

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPÉCIALITÉ : CHIMIE-PHYSIQUE

THÈME

*Elaboration et caractérisation électrochimique et électro
catalytique de l'électrode composite substrat/polypyrrole/IrO₂.
Application à l'environnement*

Présenté par : **Touabi Mouna**

Soutenu publiquement, le 25/ 09 / 2017, devant le Jury composé de :

M ^{me} BENBRAHIM Nassima	Professeur	UMMTO	PRÉSIDENTE
M ^{me} BENFEDDA Baya	MCA	UMMTO	EXAMINATRICE
M ^{lle} BEN MOUHOUB Chabha	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE
M ^{me} IDIRI Naima	MAA	UMMTO	ENCADREUR
Mr MECHOUET Mourad	MCA	UMMTO	CO- ENCADREUR



Remerciements

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

*Je remercie **ALLAH** qui m'a donné la force et la patience pour terminer mes études.*

*Qu'il me soit permis de remercier chaleureusement Mme le professeur **BENBRAHIM Nassima**, professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, en acceptant de présider le jury de ma soutenance et d'évaluer mon travail.*

*Et aussi mes remerciements vont vers Mr le professeur **KADRI Abdelaziz**,*

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.

*Et également mes remerciements vont vers Mr **MARZOUK Tahar** et Mr **BOUDINAR Salem**
Je les remercie pour leurs précieux conseils et aides au
Quotidiens. Merci pour votre constante disponibilité.*

*Mes remerciements vont à Melle **ALLAM Lamia** et Mme **BELCACEM Célia** et Mr **ZAKI**
pour leurs précieux conseils et leurs présences et surtout pour leurs gentillesse*

*Je Remerci aussi l'université **M'hamed Bougara Boumerdès** d'avoir été à ma disponibilité
pour effectuer mon travail de Caractérisation par DRX*

*Et pour terminer je voudrais exprimer ma gratitude envers Mme **IDIRI Naima** et
Mr **MECHOUET Mourad** pour ce thème très intéressant qu'ils ont proposé*



Dédicaces

*Je dédie ce mémoire à ma très chère **maman** ; une personne exceptionnelle qui, par son amour inconditionnel, son dévouement, sa patience et son soutien m'ont permis d'arriver là où je suis. Aucun mot, ne peut exprimer mes sentiments profonds d'amour, de respect, d'admiration et de reconnaissance. Puisse dieu te donner bonne santé et longue vie.*

Ma profonde reconnaissance va vers mon frère Mohand qui a été tjrs là dans mes moments difficiles

À ma tante Zahra et à ses enfants (Samir , Sadjia , Achour , Karima , Mourad , Wafa) et leurs enfants (Mariem , Aghiles , Ilyes , Anis) je vous remercie pour votre soutien dans mes moments difficiles

À tous mes amis (Ania , Cylia , Damia, Fati , Hayet , Kenza , Llila , Nacira , Sofia , Thanina , Yasmin , Dilaw , Moh, Ramo) merci pour tous les bons moments partagés , et une pensée très spéciale à une personne Qui se reconnaitra !

Et en fin je dédie ce mémoire à ma chère grand-mère Ouardia, je la remercie pour tous l'amour que elle ma donné, pour sa présence dans ma vie, que dieux lui accorde paradis

Sommaire

<i>Abréviation</i>	4
<i>Introduction générale</i>	6
<i>Chapitre I</i>	7
<i>Revue Bibliographique</i>	7
<i>I.1. Introduction</i>	8
<i>I.2. Matériaux composites</i>	8
I.2.1. Polymères conducteurs électroniques.....	8
I.2.1.a. Synthèse par voie chimique	9
I.2.1.b.Synthèse par voie électrochimique	10
I.2.1.c. Principales applications de polypyrrole	10
I.2.1.d. Matériaux composites à base de polypyrrole et des nanoparticules d'oxyde.....	10
métallique I	10
I.2.1.e. Réaction de réduction de l'oxygène (rro).....	11
I.2.1.f. Les matériaux électrocatalytiques utilisés pour la rro	12
<i>I.3. L'Oxyde d'Iridium IrO₂</i>	12
<i>I.4. Synthèse des nanoparticules d'oxyde IrO₂</i>	13
<i>I. 5. Techniques d'élaboration, de caractérisations et le matériel utilisé</i>	13
I.5.1.Techniques d'élaborations	13
I.5.2.Techniques de caractérisations.....	14
• Diffraction des rayons X (DRX)	14
• Microscopie électronique à balayage (MEB).....	15
• Caractérisation par BET	15
• La voltamétrie cyclique (VC)	16
I.5.3.Dispositif expérimentale	17
• <i>Électrode à disque tournant (EDT)</i>	18
<i>Références Bibliographiques (ChapitreI)</i>	19

<i>Chapitre II</i>	21
<i>Synthèse et caractérisation physicochimique des nanoparticules IrO₂ et des électrodes composites</i>	21
<i>II. Introduction</i>	22
<i>II.1. Élaboration des poudres d'oxyde IrO₂ par voie sol gel</i>	22
<i>II.2. Caractérisation des poudres d'IrO₂</i>	23
II.2.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)	23
II.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	25
II.2.3. Caractérisation par BET	26
<i>II.3. Synthèse et caractérisation de l'électrode composite : (CV/Ppy) et (CV/Ppy/ IrO₂)</i>	29
<i>Références Bibliographiques (Chapitre II)</i>	32
<i>Chapitre III</i>	33
<i>Caractérisation électrochimique et applications des électrodes composites de structure CV/Ppy et CV/Ppy/(IrO₂)</i>	33
<i>III.1. Introduction</i>	34
<i>III.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique</i>	34
III.2.1. Domaine d'électro-activité de la solution de travail	35
III.2.2. Influence des particules d'oxydes sur le transfert de charges dans les électrodes modifiées	36
III.2.3. Stabilité électrochimiques des électrodes composites	38
<i>III. 3. Morphologie des électrodes</i>	40
<i>III.4. Propriétés électrocatalytique de CV/Ppy/ IrO₂ vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène</i>	41
<i>IV. Évaluation de la protection contre la corrosion des films synthétisés.</i>	43
<i>IV.1. Introduction</i>	43
<i>IV.2 . L'électropolymérisation de film composite sur le fer</i>	44
IV.2.1. Polarisation de fer dans un milieu Oxalate	44
IV.2.2. L'électrodéposition d'un film de polypyrrole sur le fer	46
IV.2.3. Caractérisation MEB des électrodes composites Fe/Ppy et Fe/Ppy/IrO ₂	48
<i>IV.3. Application à la protection contre la corrosion</i>	48
IV.3.1. Évolution du potentiel en circuit ouvert	49
<i>Références Bibliographiques (Chapitre III)</i>	51
<i>Conclusion générale</i>	52

Abréviation

EDT : électrode à disque tournant

Rpm : rotations par minute

RRO : réaction de réduction d'oxygène

Ox : oxydant

Py : Pyrrole

Ppy : polypyrrole

CV : Carbone vitreux

Fe : fer

Pt : platine

ESS : électrode en sulfate saturée

I (A)= courant

$i(\text{mA}/\text{cm}^2)$:densité de courant

E(V/ESS) : potentiel

V_b : vitesse de balayage

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: milliampère par centimètre carré

t=temps

min : minutes

S_{BET} : Surface spécifique (m^2/g)

\emptyset : Diamètre des cristallites (nm).

ρ : masse volumique de l'échantillon (g/cm^3).

S_p (m^2/g) : surface spécifique

d_p : diamètre de la particule calculée par la BET

λ : Longueur d'onde

d (Å) : la distance réticulaire

d_{DRX} : taille des cristallites du pic considéré

V_r : vitesse de rotation de l'EDT

V_b : vitesse de balayag

Introduction générale

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

Les matériaux composites à base de films de polymères conducteurs électroniques font aussi l'objet d'un nombre croissant d'études en vue de leur application dans la protection contre la corrosion, que nous avons choisi comme autre objectif dans ce travail.

Le mémoire est réparti en trois chapitres :

Le chapitre I est consacré à une revue bibliographique sur les polymères conducteurs électroniques (PCE), les nanocomposites qui sont à base des polymères conducteurs et des nanoparticules d'oxyde, les méthodes de synthèse et de caractérisation des nanocomposites et des nanoparticules d'oxyde des nanocomposites.

Dans le chapitre II, nous présentons les modes de synthèse des poudres d'oxydes d'iridium de formule IrO_2 , ensuite l'élaboration des électrodes composites qui sont à base d'une matrice polypyrrole et de fines particules d'oxyde IrO_2 .

Le chapitre III est dédié à la caractérisation électrochimique et électrocatalytique des électrodes composites à base de polypyrrole et d'oxyde IrO_2 vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène d'une part et de la protection contre la corrosion.

En fin nous terminerons avec une **conclusion** et des **perspectives**.

Chapitre I

Revue Bibliographique

I.1. Introduction

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à une nouvelle génération de matériaux composite constituée d'une matrice poreuse en polymère conducteur électronique (PCE) dans laquelle est incorporée une nouvelle phase de dimensions micro ou nanométriques constituée de particules métalliques ou oxyde métalliques. Ces matériaux composites trouvent leurs applications dans plusieurs secteurs, à savoir l'électricité, l'électronique, le bâtiment et les travaux publics, les transports routiers, ferroviaires, aériens, maritimes et spatiaux, ou encore le sport et les loisirs [1]. Principalement utilisés dans les Roues de vélo en fibre de carbone ou bien encore comme Éléments pour chaussures de ski de fond

I.2. Matériaux composites

I.2.1. Polymères conducteurs électroniques

Un matériau composite est l'association d'au moins de deux composantes de structures et de natures différentes, se complétant pour aboutir à un matériau dont les performances sont supérieures à celles des composants pris séparément

Tous les PCE sont réalisés à partir de matériaux polymères conjugués. Il s'agit de polymères qui ont la particularité de se présenter sous forme d'un système conjugué, formé par une alternance de liaisons simples et doubles. Lequel permet d'avoir, tout au long de la chaîne moléculaire une légère délocalisation. Pour le rendre conducteur, il est nécessaire d'effectuer un dopage sous la forme d'une oxydation ou un dédopage sous la forme d'une réduction, aboutissant à la formation d'une charge ionique sur la chaîne moléculaire du polymère qui sera contre balancée par la charge du contre ion.

Les PCE peuvent être synthétisés par plusieurs méthodes, il s'agit : du chauffage des monomères sous atmosphère inerte, de la polymérisation en phase gazeuse par plasma radiofréquence, de la synthèse chimique qui se fait par réduction ou par oxydation, selon le monomère de départ qui a été utilisé.

- Polypyrrole

Parmi les polymères conducteurs les plus connus, le polypyrrole (PPy) attire beaucoup l'attention des chercheurs en raison de la facilité et de la flexibilité de sa synthèse (chimique ou électrochimique), de sa facilité de fonctionnalisation (dopage par différents anions ou modification du monomère par exemple), de sa conductivité relativement électronique, élevée de ses propriétés catalytiques, de sa grande stabilité sous divers environnements. La structure du polypyrrole est représentée dans la figure.1.

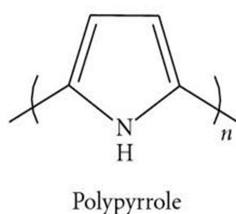


Figure.1. Structure du polypyrrole

I.2.1.a. Synthèse par voie chimique

Ces synthèses consistent à polymériser par oxydation du pyrrole en solution (différents solvants sont possibles : eau, benzène, éthanol [2,3], acide sulfonique [4] ...), en y ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 , persulfate d'ammonium, Cu^{2+} , AlCl_3 , Ag^+ ...) [5,6], le polymère obtenu est directement sous forme dopée correspond à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3 est représentée dans la **figure.2** [7]. La synthèse chimique conduit fréquemment à l'obtention d'un polymère poudreux peu conducteur et peu soluble

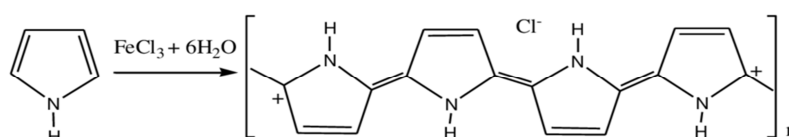


Figure.2. Synthèse chimique du polypyrrole

I.2.1.b.Synthèse par voie électrochimique

La solution d'électrolyte contient simplement le monomère et un sel de fond ou un acide servant d'électrolyte support. qui va jouer le rôle de dopant. La couche mince croit à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance.

I.2.1.c. Principales applications de polypyrrole

Le domaine d' applications des polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole est extrêmement vaste, principalement grâce à la grande variété de caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces systèmes textiles conducteurs, haut parleurs transparents, accumulateurs électrochimiques, détecteur d'ions, capteurs, et dans le domaine de la protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements) [8].

I.2.1.d. Matériaux composites à base de polypyrrole et des nanoparticules d'oxyde métallique I

La préparation électrochimique des électrodes composites par incorporation de petites particules d'espèces actives, des complexes en 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 électro catalytiques. En effet, cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc. ...)

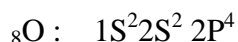
La conductivité électrique relativement élevée du polymère conducteur dopé permet le transport d'électrons à travers les chaînes du polymère entre l'électrode et les particules d'espèces actives dispersées, où s'effectue la réaction électrocatalytique. Ainsi, une électrocatalyse efficace peut être réalisée à l'aide de ce type de matériaux.

Dans ce contexte, il a été proposé une méthode d'incorporation directe des particules d'espèces catalytiques dans une matrice de polymère conducteur. Ces particules sont dispersées dans la solution de synthèse simultanément à l'électropolymérisation du polymère conducteur.

I.2.1.e. Réaction de réduction de l'oxygène (rro)

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 [9]

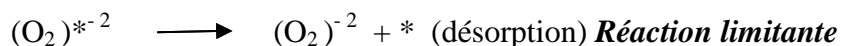
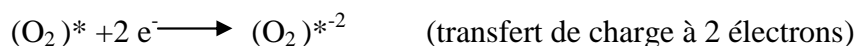
- **La structure électronique de l'O₂ :**

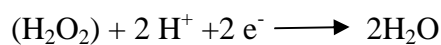
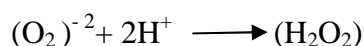


La molécule peut accepter 1, 2, 4 électrons dans ses orbitales anti-liantes, formant ainsi des intermédiaires peroxydes tels que O₂⁻, O₂²⁻ et O⁻² [11]. Ces intermédiaires peroxydes ont une liaison O-O forte. Autrement dit, cette dernière est difficile à rompre ce qui explique la difficulté de la rro.

- **Thermodynamique et cinétique de la rro**

Mécanisme : où (*) représente un site actif d'adsorption





Comme on peut le voir dans ce mécanisme, la rro est une réaction très lente d'après Yeager et al [12]. De plus, le passage par 2 ou 4 électrons dépendrait de la vitesse de désorption de l'ion peroxyde, considérée comme étape limitante.

I.2.1.f. Les matériaux électrocatalytiques utilisés pour la rro

L'électrocatalyse de l'évolution de la réduction de l'oxygène intervient dans plusieurs domaines particulièrement dans le domaine de l'environnement [13,14].

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 le Fe, Co, Cr et Ni [15,16,17]

I.3. L'Oxyde d'Iridium IrO_2

L'Iridium, de numéro atomique $Z=77$, est un élément chimique appartenant à la famille des métaux de transition, se cristallise dans une structure tétragonale (rutile), de configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^96s^1$. L'iridium est susceptible de présenter quatre nombre d'oxydations 2, 3, 4, 6. Thermodynamiquement, il est instable en présence d'oxygène et s'oxyde facilement pour donner les oxydes d'iridium selon la température et la pression partielle P_{O_2} . La forme la plus stable d'oxyde est IrO_2 .

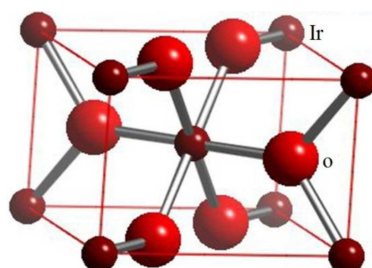


Figure.3. Structure Cristalline de IrO_2

I.4. Synthèse des nanoparticules d'oxyde IrO₂

L'élaboration des nanoparticules d'oxyde d'iridium peut être réalisée par plusieurs méthodes comme : la précipitation homogène, décomposition thermique, synthèse par microémulsion, la voie hydrothermale, la voie sol-gel. Le principal avantage de cette dernière méthode, c'est que, cette voie de synthèse nous permet l'obtention de particules de très faible dimension à une température modérée. C'est un procédé de chimie douce, se fait en solution liquide. Le terme sol-gel, correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Un sol est une dispersion colloïdale constituée de particules en suspension dont le diamètre est de quelques nanomètres. Ces particules sont dans un liquide. Par la suite, ce sol subit une succession de réactions d'hydrolyse-condensation sous des conditions de température et de pH bien définis, pour donner un gel d'une viscosité infinie.

La méthode sol gel est facile à mettre en œuvre, et permet l'élaboration des poudres d'oxyde très pure, d'une conductivité électrique élevée [18].

I. 5. Techniques d'élaboration, de caractérisations et le matériel utilisé

Nous exposerons dans cette partie la description des différentes techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées tout au long de ce travail de thèse, ainsi que l'appareillage utilisé.

I.5.1. Techniques d'élaborations

Les électrodes composites sont élaborées par voie électrochimique en utilisant l'une des méthodes décrites ci-dessous.

- **La chronopotentiométrie:**

C'est une méthode qui consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistrer la variation du potentiel en fonction du temps. Elle permet d'obtenir films adhérents et remarquablement stables et ce en contrôlant certains paramètres expérimentaux avec une épaisseur contrôlée [19,20]

- **La chronoamperometrie:**

Elle consiste à imposer un potentiel et on suit l'évolution du courant en fonction du temps. Elle permet la préparation des films qui présenteront moins de défauts par un contrôle du potentiel d'électrodéposition.

I.5.2. Techniques de caractérisations

Pour la caractérisation des électrodes composites formées par voie électrochimiques nous avons utilisé des techniques de caractérisations structurales et physicochimiques qui sont présentées ci-dessous.

- **Diffraction des rayons X (DRX)**

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées par la formule suivante, dite **loi de Bragg** :

Un cristal tétragonal :

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2} \Leftrightarrow d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2}\right) + \left(\frac{k^2}{b^2}\right) + \left(\frac{l^2}{c^2}\right)}}$$

- **d** = distance inter réticulaire, c'est la distance la plus courte entre deux plans cristallographiques de famille (hkl),
- **θ** = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),
- **n** = ordre de réflexion (nombre entier),

- **λ** = longueur d'onde des rayons X. Lors de l'analyse, des diffractogrammes représentant l'intensité des pics en fonction de l'angle 2θ sont obtenus. Comme les plans cristallographiques sont repérés par les indices de Miller (hkl), il est possible d'indexer les pics de diffraction selon ces indices.

- **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Pour accéder à la morphologie des particules d'oxydes et des électrodes composites, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage modèle (ESEM Philips XL30). L'échantillon est déposé sur un porte échantillon à fin d'analyser les 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 des techniques d'analyses 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.

- **Caractérisation par BET**

Pour accéder à la surface spécifique des particules d'oxyde nous avons utilisé le Nova 2000 qui se base sur l'équation de Brunauer-Emmett-Teller.

La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) [20] est la procédure la plus utilisée pour la détermination de la surface spécifique des matériaux solides et implique l'utilisation de l'équation **BET** suivante :

$$\frac{1}{w((p_0/p) - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Dans lequel W est le poids du gaz adsorbé à une pression relative, P / P₀ et W_m est le poids d'adsorbat constituant une monocouche de couverture de surface. Le terme C représente la constante BET C, est liée à l'énergie d'adsorption dans la première couche adsorbée et par conséquent sa valeur est une indication de la magnitude des interactions adsorbant / adsorbat.

La taille des cristallites (\emptyset) a été calculée à partir de l'équation de Brunauer-Emmet-Teller (BET) en admettant que les particules sont sphériques et non poreuses :

$$\emptyset = \frac{6}{S_{BET} \times \rho}$$

où:

S_{BET} : Surface spécifique (m²/g) ;

\emptyset : Diamètre des cristallites (nm).

ρ : Masse volumique de l'échantillon (g/cm³).

Et la pente du tracé $\frac{1}{w((p_0/p)-1)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ nous donne directement la surface spécifique des nanopoudres d'oxyde.

- **La voltamétrie cyclique (VC)**

Cette méthode consiste à imposer, de façon cyclique, une rampe linéaire de potentiel (E_{app}) à une vitesse de balayage constante (V_b), **figure.4** et à enregistrer une courbe intensité-potentiel (voltammogramme). Le balayage de potentiel s'effectue de façon cyclique et selon le but recherché, un cycle ou plusieurs peuvent être effectués.

L'allure des voltammogrammes, permet de distinguer les différents systèmes redox selon qu'ils sont réversibles, quasi-réversibles ou irréversibles [21].

$$E_{app} = E_i + V_b \times t$$

Ou : $V_b = dE/dt$ en $(V.s^{-1})$

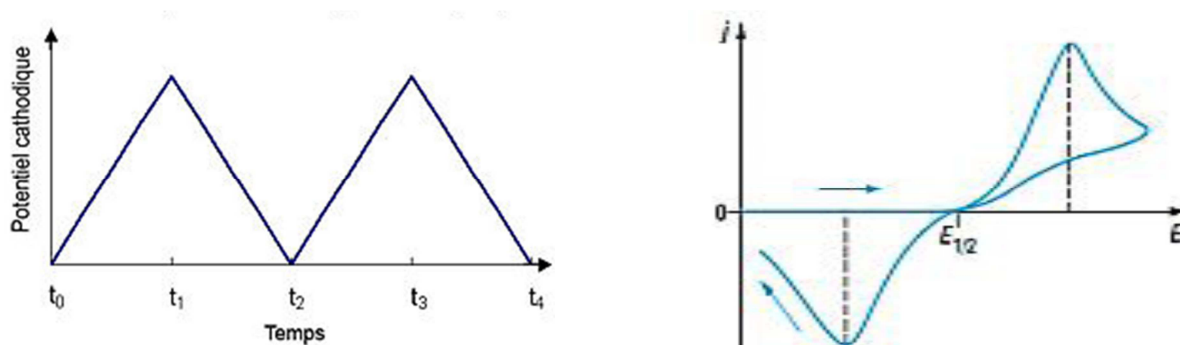


Figure.4. Une rampe linéaire de potentiel imposé en fonction du temps (à gauche) et un voltammogramme cyclique typique (à droite) enregistré dans le cas d'un système quasi-réversible.

I.5.3. Dispositif expérimentale

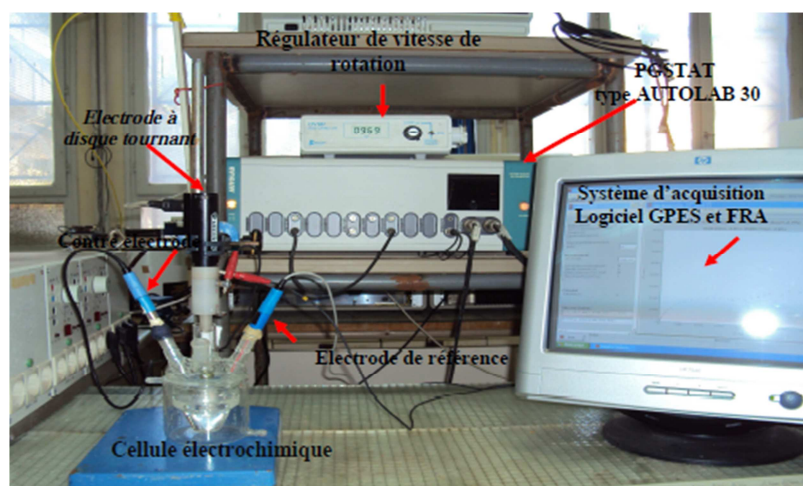


Figure.5. Le dispositif expérimental d'élaboration des électrodes composites

- **Électrode à disque tournant (EDT)**

L'apport des espèces électroactives vers l'interface s'effectue avec un régime de diffusion convective stationnaire.

L'EDT est constituée d'un axe métallique inséré dans une matrice isolante. L'ensemble de l'électrode a la forme d'un cylindre et la zone en contact avec l'électrolyte est un disque. Un moteur externe permet de faire tourner l'électrode autour de son axe vertical, avec une vitesse angulaire ω (rad.s^{-1}) $= 2\pi f$, où f est le nombre de tours par seconde.

- **L'intérêt d'utiliser une EDT**

Par rapport à notre étude, l'intérêt d'utiliser une EDT est triple, à savoir :

Le 1^{er} est relatif à notre tentative d'élaborer le matériau CV/Ppy/(oxyde) par le mode galvanostatique, qui constitue le but ultime de notre travail. Le fonctionnement même de cette électrode, fait d'elle une technique de choix au regard de l'objectif recherché. En effet, le mouvement de convection créé par l'EDT va amener l'oxyde insoluble à la surface de celle-ci, rendant facile l'incorporation de ce matériau, par entraînement dans la matrice du Ppy, lors de sa formation.

Le 2^{ème} par rapport à la dispersion de l'oxyde, l'EDT permettra de le faire de façon homogène au sein de la solution électrolytique.

Le 3^{ème} avantage est lié au fait qu'avec cette électrode il sera possible de quantifier les paramètres cinétiques de la rro avec l'équation dite de Koutckey-levich.

Références Bibliographiques (Chapitre I)

1. Angel, L. Alessandri, Gazzetta, 3 (1916) 283
2. J.C. Vidal, E. Garcia, J.R. Castillo, Anal. Chim. Acta 385 Sarac, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 37 (1999) 1115.
3. T.E. Campbell, A.J. Hodgson, G.G. Wallace, Electroanalysis Phys. C39 (1) (1999) 17.11 (4) (1999) 215.
4. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 635
5. G. B. Street, T. C. Clarke, R. H. Geiss, V.Y. Lee, A. Nazzal, P. Pfluger, J. C. Scott, Journal de physique, Colloque C3, supplément au n 06, Tome 44, juin 1983
6. J. A. Walker, L. F. Warren, E. F. Witucki, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 1988, 26,1285
7. T. Kazuyoshi, S. Tokushige, T. Michio, Syntetic Metals, 1989, 30, 271.
8. J. Lay, Z. Kai, C. R. Martin, Synthetic Metals, 1992, 46, 53.
9. N. Toshima, O. Ihata, Synthetic Metals, 1996, 79, 165.
10. N.L.Bozec,thèse de doctorat ,université de Bretagne Occidentale ,2000
11. Heloise de Paz Etude spectroélectrochimique de la reaction de reduction de l'oxygène sur une electrode de carbone modifiée avec une pophyrine de cobaly (CoTPP)
12. Yeager,E,Electrochimica Acta 1984,29,1527-1537
13. J Jiang. , Kusmak J.Electrochim Acta 47 (2002) 1967-73
14. J.L Gautier , J.F .Marco , M.Gracia , J.R . Gancedo , V. de la Gaza Guadarrma , H. Nguyen-Cong , P.Chartier .Electrochimica Acta 48 (2002) 119_125
15. E.B.Castro, S.G.Real,L.F.P.Dick,J.of Hydrogen Energy, 29 (2004) 255-261
16. Livre exercice de cinetique electrochimique Claude Montella Jean-Paul Diard Bernard Le Gonce.Hermann
17. T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica E 13, 403 (2002)

18. B. François, Les polymères conducteurs: synthèse et dopage par voie chimique GFP 9 87-135(1993).
19. HEINZE, J., , Electrochemistry IV Vol. 152. 1990, Springer-Verlag, p. 1-47.
20. S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
21. Le Floch, F.; Thuair, A.; Bidan, G.; Simonato, J.-P., The electrochemical signature of functionalized single-walled carbon nanotubes bearing electroactive groups. Nanotechnology 2009, (14), 145705.

ChapitreII

Synthèse et caractérisation physicochimique des nanoparticules IrO₂ et des électrodes composites

II.Introduction

La synthèse des nanopoudres est faite par voie sol-gel est un procédé de « chimie douce » en solution liquide, le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, ce « sol » évolue par le biais de réaction d'hydrolyse-condensation, en réseau de viscosité infinie, appelé « gel ».

II.1. Élaboration des poudres d'oxyde IrO_2 par voie sol gel

Les poudres d'oxyde ont été élaborées par voie sol-gel à différents paramètres physiques et chimiques. Dont Le protocole de synthèse des poudres est représenté sous forme d'un organigramme :

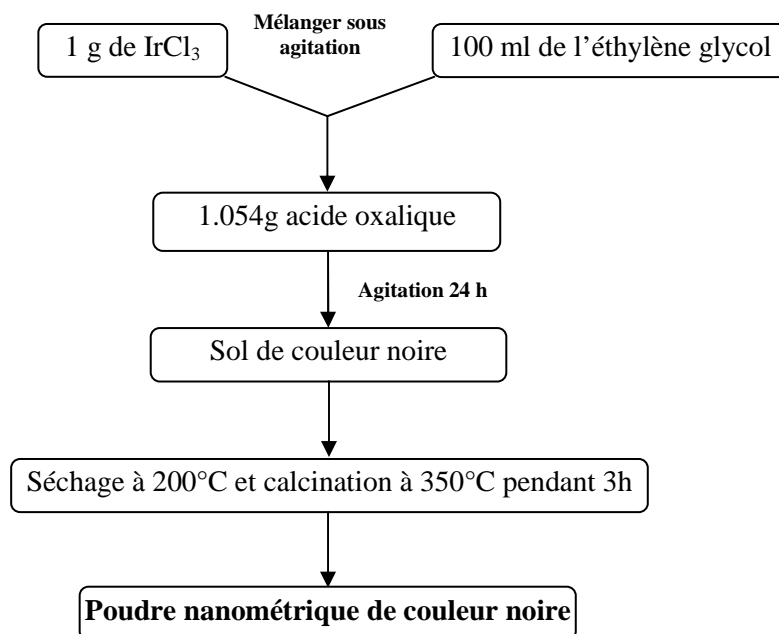


Figure.1. Organigramme de synthèse des nanoparticules IrO_2

II.2. Caractérisation des poudres d' IrO_2

II.2.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)

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 dont la longueur d'onde est de ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.5418\text{ \AA}$). La condition d'enregistrement est de $0.02^\circ/5\text{ s}$ pour 2λ prise entre 10° et 90° . Le diagramme de diffraction de rayons X est traité à l'aide de la chaîne de programmes DIFFRACT-AT et COPYRIGHT version 3.3. La recherche des phases est effectuée en superposant le diagramme de l'échantillon analysé à celui d'un fichier étalon.

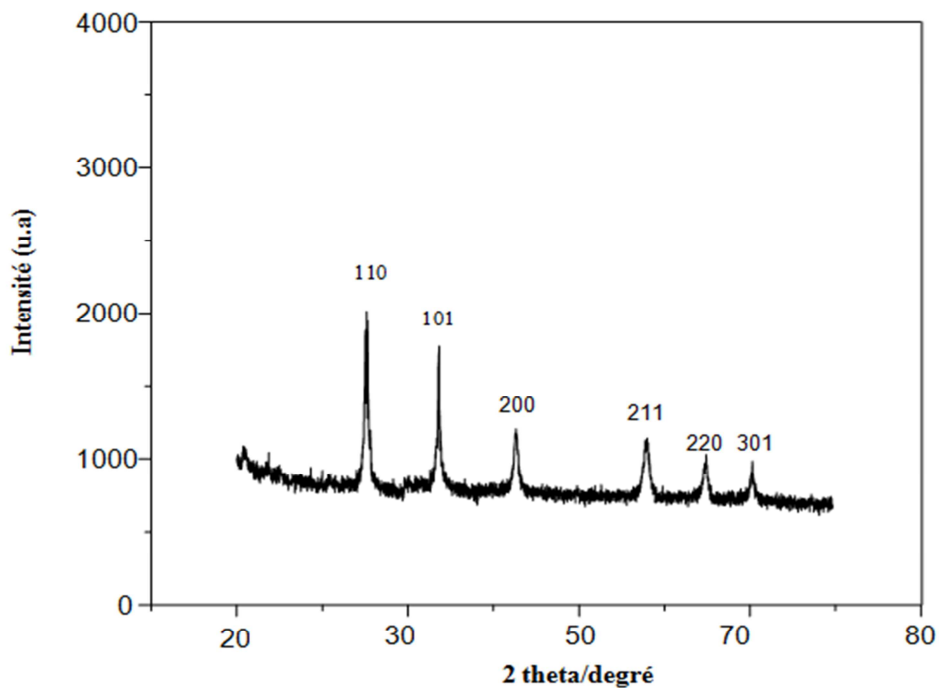


Figure.2. Diffractogramme des nanopoudres d'oxyde préparées par voie sol-gel calcinées à $350\text{ }^\circ\text{C}$

Pour l'oxyde d'iridium, les pics de diffraction associés aux angles de diffraction ont été répertoriés dans le **Tableau.1**. Ces valeurs sont représentatives de l'oxyde d'iridium cristallisant dans une structure tétragonale (rutil).

Indice (hkl)	Angle de diffraction / 2θ
(110)	27,74
(101)	34 ,547
(211)	53,777
(220)	69,207

Tableau.1. plans et angles de diffraction associés au matériau catalytique IrO₂

Le pic de diffraction (200), représentatif de l'iridium métallique cristallisant dans un réseau cubique à face centrée, a été mis en évidence.

- **Étude du paramètre de maille**

La diffraction de rayons X a montré que l'oxyde d'iridium cristallise dans un système à structure tétragonale. Les paramètres de maille de ce système ont été calculés avec la **loi de Bragg** afin de le comparer aux valeurs théoriques et d'étudier les éventuelles déformations du système cristallin **Tableau.2**.

Les pics de diffraction observés ont mis en évidence une phase oxyde cristallisant dans une structure tétragonale ainsi qu'une phase métallique cristallisant dans un système à structure cubique. Dans ce cas les valeurs théoriques sont également similaires aux valeurs expérimentales, ce qui signifie que le réseau cristallin n'a pas subi de déformation. Il n'y a donc pas de dilatation ou de contraction de la structure cristalline.

Catalyseur à base d'iridium	Paramètres de maille	Valeurs théoriques (Å)	Valeurs expérimentales (Å)
IrO ₂	a	4,50	4,54
IrO ₂	c	3,15	3,14
Ir	a	3,83	3,83

Tableau.2. Valeurs des paramètres de maille théoriques et expérimentales de l'oxyde et de l'iridium métallique.

II.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les nanopoudres d'oxyde d'iridium synthétisé par voie sol-gel ont été caractérisés par MEB (ESEM Philips XL30).

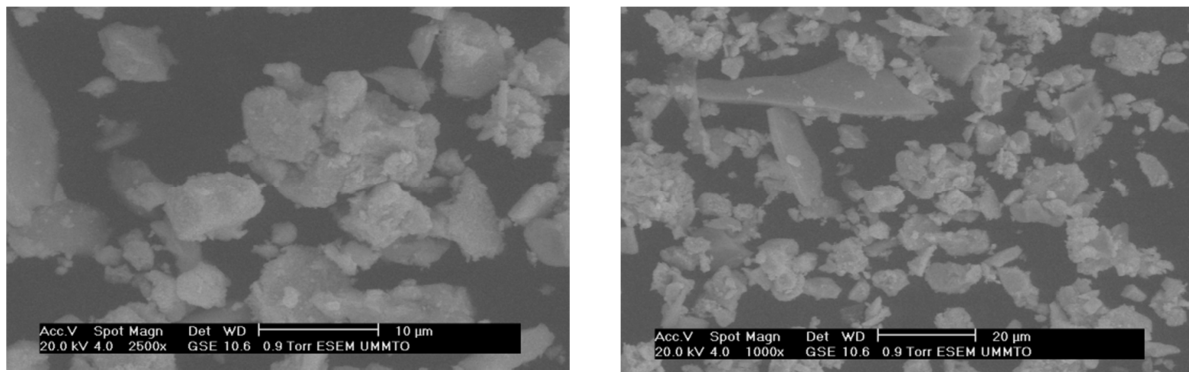


Figure. 3. Micrographies MEB (BSE et SE) de la poudre l'oxyde d'Iridium préparé par voie sol gel calcinée à 350°c

Les images MEB présentées sur la **figure 3** présentent une hétérogénéité dans la taille des particules et dans leur forme. De plus, les particules sont fortement agglomérées.

II.2.3. Caractérisation par BET

L'échantillon décrit ci-dessus, a été au préalable dégazés sous vide à une température de 250°C pour 3 heures de temps puis pesé.

Les mesures de surface ont été effectuées à la température de l'azote liquide sur l'ensemble de l'échantillon à l'aide d'un appareil NOVA 2000.

- **Isotherme**

Une compréhension de la surface et de la porosité d'un adsorbant peut être obtenue par la construction d'une isotherme d'adsorption. Lorsque la quantité d'adsorbat sur une surface est mesurée sur une large gamme de pressions relatives à température constante, il en résulte une isotherme d'adsorption. L'isotherme d'adsorption est obtenue point par point sur le QUADRASORB SI en soumettant à l'adsorbant successivement des volumes connus d'azote et en mesurant la pression d'équilibre. De même, les isothermes de désorption peuvent être obtenues en mesurant les quantités de gaz retirées de l'échantillon lorsque la pression relative est abaissée. L'isotherme d'adsorption obtenue pour la poudre d'oxyde d'iridium est représentée sur la **figure 4**.

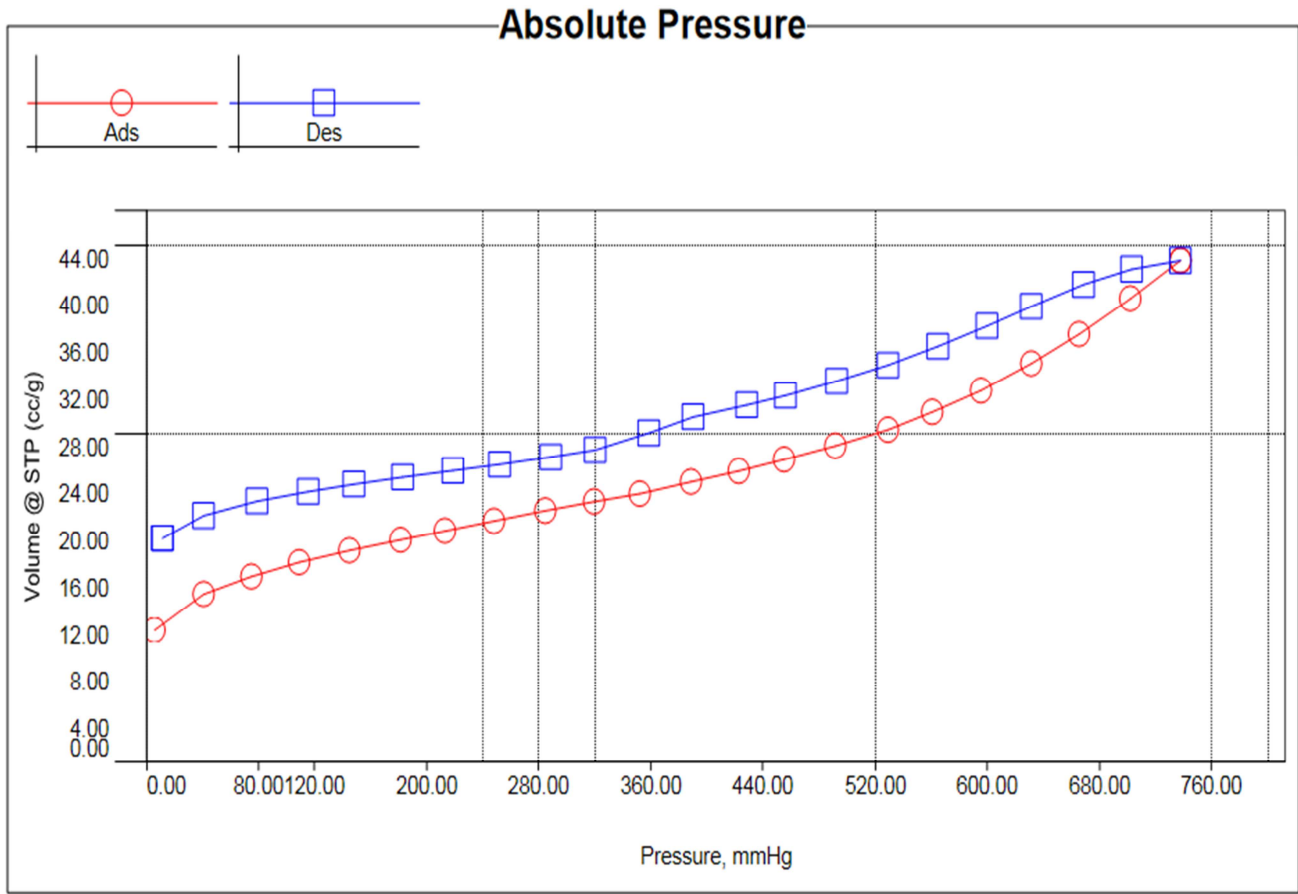


Figure.4. Courbe de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77.3K obtenue pour la poudre IrO₂ préparée par sol gel

- **méthode BET multipoint**

L'équation BET décrite dans la partie bibliographique nécessite une courbe linéaire de $1 / [W (P_0 / P) - 1]$ par rapport à P / P_0 qui, pour la plupart des solides, en utilisant de l'azote comme adsorbat. L'isotherme d'adsorption est habituellement comprise dans la plage P / P_0 de 0,05 à 0,35. Cette région linéaire est décalée vers des pressions relatives plus faibles pour les matériaux microporeux. Le tracé BET obtenue pour la poudre d'oxyde d'iridium est montré sur la **figure 5**.

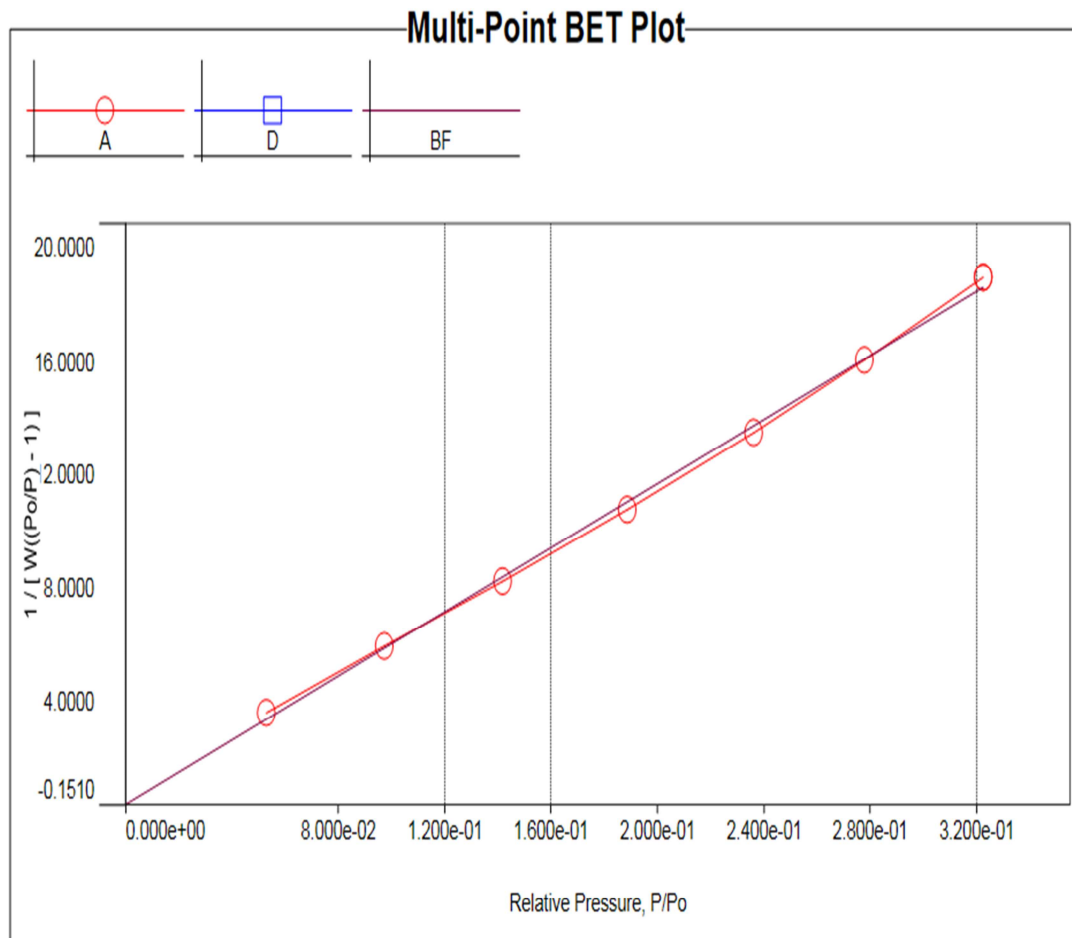


Figure .5. Tracé BET multipoint

- **Résultats obtenus**

Les résultats obtenus grâce aux tracés des deux courbes présidentes sont :

La surface spécifique qui est de $64.51 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.et la taille des cristallites est déterminée par la méthode de BET qui est de l'ordre 8 nm.et cela nous renseigne sur la grande surface active de l'oxyde d'iridium.

II.3.Synthèse et caractérisation de l'électrode composite : (CV/Ppy) et (CV/Ppy/ IrO₂)

Dans cette partie, nous allons explorer la possibilité d'obtenir le matériau CV/Ppy(Ox) avec la chronopotentiométrie cette méthode permet la préparation des films adhérents et homogènes avec une épaisseur contrôlée [1] et des films de stabilité remarquable [2,3]. nous allons, principalement étudier l'électropolymérisation du pyrrole (Py) en absence et en présence des nanoparticules d'oxyde d'iridium IrO₂, afin de mettre en évidence d'éventuelles modifications du signal électrochimique.

L'électropolymérisation du pyrrole est réalisée dans une cellule à trois électrodes à la température ambiante sur un embout d'une électrode tournante de marque Metrohm de type Autolabe RDE-2, qui a une surface de 0.2 cm², sous une atmosphère d'azote. 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 et en fin mise sous ultrasons pendant quinze minutes, pour éliminer toute impureté à la surface de celle-ci. L'électrode auxiliaire est une plaque de platine de 2×1cm². Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence en sulfate saturée de type Radiometer (XR300)

L'électropolymérisation des films composites est effectuée, en mode galvanostatique, dans une solution contenant 0.15M du monomère, pyrrole (fraichement distillé) avec un électrolyte support K₂SO₄ à 0.1M, en appliquant un courant de 10⁻³A, pour une durée de 400s, cela pour la synthèse du film composite de forme CV/Ppy et on ajoute à ce même bain l'oxyde (Ox=IrO₂) dont la masse est de 0.8g/l. Pour la synthèse de film composite de structure CV/Ppy(Ox). L'élaboration des films composites s'effectue en une seule étape. Avant de fermer le circuit permettant ainsi le début de la réaction d'électrolyse, le bain est préalablement désaéré pendant 30 min ; l'agitation électromagnétique de la solution de travail et l'atmosphère d'azote sont maintenues durant tout le processus d'électropolymérisation.

Les chronopotentiogrammes enregistrés en milieu électrolytique aqueux K₂SO₄ (0,1M) en absence et en présence des nano-poudres IrO₂ à (0.8 g/L) sont illustrés sur la **figure.7**.

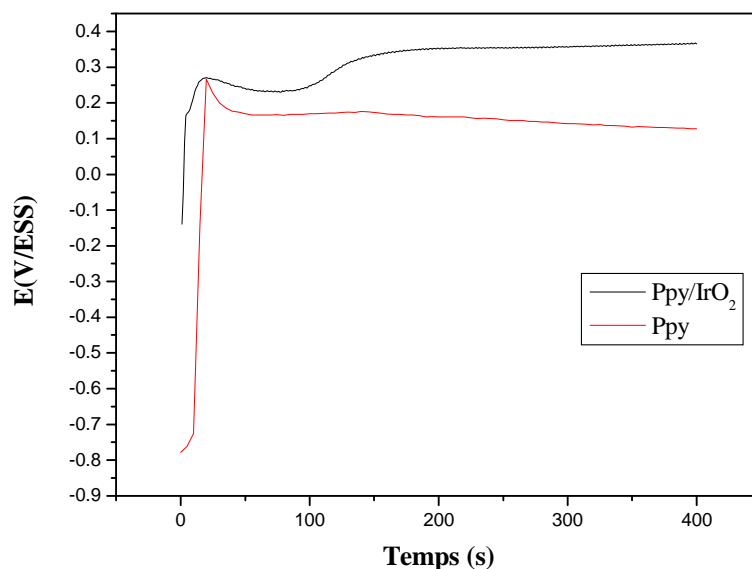


Figure.7. *l'électropolymerisation du Py en mode galvanostatique dans un milieu aqueux en présence des nanoparticules [Py]=0.1, [K₂SO₄]=0.1 M, IrO₂ = 0.8g/l pH=5.8, Vr=200, I=10⁻³A, t=400s*

Nous remarquons que ces courbes ont une allure semblable à celle rapportée dans la littérature [4.5]. Ces courbes montrant l'évolution du potentiel en fonction du temps peuvent être scindées en deux parties. Dans la première partie, une augmentation rapide du potentiel qui est légèrement ralenti au bout d'un moment, qui se traduit probablement par la germination correspond au processus de nucléation où des radicaux cations produits par oxydation monoélectronique du monomère pyrrole se forment puis se couplent pour former des dimères, puis des oligomères, ils se précipitent sur toute la surface active de l'électrode de travail en créant ainsi des germes de polymères. Par la suite, on observe sur la courbe le potentiel qui augmente lentement puis se stabilise ce qui caractérise la phase de croissance du film [6].

Par ailleurs, nous notons que la présence des nanoparticules de IrO₂ n'a pas affecté le déroulement habituel du processus d'électropolymérisation du pyrrole, puisqu'aucune réaction relative à l'oxyde n'a été relevée à ce potentiel. Il faut également signaler que, dans ces conditions expérimentales, les films sont électrodéposés sous leur forme oxydée, et donc

conductrice et dopée par l'anion fourni par l'électrolyte support, comme le démontre l'augmentation lente du potentiel aux temps longs.

Références Bibliographiques (Chapitre II)

1. V. Garza-Guadarrama, thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2004
2. H. Nguyen Cong, K.El Abbassi, P. Chartier, J. Electrochem. Soc.149 (5) (2002) A525.
3. 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
4. A.C. Cascalheira, S. Aeiyaach, P.C. Lacaze, L.M. Abrantes, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2523
5. C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Jüttner, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1547
6. C. BENMOUHOU. Elaboration électrochimique des matériaux composites à base de filmsde Polypyrrole et de nanoparticules d'Oxyde de Cérium (PPy/CeO₂) Application à la protection du Fer contre la corrosion, 2015. Thèse de doctorat

Chapitre III

Caractérisation électrochimique et applications des électrodes composites de structure CV/Ppy et CV/Ppy/(IrO₂)

III.1. Introduction

Les matériaux composites constitués d'une matrice de polymère conducteur au sein de laquelle sont incorporées par piégeage des nanoparticules d'oxydes de métaux, forment une classe importante de composés inorganiques aux propriétés catalytiques, physiques et chimiques très particulières. Ces propriétés d'eux des candidats de choix dans plusieurs des applications ; biomédecine et aux capteurs, des batteries et supercapacités aux matériaux magnétiques et à la microélectronique ou encore aux revêtements anti-corrosion.

Contrairement à la synthèse chimique, l'électropolymérisation du pyrrole et l'incorporation simultanée de ces nanoparticules à partir d'une solution électrolytique permet une dispersion de nanoparticules au sein de la matrice polymère ainsi qu'une distribution tridimensionnelle de celles-ci au cours de la formation successive des couches du matériau composite.

Le comportement redox de ces films sera examiné par voltampérométrie cyclique.

III.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique

Jusqu'ici, nous avons élaboré des électrodes composites à base d'un polymère conducteur, le polypyrrole, et des poudres d'oxyde d'iridium de structure IrO₂ préparées par une méthode sol-gel, les électrodes sont de structure CV/Ppy/IrO₂

Dans ce présent chapitre nous exposerons les résultats de l'étude des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques effectuées sur ces électrodes modifiées.

Pour mieux comprendre le comportement électrochimique et électrocatalytique de ces électrodes, nous proposons d'étudier le milieu électrolyte seul par voltamétrie cyclique afin d'effectuer un choix convenable du domaine de balayage de potentiel

III.2.1. Domaine d'électro-activité de la solution de travail

Avant d'étudier la réaction de polymérisation du Pyrrole sur le carbone vitreux (CV), il est important de déterminer le domaine d'électroactivité du milieu électrolytique, Celui-ci nous permet d'effectuer des études électrochimiques sans faire intervenir le processus redox de l'électrolyte support.

En effectuant un balayage par la voltamétrie cyclique entre -1.5 V/ESS et $+1.5$ V /ESS à 200 rpm, avec une vitesse de balayage de $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

D'après les résultats obtenus sur le voltammogramme de la **figure.1**, le domaine de stabilité de notre solvant s'étend de -1.5 V/ESS jusqu'à 1.5 V/ESS. Dans ce domaine on pourra effectuer des études électrochimiques sans faire intervenir l'électrolyte support

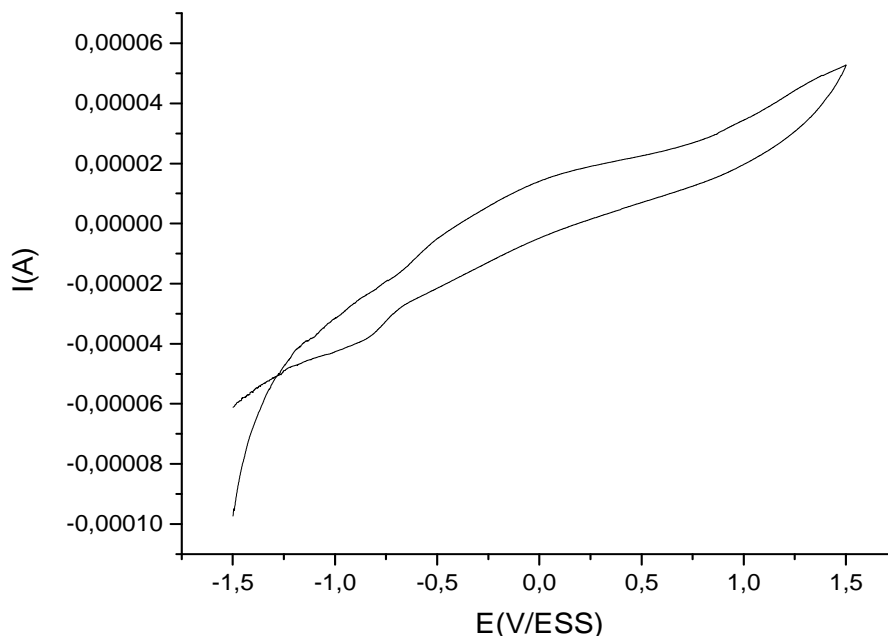


Figure.1. Voltammogramme cyclique enregistré dans une solution de K_2SO_4 , 0.1 mol/l à $pH = 5.8$ à 5mV s^{-1} , $V_r=200$.

III.2.2. Influence des particules d'oxydes sur le transfert de charges dans les électrodes modifiées

La réponse électrochimique (électroactivité) de nos films est analysée par voltampérométrie cyclique (CV) en milieu aqueux contenant K₂SO₄ à 0,1 mol.l⁻¹ seulement. L'étude a été menée dans une gamme de potentiel s'étendant de -2 V à +1.5 V/ESS, à différentes vitesses de balayage (50, 100 et 150 mV/s), le pH de la solution est fixé à 5.8.

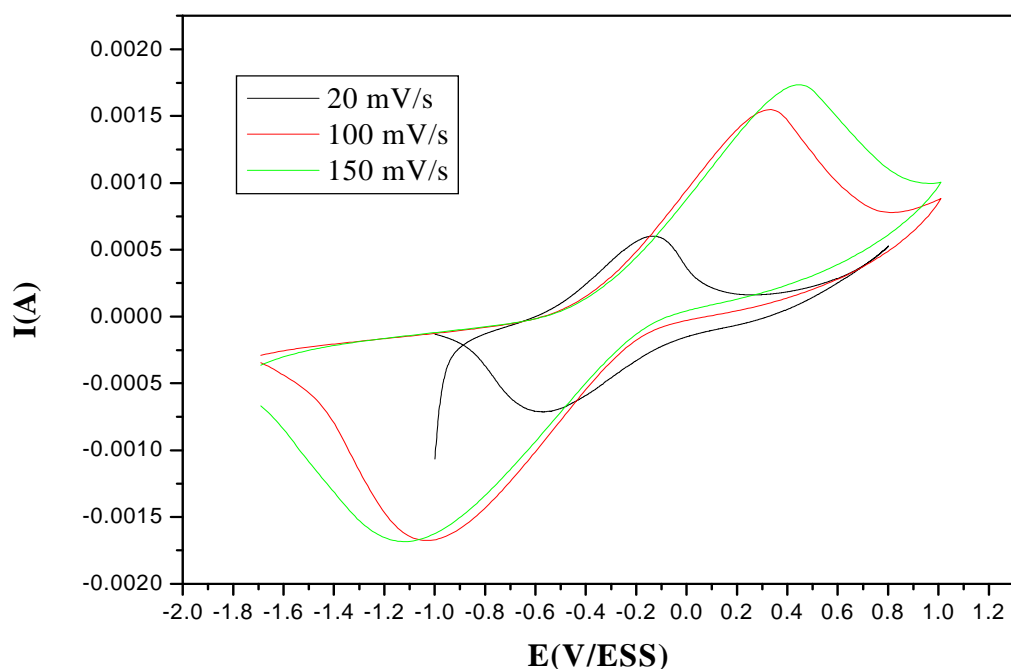


Figure.2 . Voltammogrammes cycliques des électrodes CV/Ppy enregistrés en milieu K₂SO₄ 0.1 mol.l⁻¹ à différentes vitesses de balayage.

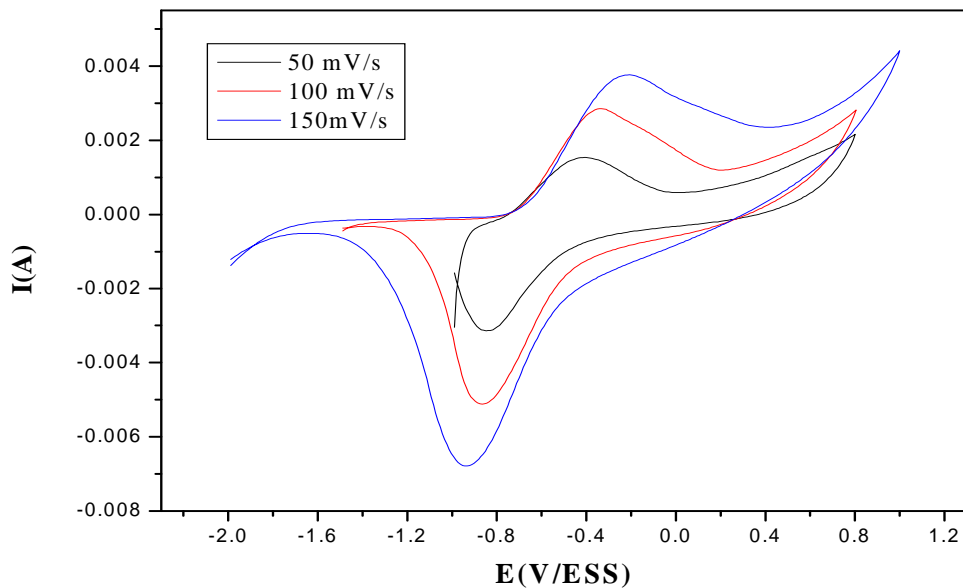


Figure.3 . Voltammogrammes cycliques des électrodes *CV/Ppy/IrO₂* enregistrés en milieu *K₂SO₄ 0.1mol.l⁻¹* à différentes vitesses de balayage.

Les voltampérogrammes représentés sur les **figure.2** et **figure.3** enregistrés sur des films de différentes structures et à différentes vitesses de balayage, montrent tous la présence de vagues d'oxydation et de réduction résultant respectivement des processus de dopage et de dédopage du polypyrrole. Ce processus s'accompagne évidemment d'échanges ioniques avec le milieu électrolytique, c'est-à-dire d'insertion ou d'expulsion d'anions, afin d'assurer l'électro-neutralité du polymère. Comme il a été cité dans plusieurs travaux [5.6.7].

Par ailleurs, nous constatons qu'au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente, le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus anodiques, et le pic de réduction se déplace vers des potentiels plus cathodiques. Autrement dit l'augmentation de la vitesse de balayage accélère le processus de charge et de décharge de l'anion à travers la matrice du polymère .

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 avec et sans l'incorporation d'oxyde.

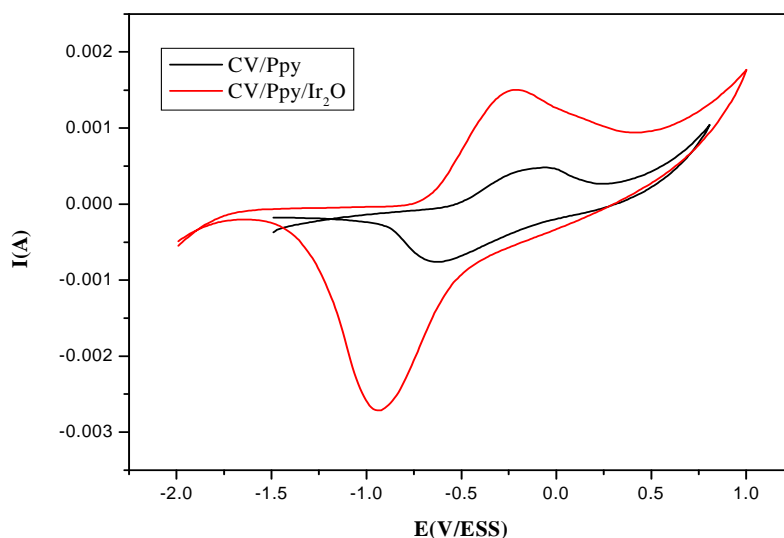


Figure.4 : Voltammogrammes cycliques des électrodes **CV/Ppy** et **CV/Ppy/IrO₂** enregistrés en milieu K_2SO_4 0.1mol.l^{-1} à 50mV/s

Ces résultats sont en accord avec plusieurs travaux qui rapportent le comportement redox du polypyrrole seul dans un milieu neutre. Une telle électroactivité d'un film hybride, contenant à la fois une matrice de polypyrrole et des particules incorporées, confirme encore une fois que la présence des NPs de IrO₂ a visiblement affecté l'intensité des pics d'oxydation et de réduction qui ont augmentées, aussi les valeurs de potentiels se sont déplacés vers des valeurs plus anodiques et plus cathodiques. et cela est dû à l'augmentation de la surface active du film.

III.2.3. Stabilité électrochimiques des électrodes composites

L'autre aspect étudié ici est la stabilité électrochimique qui reste un critère très important dans toute application (capteurs électrochimiques, piles, affichages électrochromes, couches protectrices...).

Le comportement redox du film de structure **CV/Ppy/Ox** a été étudié par voltampérométrie cyclique dans une solution de K_2SO_4 (0.1 mol.l^{-1}), à une vitesse de balayage de 50 mV/s pendant 50 cycles. Comme nous le montre la **Figure.5.a** et **Figure.5.b** malgré leur comportement redox non-Nernstien, nous remarquons que le film conserve une bonne stabilité lorsqu'il est soumis à des cyclages successifs (plus de 50 cycles).

Les intensités de courant quasiment constantes ont été enregistrées pendant les différents cycles, ce qui traduit une stabilité remarquable de ce film. Un tel comportement est couramment rapporté pour le Ppy seul. Autrement dit, les nanoparticules d'oxyde ne perturbent pas la stabilité du Ppy.

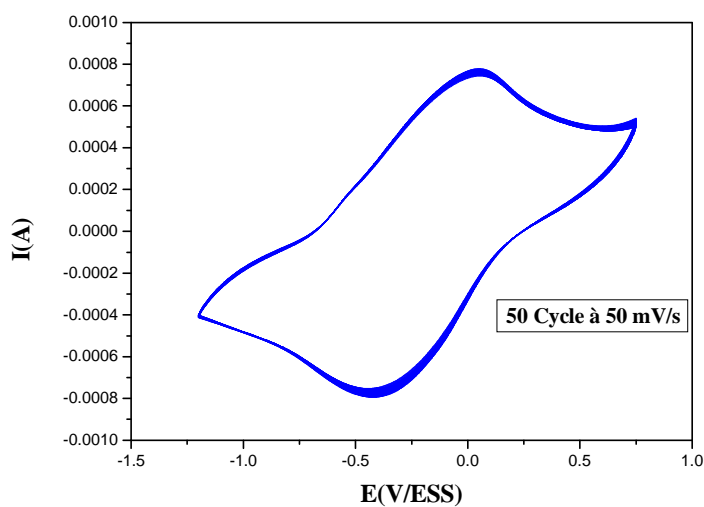


Figure.5.a. Voltamogrammes cycliques de transfert dans K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) du film composite CV/Ppy/IrO₂ pendant plusieurs cycles à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

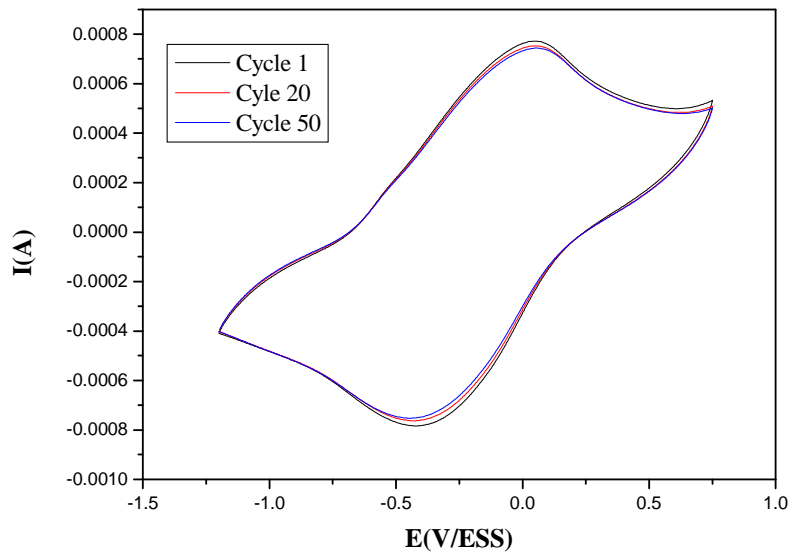


Figure.5.b. Voltammogrammes cycliques de transfert dans K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) du film composite CV/Ppy/IrO₂ pendant les cycles 1, 20 et 50, à $V_b=50 \text{ mV/s}$.

III. 3. Morphologie des électrodes

Juste après leur synthèse, les films ont été rincés à l'eau distillée pour éliminer tout résidu de sel, d'électrolyte ou de monomère, puis, ont été séchés à l'air. On observe alors un film adhérent, uniforme, de couleur noir.

Afin de visualiser de plus près la morphologie et la surface de ces films, nous avons effectué des observations MEB en présence et en absence d'oxyde d'iridium.

La **figure.6**, montre les images MEB obtenues qui présente une morphologie granulaire de type choux-fleur déjà observée pour des films de polypyrrole [8.9].

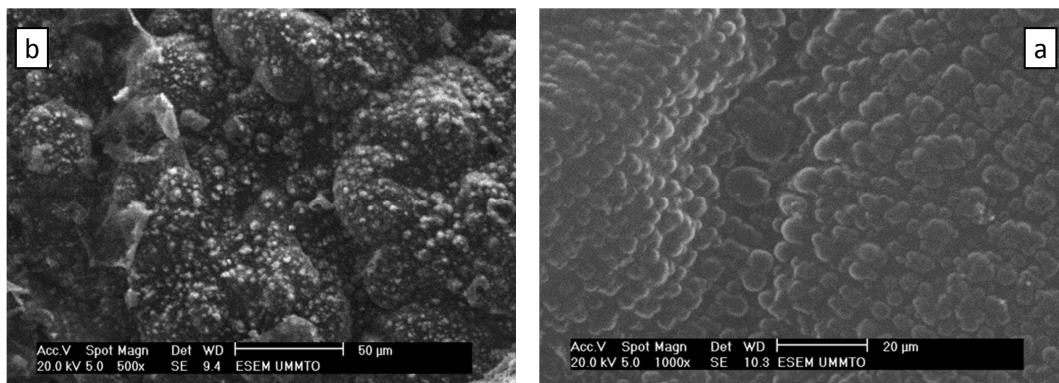


Figure.6. MEB des films de polypyrrole, **a.** en présence et **b.** en absence des nanoparticules d'oxydes IrO₂.

III.4. Propriétés électrocatalytique de CV/Ppy/ IrO₂ vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène

La réactivité électrocatalytique des électrodes composites de structure (CV/Ppy/IrO₂) vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène (rro) est étudiée par les courbes courant-tension stationnaire, à température ambiante en présence d'oxygène dissous dans le milieu. Nous avons, en effet, effectué une exploration en potentiel de 0 à -1.6 V/ESS avec une vitesse de balayage de 5mV/s. Les expérimentations sont réalisées en milieu K₂SO₄ 0.1mol.l⁻¹.

L'électrode composite a été immergée dans une solution qui contient uniquement K₂SO₄, dont le pH = 5 et la vitesse de balayage a été maintenue à 5mV/s. Avant chaque acquisition, la solution aqueuse a été saturée avec de l'oxygène pendant 10 minutes. Les voltammogrammes, correspondant à la réaction de réduction de l'oxygène, ont été tracés à différentes vitesses de rotations de l'EDT, comprises entre 100 et 1000 tour/min et ils sont regroupés sur la **figure.7**.

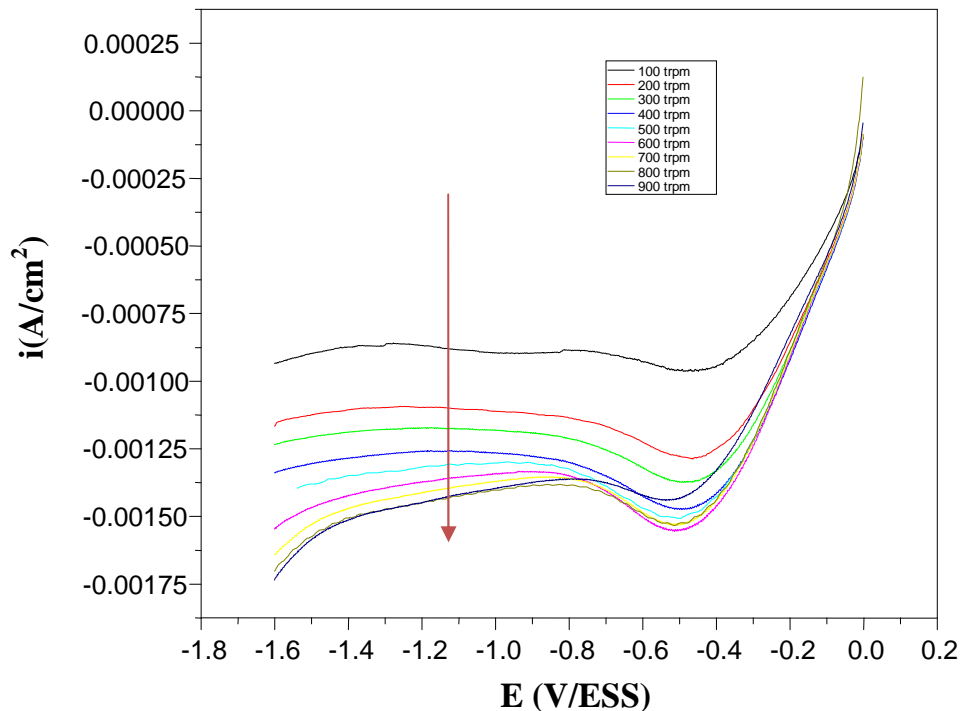


Figure.7. Voltammogramme linéaire de réduction d'oxygène avec différentes vitesses de rotation de CV/Ppy(IrO₂) dans un milieu aqueux, [K₂SO₄]=0.1mol/l à pH=5 à 5 mV/s et sous oxygène

Nous remarquons que :

- la réduction de l'oxygène commence -0.17V/ESS quelque soit la vitesse de rotation de l'EDT.
- Pour un potentiel compris entre [-0.17; -0.74 V] la densité de courant est proportionnelle à la vitesse de rotation de l'EDT, Probablement dû à l'augmentation de la vitesse de réaction de réduction de l'oxygène car il y a une augmentation de la vitesse de diffusion des molécules d'oxygène à l'interface Ppy/IrO₂//solution.
- Pour un potentiel inférieur a -0,74 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

Conclusion

L'étude des propriétés électrocatalytique des matériaux composites préparés par la méthode galvanostatique, permet d'obtenir un matériau CV/Ppy/IrO₂, présente bien un processus de dopage et de dédopage important qui s'accompagne d'échanges anionique. Par ailleurs, le choix de la méthode galvanostatique comme mode de synthèse des électrodes modifiées, permet d'obtenir un matériau avec une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de la rro.

IV. Évaluation de la protection contre la corrosion des films synthétisés.**IV.1. Introduction**

L'électrodéposition du polypyrrole s'effectue par une réaction anodique qui est facilement réalisée sur des substrats nobles à un potentiel autour de 0.2 V ÷ 0.3 V/ESS dans une solution contenant le monomère pyrrole [9, 10, 11].

La difficulté de l'électrodéposition du polypyrrole sur le fer est que le fer est un métal oxydable dont le potentiel de corrosion est de -0.93V/ESS est beaucoup plus négatif que celui de l'électrodéposition de polypyrrole. Ce qui implique que le film de polypyrrole se formera difficilement étant donné que le fer se dissout fortement au potentiel de polymérisation. En conséquence, il est nécessaire de ramener le potentiel de corrosion de fer à un potentiel plus positif que -0.93V/ESS, et cela par formation d'un film passif sur le substrat de fer avant d'effectuer l'électrodéposition de polypyrrole.

Afin de remédier à cette difficulté, il a fallu agir, soit sur la surface du métal, soit sur le milieu électrolytique. En effet, plusieurs auteurs proposent un prétraitement chimique ou électrochimique de la surface, de manière à créer des couches de conversion, permettant d'inhiber la réaction de dissolution du métal, sans empêcher la croissance du polymère

Selon des travaux réalisés [12, 13, 14] le film passif est formé en milieu acide et bien sur, la nature de l'anion de l'acide influence fortement la structure et les propriétés chimiques du film passif, lequel détermine les conditions de liaisons fortes avec le polymère.

IV .2 . L'électropolymérisation de film composite sur le fer

IV.2.1. Polarisation de fer dans un milieu Oxalate

Les conditions de polarisation de fer ont été choisies selon des travaux réalisés [15], cinq acides ont été choisis par NGUYEN THI et al pour déterminer les conditions optimales de polarisation de fer, le choix est fait sur le tétraoxalate de potassium 0.05mol.l⁻¹ (pH=1.7).

Parmi tous ces électrolytes, les oxalates ont été très largement employés [15.16]. En milieu oxalate acide, les cations issus de la dissolution du métal se combinent à l'anion oxalate pour former une couche insoluble d'oxalate métallique.

Au cours de cette étape, une électrode d'acier oxydable de type A60 a été utilisée pour effectuer des tests sur la résistance des films de polypyrrole à la corrosion. Elle est composée d'un disque de surface 0.5 cm² enrobé de résine polymérisable pour faciliter le polissage mécanique aux papiers abrasifs et qui permet de délimiter la surface. Avant chaque manipulation, les échantillons sont soigneusement rincés avec de l'eau distillée puis séchés. Cette étape est délicate vu l'importance de l'état de surface dans les phénomènes de corrosion. Dans une cellule électrochimique à trois électrodes contenant KC₄H₃O₈ 0.05 M de volume de 50 ml, on polarise le fer anodiquement à un potentiel allant de - 0.98V/ESS à 1.5V/ESS avec une vitesse de balayage de 5mV.s⁻¹ à une rotation de disque tournant de 100 rpm.

Comme observé sur la **figure.8**, le voltammogramme obtenu à l'état quasi-stationnaire à 5mV/s illustre le comportement anodique attendu pour le fer en milieu acide : on observe le potentiel de corrosion vers -0.93 V/ESS, un domaine actif de dissolution anodique avec un potentiel de passivation marquant le début du domaine passif.

Le film d'oxalate de fer est formé suivant ces réactions électrochimiques :



Le potentiel de passivation autour de -0.65 V/ESS correspond en fait à un processus de précipitation à la surface du fer dû à la faible solubilité de l'oxalate ferreux qui se forme suivant la réaction :

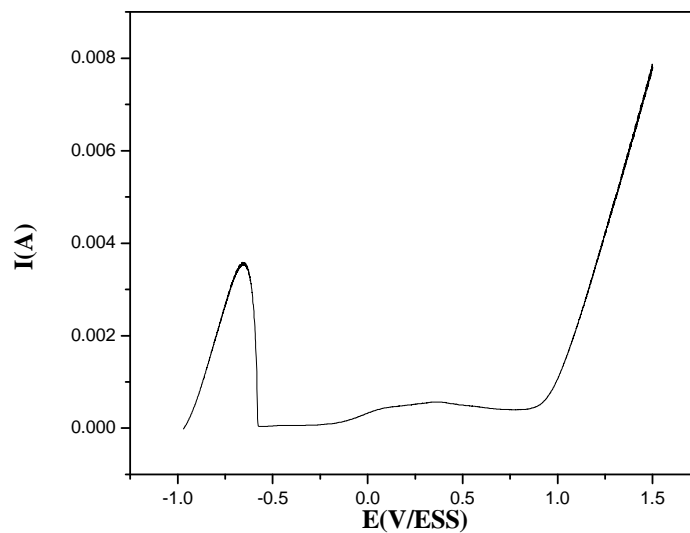
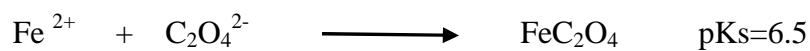


Figure.8. Polarisation linéaire de Fe dans une solution $\text{KC}_4\text{H}_3\text{O}_8$ à 0.05mol.l^{-1} , $V_b=5\text{mV.s}^{-1}$, à $V_r=100$, $\text{pH}=1.7$.

À $E=0\text{V/ESS}$ le courant anodique augmente légèrement en raison de l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} ce qui correspond à la formation du film passif proprement dit avec formation d'oxyde de fer.

IV.2.2. L'électrodéposition d'un film de polypyrrole sur le fer

➤ *En absence des nanoparticules d'IrO₂*

L'électrodéposition de film de polypyrrole se fait en mode galvanostatique, à un courant imposé de 10^{-3} A, dans une solution de tétraoxalate de potassium 0.05 mol. l^{-1} , contenant 0.1 mol. l^{-1} de pyrrole, le pH de la solution est 1.7. La durée est de 2000s qui correspond à une densité de charge de 2 C.cm^{-2} . Nous avons réalisés le film sur un embout de 0.5 cm^2 , adapté à une électrode à disque tournant, **figure.9**, afin d'éviter la formation des bulles sur le substrat, formant ainsi des défauts dans le film. La rotation du disque est maintenue à 100 rpm durant l'électrodéposition. Le film de polypyrrole obtenu après la synthèse est à l'état oxydé. Il y a des contre-ions qui dopent le film pour compenser la charge positive. Dans ce cas, les contre-ions sont les ions oxalate. Cette méthode permet de contrôler la réaction de polymérisation et d'obtenir un film de polypyrrole adhérent et homogène.



Figure.9. Échantillon de fer de surface 0.5 cm^2

➤ *En présence des nanoparticules d'IrO₂*

L'électrodéposition de film de Ppy/IrO₂ sur le substrat de fer préalablement polarisé est effectuée dans le même bain que le dépôt de polypyrrole seul sur le fer, sauf cette fois-ci en présence des nanoparticules d'oxyde d'iridium à 0.8 g/l , la solution est maintenue sous agitation tout au long de la synthèse dans le but de maintenir la dispersion des particules

d'oxyde dans la solution et pour permettre à celles-ci de s'introduire dans le film de polypyrrole.

Les courbes de chronopotentiogrammes de l'électrodéposition des films Ppy et Ppy/IrO₂ sur le fer polarisé dans l'oxalate de potassium sont représentés sur la **figure.10**.

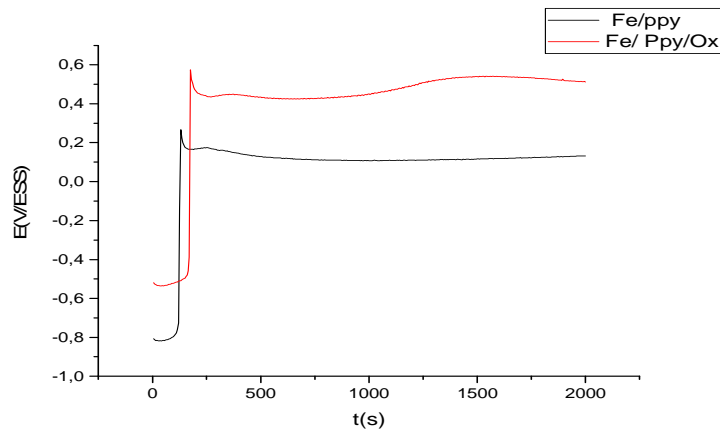


Figure.10. Chronopotentiogrammes de synthèse galvanostatique de film de Ppy et Ppy/IrO₂ sur fer à $I=10^{-3}$ A. $[Ppy] 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, $[KC_4H_3O_8] 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$. $Q= 2 \text{ C/cm}^2$

Nous remarquons que nous avons un comportement similaire pour les deux Chronopotentiogrammes obtenus dont lesquels nous avons, le potentiel qui atteint un maximum, ce qui correspond au début de la polymérisation (nucléation). Par la suite, le potentiel se stabilise à une valeur de 0,24V/ESS ce qui correspond au potentiel d'électropolymérisation du Py, et une couche noire de polypyrrole commence à se former sur l'interface du substrat et croit en épaisseur

Par ailleurs, nous avons constaté que la présence des NPs n'a pas altéré le déroulement de l'électrosynthèse, les deux chronoampérommes sont pratiquement superposables.

IV.2.3. Caractérisation MEB des électrodes composites Fe/Ppy et Fe/Ppy/IrO₂

Les images MEB enregistrées sur le substrat fer nu et fer polarisé dans le tetraoxalate de potassium, et fer avec le film de Polypyrrole sont montrées sur la **figure.11**.

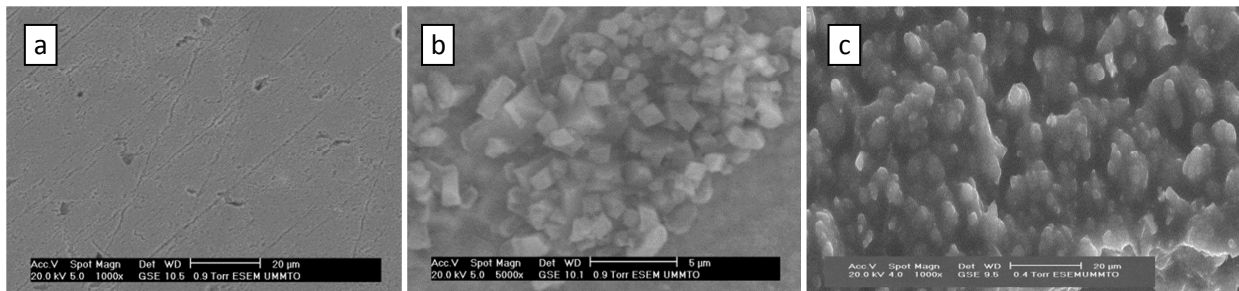


Figure.11. *a. Micrographies en MEB pour Fer nu* *b. Micrographies en MEB pour Fer/ oxalate* *c. Micrographies en MEB pour Fer/Ppy*

La photo (a) représente une surface lisse et homogène contenant quelques défauts correspond à une surface d'un échantillon poli. La (b) montre une surface de l'échantillon fer polarisé dans un milieu oxalate, on remarque une couche de cristaux qui recouvre toute la surface de forme homogène et bien régulière, il s'agit d'oxalate ferreux cristallisant dans une structure orthorhombique [17]. En fin la (c) montre l'image d'un film de polypyrrole connue pour sa morphologie de type choux fleur déjà observée pour des films de polypyrrole.

IV.3. Application à la protection contre la corrosion

Dans cette partie de notre travail, nous proposons, d'évaluer la propriété de protection contre la corrosion du fer par un revêtement composite Ppy/IrO. Le milieu choisi pour faire le teste de corrosion est la solution aqueuse contenant un anion agressif, à savoir NaCl à 3 %.

IV.3.1. Évolution du potentiel en circuit ouvert

Après la synthèse, les électrodes modifiées Fe/Oxalate, Fe/Ppy et Fe/Ppy/IrO₂ sont séchées puis immergées dans une solution de NaCl 3% pour faire le test de corrosion. Les résultats de test sont reportés sur la **figure.12**.

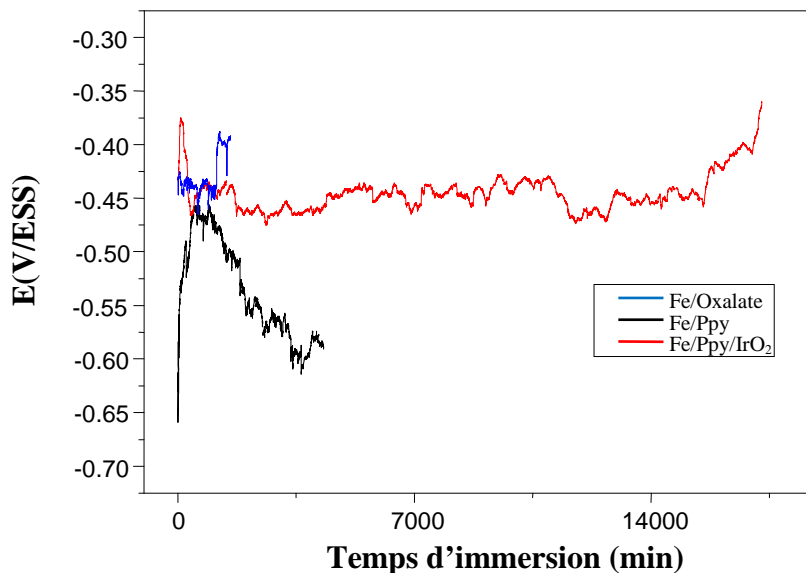


Figure.12. Courbes de potentiel en circuit ouvert des trois films sur le substrat Fer

Les courbes de potentiel en circuit ouvert indiquent le potentiel de départ se situent entre -0.47 V/ESS et -0.41 V/ESS, ce qui est bien supérieur au potentiel de corrosion de fer (-0.93 V/ESS). Cela confirme que les trois électrodes sont à l'état passif au départ à $t = \text{quelques secondes}$ et que le fer est protégé anodiquement.

Sur l'électrode Fe/Ppy, le potentiel enregistre un palier à -0.47 V/ESS durant les 1700 premières minutes (28 heures), ensuite le potentiel diminue jusqu'à un quasi-palier autour de -0.6 V/ESS. Notons que cette valeur est proche du potentiel de réactivation en absence de polypyrrole (-0.65 V/ESS), on peut associer ça à une corrosion par piqûres qui peuvent se

réparer d'elles-mêmes par une repassivation de la partie atteinte ou la précipitation locale d'une couche protectrice d'oxalate ferreux.

Dans le cas du film contenant les nanopoudres, la courbe représente un seul palier tout au long de temps d'immersion, qui a duré douze jours au minimum, nous constatons que la durée de la protection est considérablement améliorée par l'incorporation des nanopoudres d'oxyde d'iridium dans la matrice de polypyrrole, le fer se trouve donc dans son état passif, c'est-à-dire anodiquement protégé.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons testé l'efficacité du film Ppy/IrO₂ dans une solution de NaCl 3% comme revêtement anti corrosion, la confrontation des résultats expérimentaux obtenus avec la méthode électrochimique utilisée à savoir la chronopotentiométrie, la polarisation anodique, l'OCP, nous ont permis la synthèse de l'électrode composite (Fe/ Ppy/IrO₂), et ont montré l'efficacité de cette dernière dans le domaine de la protection anti corrosion.

Références Bibliographiques (Chapitre III)

1. Bozec.N.L., thèse de doctorat ,université de Bretagne Occidentale ,2000
2. Jiang J, Kucemak A.J. *Electrochim Acta* 47 (2002) 1967-73
3. J.L. Gautier, J.F. Marco, M. Gracia, J.R. Gancedo, V. de la Giza Guadarrma, H. Nguyen-Cong, P. Chartier. *Electrochimica Acta* 48 (2002).
4. J. Lei, Z. Cai, C. R. Martin, *Synthetic Metals*, 1992, 46, 53.
5. C. Weidlich, K.M. Mangold, K. Jüttner, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1547.
6. S. Bruckenstein, J. Chen, I. Jureviciute, A. R. Hillman, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3516.
7. W. Chen, C.M. Li, P. Chen, C.Q. Sun, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2845.
8. G. Inzelt, V. Kerte'sz, A.S. Nya'ck, *J. Solid State Electrochem.* 3 (1999) 251.
9. Mojtaba Shamsipur, Sayed Habib Kazemib, Mir Fazlollah Mousavi, *Biosensors and Bioelectronics* 24 (2008) 104–110.
10. Li Cui, Juan Li, Xiao-gang Zhang. *Materials Letters* 63 (2009) 683–686.
11. T. Raudsepp, M. Marandi, T. Tamm, V. Sammelselg, J. Tamm. *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 1180–1183.
12. A. Angel, L. Alessandri, *Gazzetta*, 3 (1916) 283
13. B. François, Les polymères conducteurs: synthèse et dopage par voie chimique *GFP* 9 87-135(1993).
14. HEINZE, J. Electronically conducting polymers. *Topic in Current Chemistry, Electrochemistry IV Vol. 152.* 1990, Springer-Verlag, p. 1-47.
15. C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Jüttner, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1547
16. H. Nguyen Thi Le, M.C. Bernard, B. Garcia-Renaud, C. Deslouis, *Synth. Met.* 140 (2004) 287.
17. C. BENMOUHOU. Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de Polypyrrole et de nanoparticules d'Oxyde de Cérium (PPy/CeO₂) Application à la protection du Fer contre la corrosion, 2015. Thèse de doctorat.

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à la synthèse et la caractérisation électrochimique d'une électrode composite à base de polypyrrole et d'oxyde d'iridium, par la suite nous avons abordé deux applications importantes, qui sont la réaction de réduction d'oxygène et la protection du fer contre la corrosion

Dans un premier temps nous avons élaboré les nanopoudres d'oxyde d'iridium par voie sol-gel qui offre une multitude d'avantage concernant les caractéristiques du matériau à former. Leur caractérisation par MEB, BET et DRX montrent bien les caractéristiques du matériau obtenu ont donné une grande surface spécifique de $64.51 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et une taille des cristallites de 8 nm.

Dans une seconde étape nous avons fait la synthèse des électrodes composites à base de CV/Ppy en absence et en présence d'oxyde d'iridium en mode galvanostatique dans K_2SO_4 et d'après les résultats obtenus par leurs caractérisations par voltamétrie cyclique avec plusieurs vitesses de balayages, on en déduit que les nanopoudres n'influencent pas le processus de polymérisation du pyrrole bien au contraire il augmente la vitesse de dopage et de dédopage du matériau formé et cela montre bien que le matériau présente une réactivité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de réduction d'oxygène

Par ailleurs pour étudier le comportement du film Ppy/IrO₂ sur la protection du fer nous avons fait au préalable un prétraitement sur le fer avant de commencer l'électropolymérisation du Py en présence et en absence d'oxyde par mode galvanostatique dans tétraoxalate de potassium, pour finir nous avons développé l'application de film composite PPy/NPs de IrO₂ à la protection du fer contre la corrosion dans un milieu aqueux NaCl 3%.

Et d'après les résultats du test de corrosion obtenu, nos films composites et plus particulièrement le film Fer/Ppy/IrO₂ a démontré un pouvoir important à la protection du fer contre la corrosion

En perspective

- il serait intéressant d'effectuer des mesures d'impédance électrochimiques (SIE) en parallèle aux suivis temporels du potentiel en circuit ouvert réalisés pendant les tests de corrosion.
- Nous pouvons proposer comme suite à ce travail, de tester l'efficacité du matériau CV/Ppy/IrO₂ quant à leur utilisation pour dégrader les composés organiques
- Mais aussi on pourrait continuer le travail de la RRO en calculant les paramètres de Koutckey-levich.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration d'une électrode composite par insertion de nanopoudres d'oxyde dans une matrice polymère afin d'étudier son comportement vis-à-vis de la réaction de réduction d'oxygène (RRO) et de la protection contre corrosion.

Les nanoparticules d'oxyde d'iridium ont été préparées par voie sol-gel et caractérisées par DRX, BET, MEB.

L'électrode composite dont le substrat est le carbone vitreux (CV) a été réalisée par électropolymérisation du (Py) en absence et en présence d'oxyde d'iridium dans K_2SO_4 saturé en N_2 et caractérisée par MEB et par voltammétrie cyclique. L'étude par voltammétrie cyclique a montré que l'électrode composite obtenue présente une réactivité électrocatalytique vis-à-vis la réaction de réduction d'oxygène (RRO).

Les résultats obtenus montrent que les films (Ppy/IrO₂) formées présentent bien des propriétés électrocatalytiques et contre la corrosion.

Mots clés : galvanostatique , électrode composite , corrosion , électrocatalytique , iridium, réaction de réduction d'oxygène.

Summary

The aim of this work is to develop a composite electrode by inserting oxide nanopowders in a polymer matrix in order to study its behavior with respect to the oxygen reduction reaction (RRO) and corrosion protection.

The iridium oxide nanoparticles were prepared by sol-gel method and characterized by DRX, BET and SEM. The composite electrode (vitreous carbon (VC/Ppy))was produced by electropolymerization of (Py) in the absence and in the presence of iridium oxide in N_2 saturated K_2SO_4 electrolyt and characterized by SEM and cyclic voltammetry. The study by cyclic voltammetry showed that the obtained composite electrode has an electrocatalytic reactivity with respect to the oxygen reduction reaction (RRO).

The experimental results showed that the prepared (Ppy/IrO₂) films have many electrocatalytic and corrosion protection properties

Key words: galvanostatic, composite electrode, corrosion, electrocatalytic, iridium, oxygen reduction reaction.