les courbes de Koutecky Levich en portant sur la figure III-3, l'inverse du courant enregistré ($-i_f^{-1}$) en fonction de l'inverse de la vitesse de rotation (Ω)^{-0.5}

Chapitre III: réaction de réduction de l'oxygène (rro) sur GC/PPy (ox)

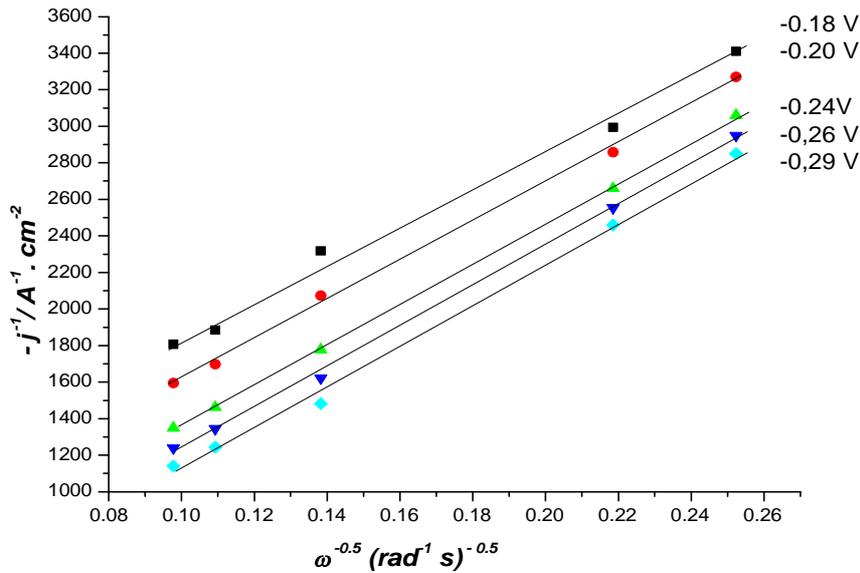


Figure (III-3): tracé $(-j_f^{-1})$ en fonction $(\Omega)^{-0.5}$ pour la rro sur GC/PPy (ox)

A partir de la courbe nous remarquons que $(-j_f^{-1})$ varie linéairement avec $(\Omega)^{-0.5}$ avec un coefficient de corrélation égal à 0,99. Ce processus vérifie donc la relation de Koutecky-Levich.

III-4-1-1) calcul du nombre d'électrons échangés

A partir de chaque pente de Koutecky-Levich, une valeur du nombre d'électrons échangés a été calculée et regroupées dans la figure III-4.

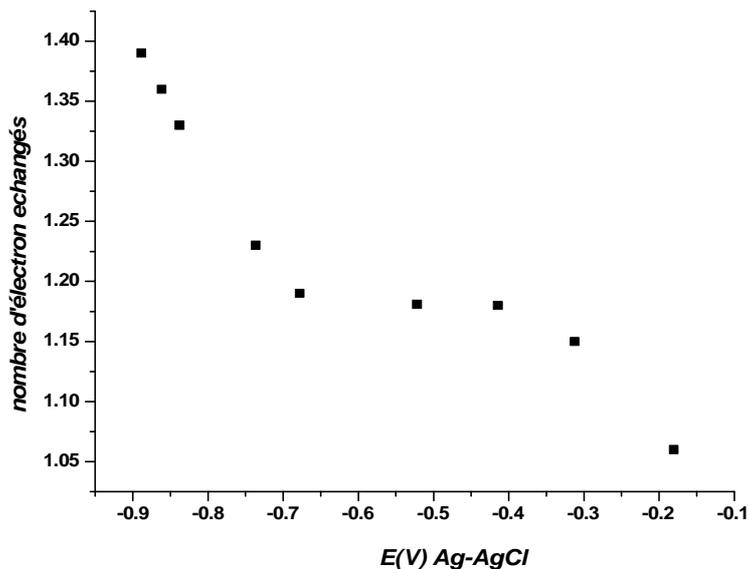


Figure (III-4): Variation du nombre d'électrons en fonction du potentiel E(V) lors de la rro

La courbe de la figure III-4, indique un échange moyen de deux électrons. Ce qui correspond à un mécanisme indirect de la réduction de l'oxygène en peroxyde [3].

III-4-1-2) Calcul des paramètres cinétiques de la rro (β , k_0 , i_0)

Avant de déterminer la valeur des paramètres cinétiques de la rro, il faut au préalable calculer la valeur du courant limite.

Calcul courant limite (i_l)

A partir de l'équation (4) nous allons tracer l'inverse de la densité du courant d'échange en fonction du potentiel (E), dont la courbe est exposée dans la figure (III-5).

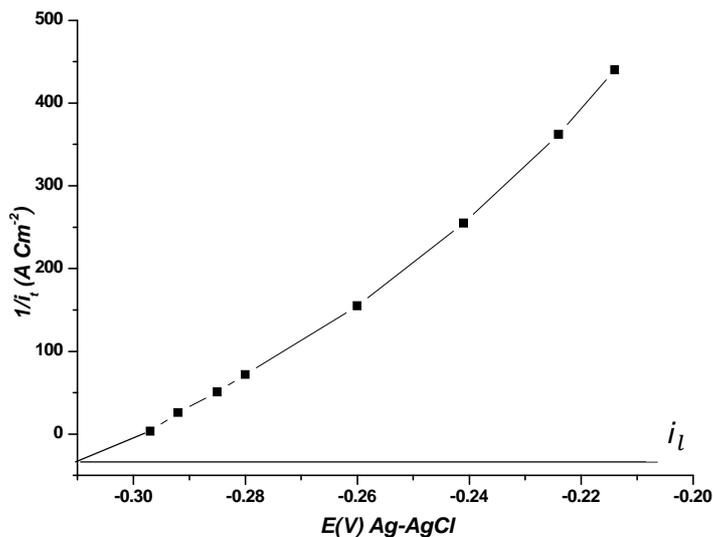


Figure (III-5): i_t^{-1} en fonction du potentiel (E).

L'ordonnée à l'origine de la droite (i_t^{-1}) nous permet de déterminer le courant limite (i_l), dont le résultat est présenté dans le (tableau III-1).

III-4-1-3) Calcul de la densité de courant d'échange et coefficient de transfert de charge

Nous avons porté le potentiel (E) en fonction de $\left(\ln \left| \frac{i_f}{i_l - i_f} \right| \right)$ dont les résultats sont portés sur la figure (III-6).

Chapitre III: réaction de réduction de l'oxygène (rro) sur GC/PPy (ox)

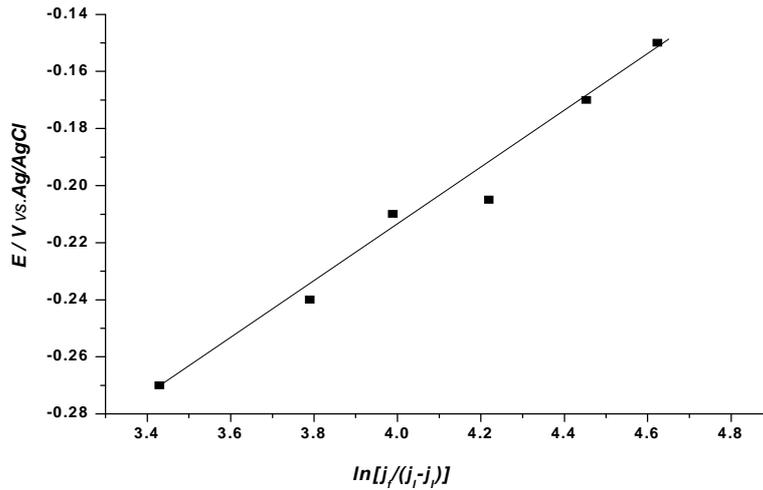


Figure (III-6): le tracé du potentiel (E) en fonction $\ln \left| \frac{i_f}{i_l - i_f} \right|$

Après avoir déterminé le courant limite, le résultat obtenu est une droite avec une pente de $\left(\frac{1}{f}\right)$.

Celle-ci nous permet de déterminer le coefficient de transfert de charge (β)

La densité de courant d'échange (i_0), a été déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine.

Les résultats des constantes cinétiques sont portés dans le tableau suivant:

Densité du courant de transfert de charge i_0 ($A.cm^{-2}$)	Constante de transfert de charge standard k_0 ($cm.s^{-1}$)	Coefficient de transfert de charge	Courant Limite i_l ($A.cm^{-2}$)
$1,14 \times 10^{-6}$	$1,813 \times 10^{-6}$	0,36	0.125

Tableau III-1: paramètres cinétique de la rro sur GC/PPy (ox)

III-5) Comparaison avec les valeurs de la bibliographie

Ce résultat a été confirmé par plusieurs chercheurs, dont Santimoy Khilari et al. [4] qui a réalisé une étude de la rro sur $MnCo_4/PPy$ dans un milieu fortement basique.

III-5-1) Coefficient de transfert de charge

Kibret Melaku [5] rapporte une valeur du coefficient (β) est égal à 0,36 résultat d'une étude de la rro sur une électrode GC/MWCNT/Poly (1, 8 DAN), cette valeur est presque identique à celle qu'on a trouvé dans notre travail.

III-5-2) La densité de courant d'échange

La valeur du courant trouvée dans notre 1.14×10^{-6} (A.cm⁻²). Ce résultat est 2 fois plus faible que celui rapporté par H. Nguyen Cong et *coll.*[6], dont la valeur est égale à 2×10^{-6} A.cm⁻², en travaillant dans un milieu basique avec un matériau de type (Cv/PPy/PPy(Ni_{0.3} Co_{2.7}O₄/PPy).

III-6) Conclusion

Les résultats obtenus indiquent que le film Cv/PPy(Cu₂O) obtenu par voltamétrie cyclique à 100 m vs⁻¹, présente une activité electrocatalytique vis-à-vis de la rro. De plus, le processus redox de la rro est contrôlé par la diffusion vers l'interface électrode/solution, arrivé à celle-ci l'oxygène se réduit et libère 2 électrons pour former le peroxyde (H₂O₂).

- [1] Mechouet .M, Kadri .A, Belkessam .C, Idiri .N, journal of Processing and Application of Ceramics10 [2], 107-115, (2016)
- [2] Claude Montella Jean-Paul Diard Bernard Le Gonce Hermann, 29 juillet 2000
- [3] Zewed W. et *al*, journal of Power Source 216, 502-507, (2012).
- [4] Santimoy K, Soumya. P, journal of Biosensors and Bioelectronics, 54, 534-540, (2014).
- [5] Kibret M, university of Addis Ababa Juan (2010).
- [6] Cong Nguyen .H., Gautier J L, journal of. Electrochem.Systéms 5, 35-40, (2002).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous nous sommes fixés comme objectif l'élaboration, par voltammétrie cyclique, d'un composite à base de PPy et de nanoparticules d'oxyde cuivreux et étudier ses propriétés électrocatalytique vis-à-vis de la rro.

La mise en évidence de la formation du film n'est pas directement accessible, nous avons donc procédé par comparaison afin de pouvoir affirmer sans ambiguïté l'obtention de ce type de matériau à travers une modification de signal électrochimique, en comparant l'électropolymérisation du Py en absence et en présence de nanopoudre à 100 mV.s^{-1} . Les voltammogrammes obtenus indiquent que la présence de l'oxyde (Cu_2O) dans le milieu réactionnel, ne perturbe pas l'allure générale des voltammogrammes ainsi que la réversibilité du processus de dopage/dédopage correspond à l'oxydation et de réductions du PPy. Alors que, les courants et les potentiels, sont considérablement affectés, indiquant une cinétique d'électropolymérisation du Py plus rapide en présence de nanopoudre. Ce qui indique l'incorporation de l'oxyde dans la matrice PPy, aboutissant à la formation d'un matériau hybride GC/PPy(Cu_2O) Ce dernier présente une morphologie dite de «*chou-fleur*», similaire à celle du PPy seul, avec la présence de nanoparticules sur la surface du film.

A ce stade nous avons réussi à atteindre notre objectif primaire à savoir l'imprégnation de la matrice du PPy par des nanopoudres d'oxyde cuivreux par voltammétrie cyclique.

Le matériau hybride ainsi formé présente une activité catalytique par rapport à la réduction de l'oxygène, en impliquant 2 électrons lors du processus redox avec une densité de courant d'échange égale à $1,14 \times 10^{-6} (\text{A.cm}^2)$ et un coefficient de transfert de charge de 0,36.

Ce matériau peut être utilisé pour dégrader les composés organiques non biodégradables et aussi pour d'autres applications telle que: la protection des aciers contre la corrosion.

PARTIE ANNEXE

Préparation de l'oxyde cuivreux

La préparation de l'oxyde cuivreux a été réalisée par la méthode de sol-gel, en mélangeant deux solutions équimolaires de nitrates de cuivre trois fois hydratés $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et d'éthanol dans une solution d'eau distillée, sous agitation vigoureuse pendant 30 min. Dans une seconde étape, une quantité d'acide citrique (0.03 mol) a été chauffée, dans un petit volume d'éthylène glycol (environ 2 ml) à 30°C et ce jusqu'à dissolution complète de l'acide et l'obtention d'une solution transparente. Celle-ci a été instillée dans la première solution pendant 1 heure sous une température de 40°C . Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation pendant 12 heures à 100°C . Au final, une phase solide et un autre liquide ont été obtenues. La première présente un aspect poudreux et a été récupérée par centrifugation. Alors que la deuxième a subi un chauffage entre $40\text{-}50^\circ\text{C}$ pendant 30 min jusqu'à l'obtention d'un gel épais de couleur bleu. Celui-ci a été séché à 100°C pendant 24 h puis calciné à $T=300^\circ\text{C}$ pendant 3 h et la morphologie de la poudre ainsi obtenue a été appréhendée avec le MEB (figure IV-2).

Analyse MEB des nanopoudres d'oxyde:

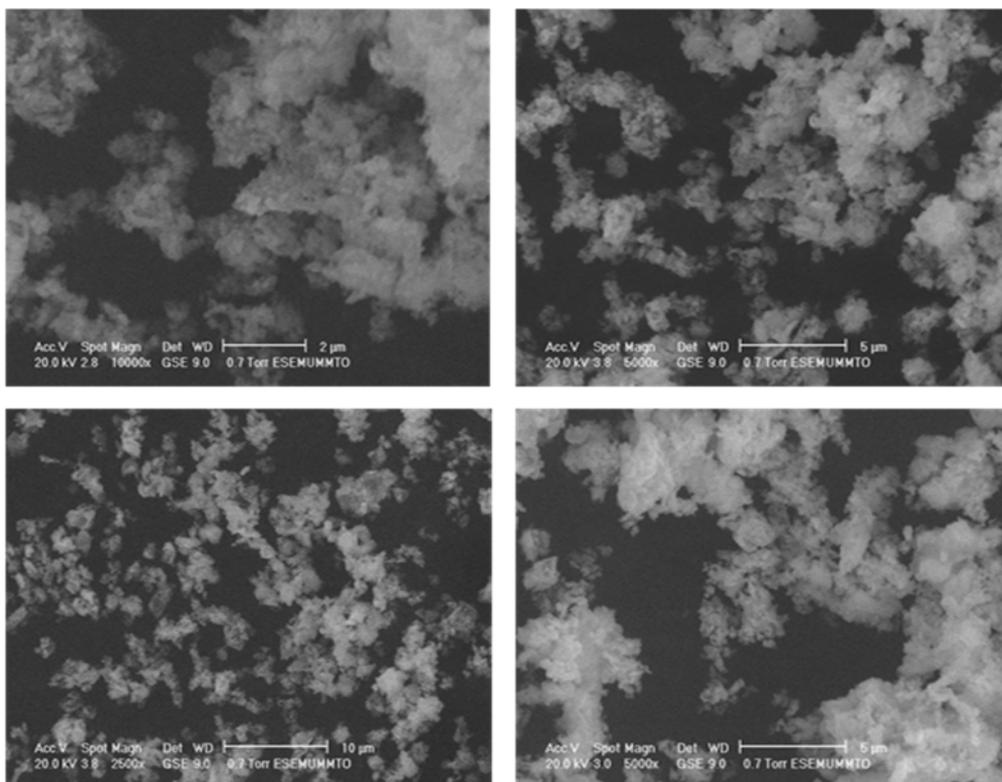
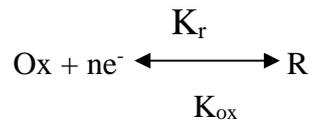


Figure IV-2: Images MEB des nanopoudres d'oxyde synthétisées par voie sol-gel.

Les résultats obtenus ont montrés que les poudres d'oxydes préparées par la voie sol-gel se présentent sous forme d'amas de taille microscopique.

I) Démonstration de loi de Koutecky-Levich



Pour une redox précédente, la densité de courant s'écrit:

$$i_f = n \cdot F \cdot V_{\text{tot}} \quad (1)$$

Où: V_{tot} : est la vitesse totale de la réaction, celle ci. est défini comme suit:

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{ox}} - V_r$$

V_{ox} : vitesse de réaction d'oxydation

V_r : vitesse de réaction de réduction

L'expression de i_f devient alors $i_f = n \cdot F \cdot (V_{\text{ox}} - V_r)$

$$i_f = n \cdot F \cdot (K_{\text{ox}}[\text{Red}]^{el} - K_r[\text{ox}]^{el}) \quad (2)$$

Où: K_r et K_{ox} : constantes de vitesse de réduction et d'oxydation, respectivement

D'après la 1^{ère} loi de Fick

$$J_{\text{ox}} = n \cdot F \cdot i_f = -\frac{D_{\text{ox}}}{\delta_{\text{ox}}} ([\text{ox}]^{\text{sol}} - [\text{ox}]^{\text{el}}) = -n \cdot F \cdot i_f$$

On pose $m_{\text{ox}} = -\frac{D_{\text{ox}}}{\delta_{\text{ox}}}$

$$[\text{ox}]^{\text{el}} = [\text{ox}]^{\text{sol}} - \frac{i_f}{m_{\text{ox}}}$$

idem pour $[\text{R}]^{\text{el}}$.

$$[\text{R}]^{\text{el}} = [\text{R}]^{\text{sol}} + \frac{i_f}{m_{\text{red}}}$$

On remplace $[\text{ox}]^{\text{el}}$ et $[\text{R}]^{\text{el}}$ dans l'équation (2), on aboutira à l'équation (3) du courant faradique en fonction des concentrations des espèces en solution et des constantes de vitesse.

$$i_f = -\frac{n \cdot F \cdot (K_r[\text{ox}]^{\text{el}} - K_{\text{ox}}[\text{R}]^{\text{el}})}{1 + K_r \cdot m_{\text{ox}}^{-1} + K_{\text{ox}} \cdot m_r^{-1}} \quad (3)$$

Puisque dans notre travail nous nous intéressons uniquement à la réaction de réduction de l'oxygène, la partie oxydation de l'équation (3) peut alors être négligée pour donner :

$$i_f = -\frac{n.F.(K_r[ox]^{el})}{1 + K_r.m_{ox}^{-1}} \quad (4)$$

Où :

$$K_r = k_r e^{-\beta.f.E} \quad k_r: \text{constant du transfert électronique en (cm.s}^{-1}\text{)}$$

$$k^0 = k_r e^{-\beta.f.E^0} \quad k^0: \text{constante standard de vitesse de transfert électronique du système redox en (cm.s}^{-1}\text{)}$$

On remplace les constantes k^0 et k_r dans (2), on obtient:

$$i_f = -\frac{n.F.k^0 e^{-f(E-E^0)}[ox]^{sol}}{1 + k^0 e^{-f(E-E^0)}m_{ox}^{-1}}$$

On pose $i_t = n.F.k^0 e^{-f(E-E^0)} [ox]^{sol}$

Où:

i_t : Courant de transfert de charge.

L'expression de l'inverse du courant faradique est égale:

$$\frac{1}{i_f} = -\left(\frac{1}{i_t} + \frac{k^0 e^{-f(E-E^0)} m_{ox}^{-1}}{i_t} \right) \quad (5)$$

On remplace m_{ox} et dans l'équation (5) on aboutira à une relation qui nous permet de déterminer les paramètres cinétique de la rro:

$$\frac{1}{i_f} = -\left[\left(\frac{1.611 \cdot v^{1/6}}{n.F.[ox]^{sol}} \cdot \Omega^{-1/2} \right) + \frac{1}{[ox]^{sol} \cdot n.F.k^0 e^{-f(E-E^0)}} \right] \quad (6)$$

On pose:

$$M = \frac{1.611 \cdot v^{1/6}}{n.F.[ox]^{sol}} \quad \text{et} \quad N = \frac{1}{[ox]^{sol} \cdot n.F.k^0 e^{-f(E-E^0)}}$$

II) Calcul des paramètres cinétique:

II-1) Calcul du nombre d'électrons échangés (n)

A partir de la pente M on peut évaluer le nombre électrons à partir de la valeur de la pente.

$$\frac{1}{i_f} = \frac{1}{i_t} + \frac{1}{0.62 \cdot n \cdot F \cdot [ox]_{sol} D_{OX}^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2}} \quad (6 \text{ bis})$$

La relation 6bis est appelée équation de Koutecky-Levich. A une tension d'électrode donnée en traçant l'inverse du courant (i_f^{-1}) en fonction de l'inverse de la racine de la vitesse de rotation de l'EDT ($\Omega^{-1/2}$). La pente de la droite obtenue nous permettra d'évaluer le nombre d'électrons échangés.

II-2) calcul des constantes β et k^0

Le tracé du logarithme de l'ordonnée à l'origine de l'équation 6 (Log(N)), en fonction du potentiel (E), permet à partir de la pente d'atteindre la valeur du coefficient de transfert de charge cathodique (β). Cependant, connaissant la valeur du potentiel standard (E°); la valeur de la constante de transfert de charge (k^0) peut être déduite à partir de l'ordonné à l'origine.

II-3) Calcul i_0

La valeur de la densité de courant d'échange est déterminée à partir de l'équation suivante:

$$i_0 = n \cdot F \cdot k^0 [ox]_{sol}^\beta$$