

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



*Domaine* : **Science de la matière**

*Filière* : **Chimie**

*Spécialité* : **Chimie Physique**

## MEMOIRE DE MASTER

### *THEME*

**Synthèse et caractérisation électrochimique d'une électrode  
composite CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O**

*Présenté par* : **BENGRICHE Fatiha**  
**CHALAL Malika**

<b>BOUGHRARA Dalila</b>	<b>Professeur</b>	<b>UMMTO</b>	<b>PRESIDENTE</b>
<b>IDIRI Naima</b>	<b>MAA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>ENCADRANT</b>
<b>BOUDINAR Salem</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>CO-ENCADRANT</b>
<b>AZIRI Sabrina</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO</b>	<b>EXAMINATRICE</b>

Session 2020/2021

---

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

*Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou*  
*Faculté des sciences*  
*Département de chimie*



*Laboratoire de Physique*  
*et Chimie des Matériaux*



**MEMOIRE DE MASTER**

**SPECIALIE : CHIMIE**

**OPTION: CHIMIE-PHYSIQUE**

**Présenté par :**

BENGRICHE Fatiha  
CHALAL Malika

**Synthèse et caractérisation électrochimique d'une électrode  
composite CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O**

**Devant le jury d'examen composé de :**

*BOUGHRARA Dalila*  
*IDIRI Naima*  
*BOUDINAR Salem*  
*AZIRI Sabrina*

*Professeur*  
*MAA*  
*MCA*  
*MCB*

*UMMTO*  
*UMMTO*  
*UMMTO*  
*UMMTO*

*Présidente*  
*Encadrant*  
*Co-encadrant*  
*Examinatrice*

## **Remerciements**

*Tous d'abord nous remercions dieu pour nous avoir donné la force, le courage et la volonté pour achever notre travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERI (UMMTO) de Tizi-Ouzou, sous la direction de Madame IDIRI Naima et co-direction de Monsieur BOUDINAR Salem.*

*En premier, nous remercions Madame IDIRI Naima, maitre assistante classe (A) à l'UMMTO d'avoir proposé et accepté d'encadrer ce mémoire.*

*Nous tenons aussi à remercier notre Co-promoteur Monsieur BOUDINAR Salem, Maitre de conférences classe (A) à l'UMMTO, pour son aide, ses encouragements et pour ses nombreuses discussions.*

*Nos sincères remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.*

*Un grand merci va également à notre ingénieur de laboratoire Mr MERZOUK Tahar pour son soutien morale, ses conseils, ses explications, ses encouragements et pour les analyses BET. Sans oublier Mr AMIROUCHE Saifi pour ses conseils et ses encouragements tout le long de ce travail.*

*Enfin, nous remercions toute l'équipe du laboratoire et toute personne qui a participé pour rendre ce travail réalisable et présentable.*

## Dédicace

*Je dédie ce travail à :*

*Toute ma famille et particulièrement mes chers parents, ma grand-mère, mes sœurs, mes frères et les petit(e)s anges Maria, Mohamed, Younes, Nesrine, Yacine et Cidra.*

*Mes amies: Samira et Yacina.*

*Sans oublier ma binôme : Fatiha et sa famille.*

**CHALAL Malika**

## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

*À toi chère mère, mon regret est que tu sois partie très tôt avant d'avoir bénéficié des fruits de tes efforts investis en moi. Tu restes le plus beau thème. Repose en paix.*

*À ma très chère grand-mère qui a été mon ombre durant toute ma vie, qui m'a donné de l'aide et protégé, tu as comblé ma vie de tendresse, d'affection. Rien au monde ne pourrait compenser les efforts et les sacrifices que tu as fait pour mon bien être et pour la poursuite de mes études dans des bonnes conditions. Que dieu tout puissant, te préserve et t'accorde la santé, le bonheur et une longue vie.*

*À mon père, ma belle-mère, mes frères et ma sœur surtout, mon grand frère Abdennour qui m'a toujours soutenu et encourager durant mes années d'études.*

*À ma chère binôme Malika pour son support et sa compréhension ainsi toute sa famille.*

*À tous mes ami(e)s et toute personne qui m'a soutenu de près et de loin.*

## Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------	---

### *Chapitre I : Etude bibliographique*

I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralités sur le cuivre et ses oxydes.....	3
I.3. Oxyde cuivreux Cu <sub>2</sub> O .....	3
I.4. Photo-activité du Cu <sub>2</sub> O.....	5
I.5. Application d'oxyde de cuivre Cu <sub>2</sub> O.....	5
I.6. Polymères.....	6
I.6.1. Les polymères conducteurs.....	6
I.6.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	6
I.6.1.2. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	6
I.6.2. Le polypyrrole.....	7
I.6.3. Méthode d'élaboration de polypyrrole.....	8
I.6.3.1. Synthèse par voie chimique.....	8
I.6.3.2. Synthèse par voie électrochimique .....	8
I.6.3.3. Mécanisme d'électropolymérisation.....	9
I.7. Dopages des polymères conducteurs.....	10
Références bibliographiques	

### *Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation*

II. 1. Introduction .....	11
II.2. Généralités sur les méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde métalliques.....	11
II.2.1. Elaboration des nanoparticules d'oxydes cuivreux .....	12
II.2.2. Synthèse par précipitation (réduction d'un sel métallique).....	12
II.2.3. Protocole expérimental .....	13

II.2.4. Synthèse de l'électrode composite (modifiée).....	14
II.2.4.1. Distillation du pyrrole.....	14
II.2.4.2. Montage et appareillage électrochimiques .....	15
II. 3. Techniques de caractérisations.....	17
II.3.1. Diffraction des rayons X.....	17
II.3.2. Microscope électronique à balayage .....	18
II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.....	19
II.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible.....	20
II.3.5. Mesure de la surface spécifique BET.....	20
II.3.6. Chronopotentiométrie.....	21
II.3.7. Chronoampérométrie.....	21
II.3.8. Voltammétrie cyclique .....	21
Références bibliographiques	

### *Chapitre III : Résultats et discussions*

III.1. Introduction.....	24
III.2. Caractérisation des nanoparticules d'oxydes cuivreux Cu <sub>2</sub> O.....	24
III.2.1. Caractérisation structurale.....	24
III.2.2. Caractérisation morphologique.....	25
III.2.3. Caractérisation optique .....	26
III.2.3.1. Analyse UV-Visible.....	28
III.2.3.2. Analyse Infrarouge.....	28
III.2.4 Analyse BET.....	29
III.3. Synthèse des électrodes CV/Ppy et du composite CV/Ppy/Cu <sub>2</sub> O.....	31
III.3.1. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)...	31
III.3.1.1. Caractérisation des films CV/Ppy.....	32
III.3.1.2. Caractérisation du composite CV/Ppy/Cu <sub>2</sub> O.....	33
III.4. Caractérisation des films par Voltamétrie Cyclique .....	34
III.4.1. Domaine d'électroactivité du KCl.....	34
III.4.2. Etude électrochimique de comportement de film CV/Ppy et de CV/Ppy/Cu <sub>2</sub> O.....	35

III.4.3. Influence des particules d'oxydes sur le transfert de charge dans les électrodes composites .....	36
III.4.4. Etude de la stabilité électrochimique.....	37
III.4.5. Influence de la vitesse de balayage.....	39
III.4.6. Effet de l'électrolyte sur le film composite CV/Ppy/Cu <sub>2</sub> O.....	40
III.5. Etude de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique l'éthylène glycol par l'oxyde cuivreux Cu <sub>2</sub> O.....	40
III.5.1. Éthylène glycol.....	41
III.5.2. Dégradation photocatalytique de l'EG.....	42
Références bibliographiques	
<i>Conclusion générale</i> .....	45

## *Liste des Figures*

### *Chapitre I : Etude bibliographique*

<b>Figure I-1</b> : Structure cristallographique de Cu <sub>2</sub> O : (a) Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, (b) maille élémentaire de Cu <sub>2</sub> O.....	4
<b>Figure I-2</b> : Schéma illustrant une macromolécule .....	5
<b>Figure I-3</b> : Structure de quelques polymères conjugués.....	6
<b>Figure I-4</b> : Structure du polypyrrole.....	7
<b>Figure I-5</b> : Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole.....	9
<b>Figure I-6</b> : Conductivité électrique de quelques polymères conjugués.....	10

### *Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation*

<b>Figure II-1</b> : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse des nanoparticules	12
<b>Figure II-2</b> : Changement de coloration de la solution au cours de la synthèse des NPs de Cu <sub>2</sub> O.....	14
<b>Figure II-3</b> : Montage utilisé pour de la distillation du pyrrole.....	15
<b>Figure II-4</b> : Montage expérimental de synthèse du film poly pyrrole et d'électrode modifiée.....	15
<b>Figure II-5</b> : Représentation schématique d'une cellule électrochimique à trois électrodes.....	16
<b>Figure II-6</b> : Electrode de travail à disque tournant en carbone vitreux.....	17
<b>Figure II-7</b> : Illustration de la loi de Bragg.....	18
<b>Figure II-8</b> : Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) (ESEM Philips XL30).....	19
<b>Figure II-9</b> : Photographie de l'appareil FTIR.....	20
<b>Figure II-10</b> : Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique.....	22
<b>Figure II-11</b> : Voltampérogramme cyclique pour un système réversible.....	23

### *Chapitre III : Résultats et discussions*

<b>Figure III-1</b> : Diffractogramme de Rayons X de la poudre d'oxyde Cu <sub>2</sub> O obtenu par la précipitation	23
<b>Figure III-2</b> : Images MEB des nanopoudres d'oxyde du cuivre Cu <sub>2</sub> O.....	24
<b>Figure III-3</b> : Spectre d'absorbance des nanoparticules d'oxyde de cuivre.....	25
<b>Figure III-4</b> : Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie E (eV).....	27
<b>Figure III-5</b> : Spectre infrarouge des nanoparticules d'oxyde de cuivre en fonction de nombre d'onde	28
<b>Figure III-6</b> : (a) représente l'isotherme d'adsorption-désorption de NPs d'oxyde du cuivre, (b) le plan BET correspondant.....	28
<b>Figure III-7</b> : (a) chronopotentiométries du film Ppy et du composite (b), chronoampérométrie de l'électropolymérisation du pyrrole sur CV.....	31
<b>Figure III-8</b> : Images MEB de film CV/Ppy déposé en mode galvanostatique.....	31
<b>Figure III-9</b> : Images MEB de film CV/Ppy déposé en mode potentiostatique.....	32
<b>Figure III-10</b> : Images MEB du film composite polypyrrole/oxydes synthétisé par chronopotentiométrie par électropolymérisation de pyrrole (0.1M) dans KCl.....	32
<b>Figure III-11</b> : Domaine d'électroactivité de KCl (0.15M), $V_b=50$ mV/s.....	33

<b>Figure III-12</b> : voltammogrammes cycliques :(a) polypyrrole, (b) film composite, étudié dans KCl, $v_b=30\text{mV/s}$ .....	34
<b>Figure III-13</b> : Voltammogrammes cycliques de film polypyrrole dans KCl 0.15 mol/L, à $V_b = 10$ mV/s. Bleue ; Ppy/Cu <sub>2</sub> O et noir Ppy seul.....	36
<b>Figure III-14</b> : Voltammogrammes cycliques du film polypyrrole/oxyde dans KCl.....	37
<b>Figure III-15</b> : Voltampérogrammes cycliques dans KCl (0.15 mol/l) à différentes vitesses de balayage : (a) film CV/Ppy, (b) film composite.....	38
<b>Figure III-15 (a)</b> : Courbes de variation du courant du pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	39
<b>Figure III-16</b> : Voltammogrammes cycliques du film CV/Ppy/Cu <sub>2</sub> O enregistrés dans trois milieux électrolytiques différents.....	40
<b>Figure III-17</b> : Spectres d'absorbance d'éthylène glycol enregistrés au cours de temps.....	42
<b>Figure III- 18</b> : (a) Variation du rapport ( $C/C_0$ ) en fonction du temps d'irradiation, (b) Rendement de dégradation du EG sous irradiation UV en fonction du temps.....	43

## *Liste des Tableaux*

**Tableau I-1 :** Données cristallographiques de la cuprite

**Tableau I-2 :** Quelques propriétés physiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$

**Tableau II-1 :** Composition du bain utilisé pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre

**Tableau III-1:** Conditions d'élaboration du polypyrrole sur la surface de l'électrode tournante en carbone vitreux.

**Tableau III-2 :** Paramètres mesurés à partir du voltammogramme de la figure III-13. Il s'agit du film composite CV/Ppy/ $\text{Cu}_2\text{O}$ .

# *Introduction générale*

---

L'élaboration des électrodes modifiées suscite un fort intérêt depuis leurs découvertes. Ce type de matériaux est obtenu par incorporation de particules métalliques ou d'oxydes métalliques dans une matrice à base d'un film de polymère.

La modification de la surface de l'électrode sur laquelle sont fixées des espèces chimiquement différentes présente souvent des propriétés physicochimiques améliorées et permet aussi le contrôle de la réactivité de la surface. Ceci est possible grâce au contrôle de la morphologie de l'homogénéité (dispersion) et de la nature de l'espèce chimique à incorporer. Parmi les électrodes modifiées, les électrodes à base de polypyrrole (Ppy). Ce dernier présente beaucoup d'avantages : facile à synthétiser, une bonne conductivité électrique et une bonne stabilité.

Les électrodes d'oxyde, tels que le  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ont été largement utilisées comme matériaux d'électrodes grâce à leurs activités catalytiques et leurs grandes stabilités chimiques dans différents milieux. Les électrodes à base de cet oxyde peuvent offrir, en effet, des applications très potentielles en catalyse, la conversion et le stockage de l'énergie, ...etc.

Plusieurs méthodes physiques et chimiques sont employées pour élaborer des films minces de polymères conducteurs. Parmi ces méthodes, l'électrodéposition semble être très intéressante à cause de sa facilité de mise en œuvre, son faible coût. Elle permet aussi de contrôler plusieurs paramètres expérimentaux tels que le pH, le mode de dépôt, la composition du bain, et donc agir sur les propriétés physico-chimiques des électrodes élaborées.

L'objectif de cette étude est la synthèse par voie électrochimique d'un film de polypyrrole sur une surface de carbone vitreux et par la suite sa modification par incorporation des particules d'oxyde de cuivre (I).

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le **premier chapitre** de ce mémoire présente un résumé bibliographique et quelques définitions sur le polypyrrole et l'oxyde de cuivre ainsi que leurs méthodes de synthèse.

## *Introduction générale*

---

Le **deuxième chapitre** est consacré à la présentation du protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des nanoparticules d'oxyde de cuivre, le film de polypyrrole et les techniques de caractérisation utilisées.

Dans le **troisième chapitre** on présente l'ensemble des résultats obtenus leurs discussions et les caractérisations.

Ce mémoire s'achève par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et quelques perspectives.

# **Chapitre I :**

# **Etude bibliographique**

## I.1. Introduction

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à une nouvelle génération de composites basée sur une matrice poreuse en polymère conducteur électronique (PCE). Le composite consiste en une matrice polymérique (polypyrrole) dans laquelle sont incorporées des nanoparticules d'oxyde cuivreux.

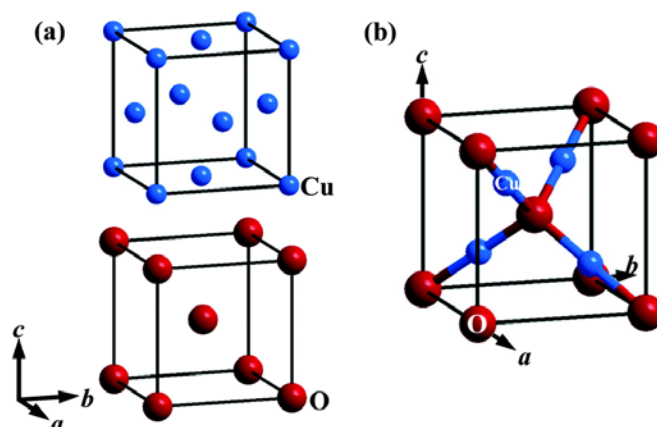
## I.2. Généralités sur le cuivre et ses oxydes

Le cuivre de symbole Cu est un élément de transition de numéro atomique  $Z = 29$ , c'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées [1]. Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cuprite  $\text{Cu}_2\text{O(I)}$ ) et à l'état d'oxydation II (Ténorite  $\text{CuO (II)}$ ) du cuivre. Il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite ( $\text{Cu}_4\text{O}_3$ ), cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre Cu(I) et Cu(II) [2].

Le cuivre s'oxyde en  $\text{Cu}_2\text{O}$  sous air entre 170 et 200°C [3-5]. La phase cuprite ainsi obtenue dépend fortement de la température et de la pression partielle en oxygène [6]. Lorsque le cuivre s'oxyde en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , il y a modification de sa structure cristallographique, l'insertion d'oxygène et la réorganisation des atomes de cuivre conduit à une expansion de +65% en volume molaire. Cette modification en volume peut générer des porosités ou des défauts dans la microstructure du matériau [7].

## I.3. Oxyde cuivreux

L'oxyde de cuivre (I),  $\text{Cu}_2\text{O}$ , est appelé également oxyde cuivreux ou cuprite (état naturel). Il est étudié pour ses propriétés, sa non-toxicité, son faible coût, son abondance sur Terre. Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristallise dans une structure cubique simple représenté par la figure I-1, qu'on peut décomposer en deux sous-réseaux : un réseau cubique à faces centrées formé par les cations  $\text{Cu}^+$  et un réseau cubique centré formé par les anions  $\text{O}^{2-}$ . Les atomes de cuivre sont ainsi coordonnés à deux atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes de cuivre [8].



**Figure I-1** : Structure cristallographique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  : (a) Sous-réseaux formés par les atomes de cuivre et d'oxygène, (b) maille élémentaire de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [9]

Les principales caractéristiques structurales de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont reportées dans le Tableau I-1.

**Tableau I-1** : Données cristallographiques de la cuprite [10]

$\text{Cu}_2\text{O}$	
Groupe d'espace	$\text{Pn}\bar{3}\text{m}$
Paramètre de maille (nm)	$a = 4,2696$
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	77,83
Volume molaire ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	23,44
Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	6,106

Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  possède plusieurs propriétés physiques qui sont regroupées dans le Tableau I-2. [11]

**Tableau I-2** : Quelques propriétés physiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$

Propriétés	valeurs
Point de fusion	1508 K
Constante diélectrique relative	7,5
Masse d'un électron de la bande de conduction	$0,98 m_e$
Masse d'un trou de la bande de valence	$0,58 m_e$
Longueur de la liaison Cu-O	$1,84 \text{\AA}$
Longueur de la liaison O-O	$3,68 \text{\AA}$
Longueur de la liaison Cu-Cu	$3,02 \text{\AA}$
Capacité de chaleur spécifique ( $C_p$ )	$70 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Conductivité thermique	$4,5 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-1}$
Coefficient thermique d'expansion	$2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Diffusivité thermique ( $\alpha$ )	$0,015 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

#### I.4. Photo-activité du Cu<sub>2</sub>O

Le Cu<sub>2</sub>O est un semi-conducteur de type p, sa bande interdite est de 2,17 eV. Le gap optique de Cu<sub>2</sub>O varie selon la méthode d'élaboration et de la mise en forme. En effet à l'état de massif, le gap optique de Cu<sub>2</sub>O est proche de 2 eV [12]. Pour les films des valeurs supérieures ont été observées [13-15]. Cette augmentation du gap est expliquée dans la littérature par un effet de confinement quantique lié à une diminution de la taille des particules [16]. L'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O est caractérisé par la présence du phénomène de photoactivité. Quand ce dernier est illuminé par un rayonnement lumineux dont l'énergie des photons est égale ou supérieure à la largeur de sa bande interdite ( $h\nu \geq E_g$ ), implique une absorption de ces photons, ceci génère des paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres  $e^-$  dans la bande de conduction et en trous  $h^+$  dans la bande de valence de Cu<sub>2</sub>O [17]. Ces électrons libres peuvent être utilisés directement comme un courant électrique dans l'application des cellules solaires photovoltaïques ou pour provoquer des réactions chimiques, et la photo-catalytique [18].

#### I.5. Les applications potentielles de l'oxyde de cuivre

Les propriétés physico-chimiques intéressantes des nanopoudres d'oxyde cuivreux ouvrent des applications très potentielles dans différents domaines fondamentaux comme la santé, l'énergie et l'environnement. Sa stabilité structurale et son coefficient d'absorption optique élevé, font de lui un bon candidat dans la photocatalyse, dans la conversion de l'énergie solaire et chimique [19,20, 21]. Il peut être aussi utilisé dans la technologie des capteurs de gaz pour détecter les divers types de molécules [22], pour la dégradation des colorants [23] et aussi dans les applications environnementales, comme l'oxydation du CO [24]. Récemment, plusieurs études ont montré que le Cu<sub>2</sub>O peut être utilisé comme matériau d'électrode négative (anode) dans les batteries lithium-ion [25].

#### I.6. Polymères

Un polymère, appelé aussi macromolécule est une longue chaîne organique constituée d'un assemblage de plusieurs unités de base ou monomère, unies par des liaisons covalentes [26].

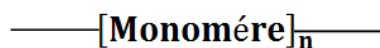


Figure I-2 : Schéma illustrant une macromolécule

### I.6.1. Les polymères conducteurs

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

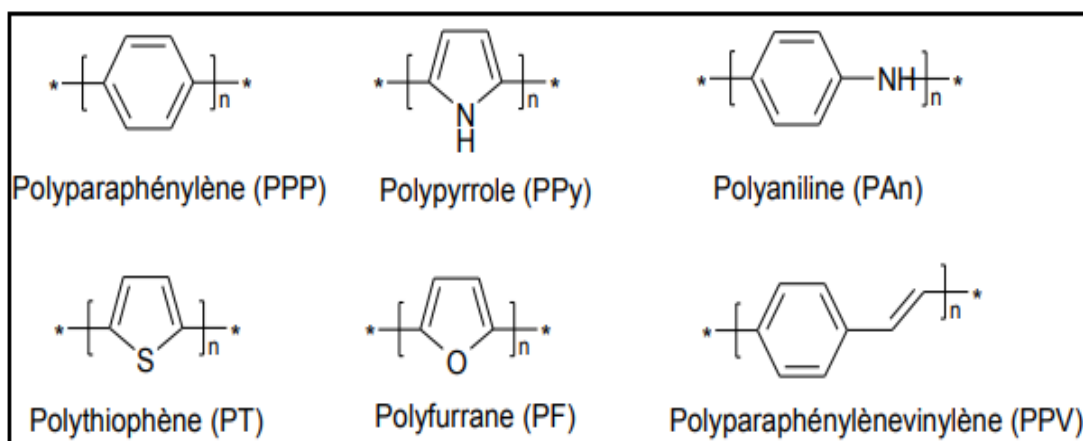
En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

#### I.6.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués, d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par les particules introduites [27,28].

#### I.6.1.2. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués, dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés ( $e_{\pi}^-$ ). Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère, pour assurer la neutralité électrique [29]. La Figure I-3 représente quelques structures conjuguées.



**Figure I-3 :** Structure de quelques polymères conjugués

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

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

### I.6.2. Le polypyrrole

Le polypyrrole est un polymère conducteur à l'état dopé, c'est une molécule cyclique, sa formule est  $(C_4H_5N)_n$  dont les propriétés électriques sont plus stables en présence d'air [30]. Il est obtenu à partir de la polymérisation du pyrrole.

Le polypyrrole est un polymère aux propriétés physico-chimiques intéressantes, il est en particulier un bon conducteur d'électricité [31].

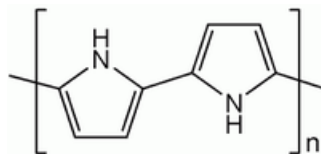


Figure I-4 : Structure du polypyrrole

### I.6.3. Méthode d'élaboration du polypyrrole

La synthèse du polypyrrole à partir du pyrrole se fait par polymérisation de ce dernier, par voie chimique ou électrochimique [32-36].

#### I.6.3.1. Synthèse par voie chimique

La synthèse chimique consiste à polymériser le pyrrole en solution en présence d'un agent oxydant tel que le perchlorate d'ammonium. Elle conduit généralement à l'obtention d'un polymère poudreux de couleur noire peu conducteur et peu soluble.

Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité, tel que l'eau, les alcools et l'éther [37].

### I.6.3.2. Synthèse par voie électrochimique

Le polypyrrole a été élaboré pour la première fois par voie électrochimique en 1968 par A. Dall'Olio [38,39]. La synthèse électrochimique est actuellement l'une des méthodes les plus développées pour obtenir des polymères plus conjugués et plus conducteurs. Cette méthode consiste à polymériser un monomère par oxydation électrochimique suite au passage d'un courant électrique à l'interface électrode/solution. Ceci peut se faire en appliquant soit un courant ou un potentiel à l'électrode de travail. D'autre part, il est possible de contrôler l'épaisseur du polymère en modifiant la charge et le temps de l'électropolymérisation.

La synthèse électrochimique peut être facilement réalisée sur des électrodes dites inertes, telles que le Pt, l'au, le graphite,... etc [40-42]. La plupart des synthèses électrochimiques de polymères conducteurs sont réalisées dans des électrolytes aqueux, compte tenu de leurs prix, de leurs facilités de manipulation, des préoccupations environnementales et du fait que divers dopants peuvent être utilisés. Cependant, divers solvants organiques ont également été étudiés, tels que l'acétone, le dichlorométhane, le nitrobenzène, le carbonate de propylène et récemment, l'application des liquides ioniques a également été envisagée [43-46].

Certaines des propriétés des polymères conducteurs obtenues par voie électrochimique dépendent du choix des techniques de polymérisation [43]. A titre d'exemple, la technique galvanostatique conduit à la formation d'un polymère sous forme dopée, c'est-à-dire conductrice [47].

### I.6.3.3. Mécanisme d'électropolymérisation

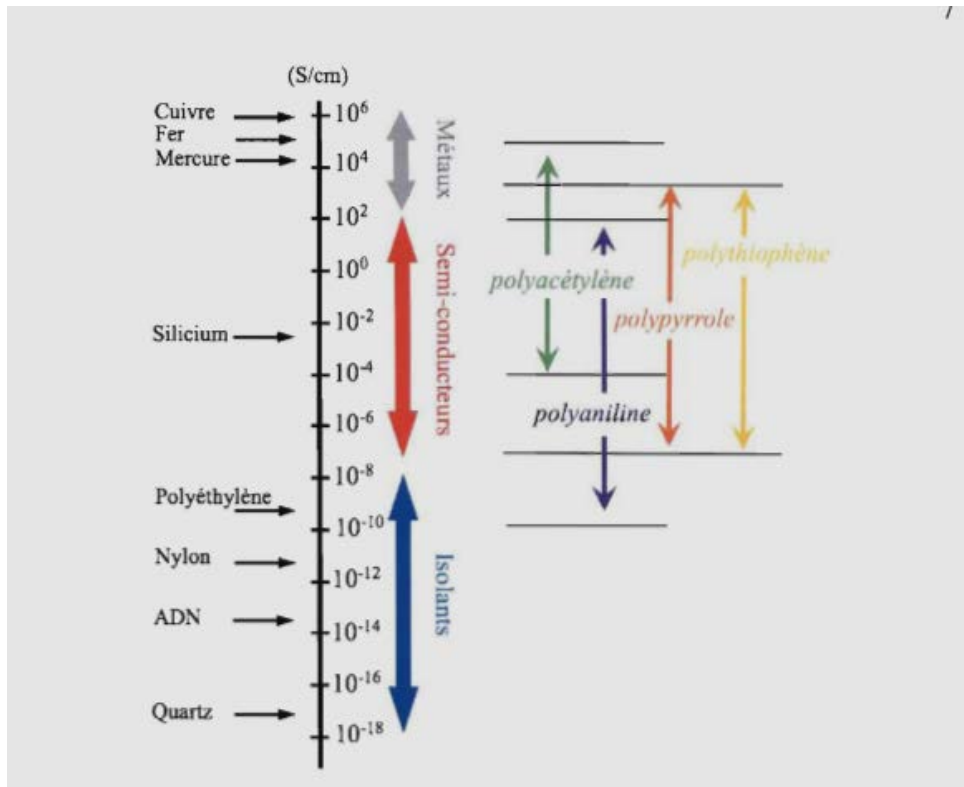
Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature décrivant le chemin de formation du polypyrrole. Le mécanisme le plus rencontré est celui proposé par DIAZ [48]. Ce dernier est illustré par la Figure I-5.

La première étape consiste en un transfert d'électrons (étape a) suivi d'une série de réactions chimiques et de transferts d'électrons (étapes b et c) conduisant à la formation d'un radical cation (étape d) à la surface de l'électrode par oxydation du pyrrole. Le couplage radicalaire entre deux radicaux cations du pyrrole est suivi par l'élimination de deux protons pour former un dimère (étape e). Ce dernier s'oxyde à son tour pour conduire à un radical cation qui va réagir avec un autre radical cation issu d'un nouveau monomère de pyrrole de façon à former le trimère (étape f).



### I.7. Dopage des polymères conducteurs

Les polymères peuvent être dopés par l'ajout d'un élément chimique différent qui oxyde ou réduit le système, ce qui fait déplacer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction, rendant le système plus conducteur.



**Figure I-6 :** Conductivité électrique de quelques polymères conjugués

Il existe principalement deux grands types de dopages : le dopage p, qui fait intervenir un défaut électronique positif dans la chaîne principale (forme oxydé de polymère), et le dopage n qui fait lui intervenir un défaut électronique négatif (forme réduite du polymère) [49].

## Références bibliographiques

- [1] N.Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, université de Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. Mémoire de Magister (2013).
- [2] M. O'Keef, F.S. Stone, The Magnetochemistry and Stoichiometry of the Copper Oxygen System, the Royal Society (1962) 501-517.
- [3] J. Li, J.W. Mayer, J. Appl. Phys. 70 5 (1991) 2820-2827.
- [4] Y.S. Gong, C. Lee, C.K. Yang, J. Appl. Phys. 77 10 (1995) 5422-5425.
- [5] K. Hauffe, Werkst. Korros. 16 9 (1965) 791-798.
- [6] J. Rocchi, Couplage entre modélisations et expérimentations pour étudier le rôle de l'oxydation et des sollicitations mécaniques sur la rhéologie et les débits de troisième corps solide : cas de l'usure de contacts de géométrie conforme, INSA Lyon. Thèse de Doctorat (2005).
- [7] H.E. Swanson, R.K. Fuyat, Standard x-ray diffraction powder patterns, Natl. Bur. Stand. (US), 2 23. (1953) 539. Correspondant à la fiche pdf 00-005-0667.
- [8] J.Toupin, Photoélectrolyse de l'Eau : Etude de matériaux semiconducteurs de type p comme photocathode pour la réduction de protons en H<sub>2</sub>. Université de Pierre et Marie Curie (Paris VI). Thèse de Doctorat (2016).
- [9] K. Chen, C. Sun, S. Song, and D. Xue, Cryst Eng Comm. 16 24 (2014) 5257–5267.
- [10] A. Chapelle, Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO<sub>2</sub>, Université de Toulouse. Thèse de Doctorat (2012).
- [11] A. Altaweel, Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique, Université de Lorraine. Thèse de Doctorat (2014).
- [12] W. Siripala, L.D.R.D. Perera, K.T.L. De Silva, J.K.D.S Jayanetti, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 44 (1996) 251-260.
- [13] Y. Nakano, S. Saeki, T. Morikawa, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 022111.
- [14] J. Xue, Q. Shen, W. Liang, X. Liu, L. Bian, B. Xu, Surf, Coatings. Technol. 216 (2013) 166–171.
- [15] L. Zhang, L. McMillon, J. McNatt, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 108 (2013) 230–234.
- [16] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 3232–3236.
- [17] Y.G. Zhang, L.L. Ma, J.L. Li, Y. Yu, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 6264-6269.

- [18] A. Kerrour, Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique, université des frères Mentouri (Constantine1). Thèse de Doctorat (2018).
- [19] F.C. Akkari, M. Kanzari, Phys. Status Solidi A. 207 (2010) 1647-1651.
- [20] B.P. Rai, Sol. Cells. 25 (1988) 265-272.
- [21] R.N. Briskman, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 27 (1992) 361-368.
- [22] J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, Y. Li, Chem. Mater. 18 (2006) 867-871.
- [23] H. Xu, W. Wang, W. Zhu, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 13829-13834.
- [24] B. White, M. Yin, A. Hall, D. Le, S. Stolbov, T. Rahman, N. Turro, S. O'Brien, Nano Lett. 6 (2006) 2095-2098.
- [25] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Taracón, Nature. 407 (2000) 496-499.
- [26] H. Sadki, M. N. Bennani & M. Bouachrine, Les polymères conjugués, Ecole Supérieure de Technologie de Meknès (2016).
- [27] AS.M. Sze, K.K. Ng, Physics of semiconductor devices, 3<sup>éd</sup>, New Jersey, Wiley (2007).
- [28] J.C. Kittel, Physique de l'état solide, 7<sup>éd</sup>, Paris, Dunod, (1998).
- [29] L. Belaz, Synthèse, caractérisation et étude de l'adsorption des cations métalliques  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  par le polypyrrole chimique et l'application d'électrodes modifiées en électrocatalyse, université FERHAT ABBAS SETIF-1, thèse de doctorat (2015).
- [30] V. Bocchi, G. P. Gardini, S. Rapi, Materials Science letters, 6 (1987) 1283-1284.
- [31] M. Omastova, J. Pavlinec, Polymer International (1996) 43 109.
- [32] J.W. Kim, F. Liu, H.J. Choi, S.H. Hong, J. Joo, Polymer (2003) 44 289.
- [33] L Yee, A Kassim , E Mahmud, AtanMohd Sharif , M Haron, Analytical Sciences (2007) 11 133-138.
- [34] J. W Kim, F Liu, H. J Choi, J. Ind Eng Chem (2002) 8 399-403.
- [35] M. Yurtsever, J. of Chemistry (1997) 22 87-90.
- [36] S. Bousalem, M. Chehimi, S. Slomkowski. Colloid, Polymer Science (2004) 282 1301-1307.
- [38] B. Zhao, Y. Li, H. Tong, Y. Zhuo, L. Zhang, J. Shi, C. Chen, Chemical Engineering Science 60 (2005) 868.
- [39] A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Vracca, and V. Bocchi, *Co mp*, Rend, (1968) 433-267.
- [40] N. IDIRI, Elaboration d'électrodes modifiées à base des nanoparticules  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$  dans une matrice de polypyrrole. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Mémoire de Magister (2011).

- [41] B. Jugović, M. Gvozdenović, J. Stevanović, T. Trišović, B. Grgur, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 939-942.
- [42] B.N. Grgur, A. Žeradžanin, M.M. Gvozdenović, M.D. Maksimović, T.L. Trišović, B.Z. Jugović, *J. Power Sources* 217 (2012) 193-198.
- [43] M.M. Gvozdenović, B.Z. Jugović, J.S. Stevanović, T.Lj. Trišović, B.N. Grgur, *Electrochemical Polymerization of Aniline*, in *Electropolymerization*, E. Schab-Balcerzak, Ed., InTech, Rijeka (2011).
- [44] G.G. Wallace, P.R. Teasdale, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, *Conductive Electroactive Polymers*, 3rd. ed. Telyor & Francis Group, Boca Raton, FL (2009).
- [45] J.M. Pringle, J. Efthimiadis, P.C. Howlett, J. Efthimiadis, D.R. MacFarlane, A.B. Chaplin, S.B. Hall, D.L. Officer, G.G. Wallace, M. Forsyth, *Polymer* 45 (2004) 1447-1453.
- [46] S. Mu, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7827-7834.
- [47] S. Perc, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 1652-1658.
- [48] J. Heinze, B. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4724-4771.
- [49] A.F DIAZ, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 121(1981) 355-361.
- [50] A. Benali, *Synthèse et caractérisation électrochimique du pyrrole. Application comme primaire*, Université M'Hamed Bougara-Boumerde. Mémoire de Magister (2009).

## **Chapitre II :**

# **Techniques et méthodes expérimentales**

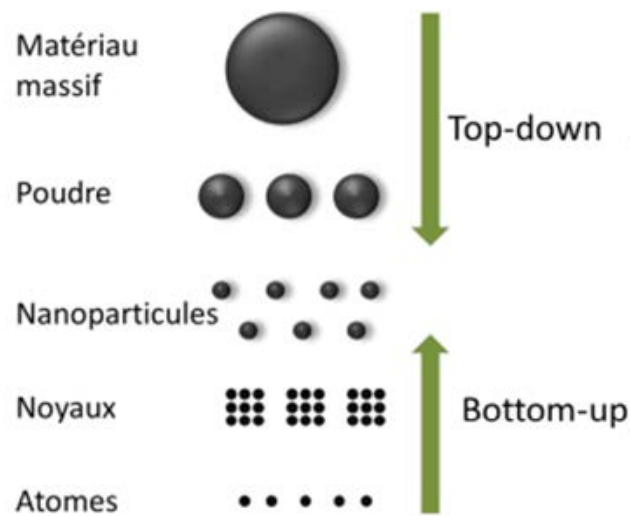
## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes techniques expérimentales utilisées durant notre travail. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des méthodes de synthèse des poudres nanométriques en générale, en particulier celle choisie pour la synthèse des nanopoudres d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  ainsi que la méthode d'élaboration de l'électrode composite. Dans la deuxième partie, nous donnerons un bref aperçu sur les techniques d'analyses physiques et électrochimiques utilisées pour caractériser les nanoparticules d'oxyde de cuivre (I), les films polymères et du composite.

## II.2. Généralités sur les méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde métalliques

De nombreuses techniques ont été développées pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde métallique, il existe principalement deux stratégies, l'une par voie chimique et l'autre par voie physique [1].

- **La voie physique:** sont des méthodes dites « Top-Down », car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les plus petites tailles. Les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande disparité en taille et en forme.
- **La voie chimique:** sont dites « Bottom-Up », car elles partent de molécules et utilisent les atomes métalliques comme des briques de construction des particules. Elles sont assez variées, généralement faciles à mettre en œuvre, moins coûteuses et offrent un large choix de paramètres permettant un bon contrôle morphologique. Parmi ces méthodes on trouve la méthode sol-gel, hydrothermal, précipitation...etc.



**Figure II-1:** Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse des nanoparticules.

### II.2.1. Elaboration des nanoparticules d'oxydes cuivreux

Nous avons choisi de travailler avec la méthode chimique qu'est la précipitation, par rapport à ces avantages et sa facilité à mise en œuvre. Cette méthode est nommée par certains : la réduction d'un sel métallique.

### II.2.2. Synthèse par précipitation (réduction d'un sel métallique)

Le principe de cette méthode repose sur la formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. La précipitation des sels métalliques en milieu aqueux utilise un acide comme agent réducteur, et une base comme un agent précipitant. Elle repose sur une succession de réactions de condensation de cations métalliques en solution aboutissant à l'obtention de particules amorphes ou cristallisées. Elle permet de contrôler les paramètres clés tels que la morphologie, la taille et la structure cristalline des particules.

Lors de l'ajout de l'agent précipitant (soude, potasse) à une solution aqueuse de type sels métalliques (chlorures de cuivre ou sulfates de cuivre...), le changement de pH induit un état de sursaturation dans lequel la concentration en soluté est supérieure à la limite de la solubilité. Cet état de sursaturation est la force motrice de la précipitation. Des nucléis précipitent alors par condensation des précurseurs. Ces derniers, subissent ensuite une étape de croissance, tant que l'état de sursaturation persiste. Dans cette étape, le cristal tend vers un

état de plus grande stabilité en augmentant sa taille. La croissance s'arrête lorsque l'équilibre est atteint [2].

Lors de la synthèse des nanoparticules par précipitation chimique, la cinétique de la nucléation et de la croissance des particules dans des solutions homogènes peut être ajustée par la libération contrôlée des anions et des cations. Il est donc important de contrôler les facteurs qui déterminent le processus de précipitation, tels que le pH et la concentration des réactifs et des ions métalliques de l'élément considéré [3].

Les avantages de la précipitation par rapport aux autres techniques :

- Haute pureté du produit.
- Contrôle de la morphologie des produits.
- Obtention d'une surface spécifique de produits importante.
- Non utilisation de solvant organique.
- Faible traitement thermique.
- Faible coût.

### II.2.3. Protocole expérimental

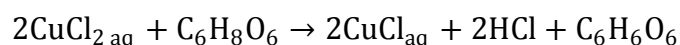
La composition du bain utilisé pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre est montrée dans le Tableau II-1.

**Tableau II-1** : Composition du bain utilisé pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre.

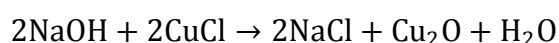
Composants chimiques	Formules chimiques	Concentrations en mole/litre
Chlorure de cuivre(II)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.34
Acide Ascorbique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	0.35
Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	0.014

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre sont élaborées par la réduction de chlorure de cuivre (II), deux fois hydratées ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en utilisant l'acide ascorbique comme réducteur.

Au début, nous avons mélangé une solution de  $\text{CuCl}_2$  de 0.34M, de volume bien défini, avec une solution d'acide ascorbique de 0.35M sous agitation magnétique. Le Cu(II) est réduit en Cu(I) selon la réaction suivante :



Par la suite, nous avons préparé une solution d'hydroxyde de sodium de NaOH (0.014M). Nous avons commencé à ajouter la solution d'hydroxyde de sodium goutte à goutte au mélange maintenu sous agitation. Un changement de coloration et une variation des valeurs de pH ont été observés après chaque ajout de NaOH, de bleu clair vers le rouge brique, ce qui indique la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  selon la réaction suivante :



La poudre est récupérée par centrifugation et lavée plusieurs fois avec une solution contenant l'éthanol et l'eau distillée à volumes égales, puis rincée une dernière fois avec l'eau distillée et enfin séchée à 70 °C pendant 12h.



**Figure II-2** : Changement de coloration de la solution au cours de la synthèse des NPs de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

#### II.2.4. Synthèse de l'électrode composite (modifiée)

L'électrode composite CV/Ppy/ $\text{Cu}_2\text{O}$  est élaborée après avoir passé par les deux étapes suivantes : la distillation du pyrrole et la préparation du film CV/Ppy.

##### II.2.4.1. Distillation du pyrrole

Le pyrrole est une espèce chimique qui s'oxyde facilement en présence d'oxygène à température ambiante, sa couleur se transforme en jaune lorsqu'il est à l'état oxydé. Dans ce cas, nous ne pourrions pas l'utiliser, il faut donc faire une distillation afin d'obtenir le pyrrole pur sous forme d'un liquide incolore.

Notons que la distillation a été faite dans un bain contenant de l'huile de silicone pour atteindre facilement la température d'ébullition du pyrrole ( $T_{\text{ébullition}}=129,7^\circ\text{C}$ ). Le pyrrole obtenu doit être conservé à froid dans des tubes à essais.



**Figure II-3:** Montage utilisé pour de la distillation du pyrrole.

#### II.2.4.2. Montage et appareillage électrochimiques

Le dispositif expérimental utilisé à la fois pour l'élaboration des films polypyrrole et de l'électrode composite est représenté sur la Figure II-4.



**Figure II-4 :** Montage expérimental de synthèse du film polypyrrole et d'électrode modifiée

Le montage utilisé est composé essentiellement des éléments suivants :

- a) Un potentiostat / galvanostat.

b) Une cellule d'électrolyse en verre pyrex de 50 ml de volume, dans laquelle sont immergées trois électrodes.

✓ Potentiostat / galvanostat

Un potentiostat-galvanostat est un appareil qui permet à la fois de générer et de mesurer le courant ainsi que le potentiel.

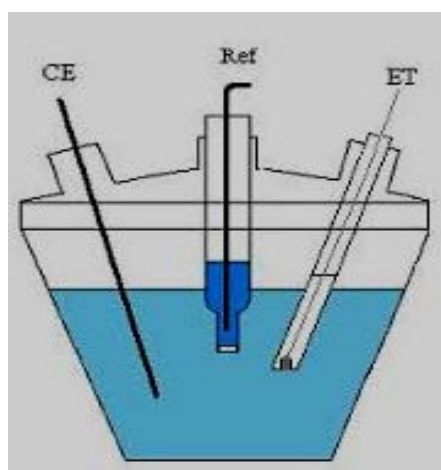
En mode potentiostatique, il s'agit d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et de mesurer le courant traversant l'électrode auxiliaire (contre électrode) (EA) et l'électrode de travail (ET).

Dans le mode galvanostatique, un courant  $I$  est imposé entre la contre électrode et l'électrode de travail, dans ce cas, le potentiel  $E$  est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

Les caractérisations électrochimiques sont effectuées à l'aide d'un potentiostat /galvanostat modèle AUTOLAB PGPSTAT 30 piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel GPES.

✓ Cellule électrochimique

Nous avons utilisé une cellule électrochimique à trois électrodes Figure II-5 (cellule d'électrolyse), elle contient une électrode de travail une électrode de référence (Réf) et une contre électrode.



**Figure II-5 :** Représentation schématique d'une cellule électrochimique à trois électrodes

### Les électrodes

**Electrode de travail :** Qui est le siège des réactions électrochimiques. Notons que pour un système à trois électrodes, cette dernière se comporte tantôt comme une cathode, tantôt comme une anode suivant le sens de variation du potentiel [4]. Le dépôt est synthétisé sur une électrode à disque tournant en carbone vitreux (CV) de forme cylindrique de surface de  $0.28 \text{ cm}^2$  Figure II-6. Avant chaque manipulation l'embout de carbone vitreux est poli légèrement avec un feutre jusqu'à l'obtention d'une surface propre lisse et brillante. Il est ensuite rincé avec de l'acétone sous ultrason afin d'éliminer toutes les impuretés indésirables, puis avec l'éthanol et en dernier avec de l'eau distillée. Après le séchage l'embout est prêt à l'utilisation.



**Figure II-6 :** Electrode de travail à disque tournant en carbone vitreux

**Electrode de référence (réf):** de potentiel constant et connu, par rapport à laquelle un potentiel est imposé à l'électrode de travail et les résultats des mesures électrochimiques sont donnés par rapport à cette électrode [4]. Dans notre cas nous avons utilisé une électrode de référence  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$  saturée en  $\text{KCl}$ . Elle est placée au près de l'électrode de travail pour mesurer son potentiel et pour minimiser la chute ohmique qui peut provoquer la résistance de l'électrolyte, le potentiel de cette électrode est  $E=0,197 \text{ V}/\text{ENH}$ .

**Contre électrode:** encore appelée électrode auxiliaire, elle permet le passage du courant vers le circuit extérieur et de quantifier le courant électrique généré par la réaction électrochimique [4].

## II. 3. Techniques de caractérisations

### II.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (**DRX**) est une technique de caractérisation non destructive, très utilisée pour identifier la structure cristalline des matériaux, qu'ils soient sous forme d'une poudre, à l'état massif, en couches minces. Elle permet également de déterminer les paramètres cristallographiques comme ceux du réseau cristallin, la taille moyenne des cristallites et les micro-contraintes.

Le principe de la DRX consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau monochromatique de rayons X sous un angle  $\theta$  puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$ . La diffraction des rayons X intervient à chaque fois que la loi de Bragg est vérifiée [5] :

$$2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II. 1})$$

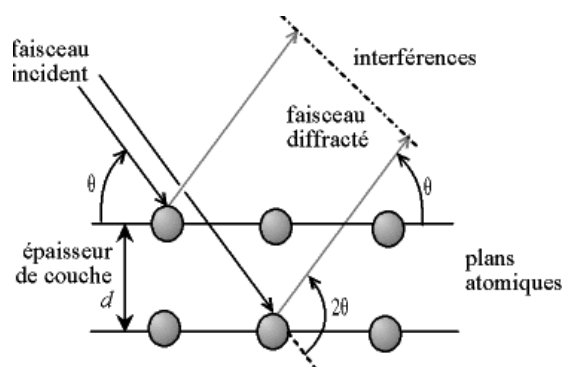
Avec :

$d_{(hkl)}$  : La distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant (Å).

$\theta$  : Angle de diffraction des rayons X (degré).

$n$  : Ordre de la diffraction (entier naturel)

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X incidents (Å).



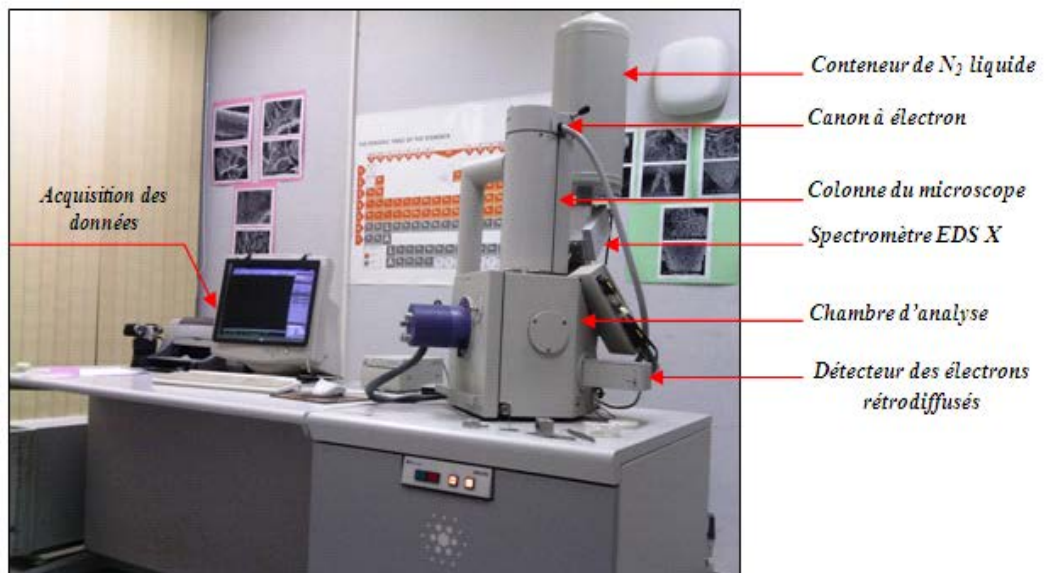
**Figure II-7:** Illustration de la loi de Bragg

### II.3.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) est une technique d'imagerie de la surface. Elle est basée sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Suite à cette interaction plusieurs émissions peuvent avoir lieu : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X. Ces émissions seront détectées et transformées sous forme d'images donnant des informations sur la topographie et la chimie de la surface analysée.

Un microscope électronique à balayage comporte essentiellement (**Fig II-8**):

- Une source d'électrons (canon à électron constitué d'un filament de tungstène)
- Une colonne maintenue sous vide secondaire
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques appelées condenseurs
- Un porte objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions
- Un système d'acquisition d'image (détecteur qui permet d'analyser le signal émis par l'échantillon)



**Figure II-8** : Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) <ESEM Philips XL30>.

Toutes les observations au MEB ont été effectuées au laboratoire LPCM de l'UMMTO sur un microscope de type Philips ESEM XL30 (Environmental Scanning Electron Microscope).

### II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) est l'une des techniques de caractérisation optique, qui est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (généralement compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ ) par le matériau étudié. Une analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau est possible via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

En pratique, un rayonnement infrarouge de fréquence voisine à la fréquence de vibration de la molécule, est envoyé sur l'échantillon à analyser. Ces radiations sont absorbées par la molécule et nous enregistrerons une diminution de l'intensité du faisceau transmis ou réfléchi en fonction de la longueur d'onde [6].

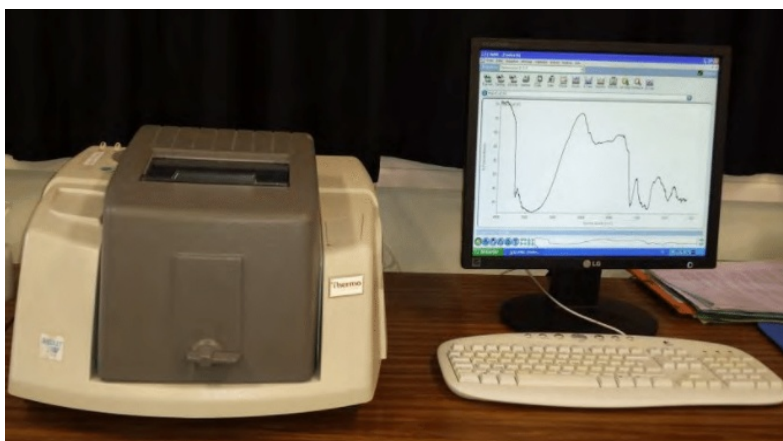


Figure II-9 : Photographie de l'appareil FTIR

### II.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive applicable aux solides et aux liquides. Elle nous permet d'étudier les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmittance, l'absorbance de la lumière et l'estimation du gap optique dans le cas des matériaux semi-conducteurs.

Le principe de base de cette technique repose sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par les atomes dans un domaine spectral allant de 200 nm à 800 nm. L'intensité enregistrée en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) est appelée un spectre d'absorption.

Dans le cas des échantillons solides (poudres) on doit faire appel à la mesure de la réflectance diffuse, les particules solides ne sont pas mises en suspension dans un liquide, mais utilisées

directement sous forme de poudre placée dans un porte-échantillon. Le spectrophotomètre est alors équipé d'une sphère intégrante, permettant de tenir compte des signaux réfléchis et diffusés.

Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk par l'expression [8] (Voir le chapitre III).

### II.3.5. Mesure de surface spécifique BET

La surface spécifique d'un corps correspond à sa surface totale par unité de masse ou de volume. La mesure de surface spécifique fait partie des caractérisations de base pour les poudres nanostructurées. Généralement, une poudre est d'autant plus réactive que sa surface spécifique est élevée.

La détermination de la surface spécifique est basée sur le principe d'adsorption de gaz à basse température, selon les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Son principe consiste à déterminer le volume de gaz adsorbé en une monocouche complète à la surface d'un échantillon, puis la surface de la monocouche à une température de 77 K (-196°C) [7].

### II.3.6. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique largement utilisée pour caractériser une électrode, un dépôt et pour étudier des mécanismes réactionnels.

Le principe de cette technique consiste à imposer à un système électrochimique un courant (I) habituellement d'une intensité constante et de mesurer en fonction du temps la différence de potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence appropriée.

Cette technique nous permet aussi de mettre en évidence les phénomènes transitoires de nucléation et de croissance cristalline lors des premiers stades de dépôt. Dans une expérience chronoampérométrique on peut agir sur le potentiel et le temps [8].

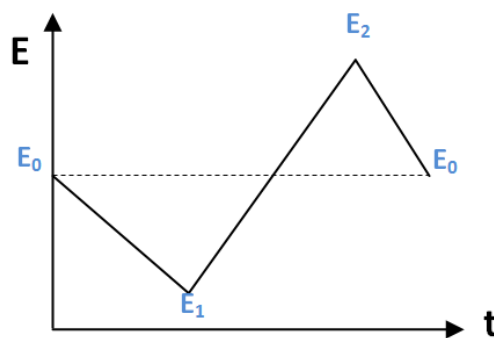
### II.3.7. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou à fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une nouvelle phase, et notamment dans le cas des dépôts. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des méthodes théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [9].

### II.3.8. Voltammétrie cyclique

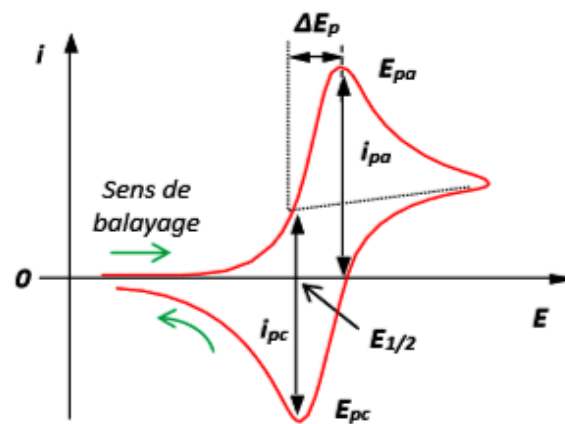
La voltammétrie cyclique (CV) à balayage linéaire est une méthode électrochimique basée sur la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué à une électrode. Elle est considérée comme la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réaction ou comme technique analytique [8].

Le principe de la technique consiste à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail entre deux limites : le potentiel initial  $E_1$  et le potentiel final  $E_2$ , par un balayage aller-retour schématisé sur la Figure II-10.



**Figure II-10:** Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique

Le voltammogramme obtenu (courbe intensité-potentiel) est caractérisé par plusieurs paramètres. Il donne un certain nombre d'informations sur le système étudié, par exemple le potentiel de demi vague  $E_{1/2}$  nous renseigne sur la nature de l'espèce électroactive, et le courant limite de diffusion sur la concentration et le nombre d'électrons échangés. Dans le cas d'un système réversible, un exemple de voltammogramme typique obtenu en CV avec les principales grandeurs caractéristiques est représenté sur la Figure II-11.



**Figure II-11** : Voltampérogramme cyclique pour un système réversible

Avec :

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : Potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{1/2}$  : Potentiel à mi-hauteur.

$i_{pa}$ ,  $i_{pc}$  : Courants de pic anodique et cathodique.

$\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

**Références bibliographiques**

- [1] R. Shenhar, V. M. Rotello, *Acc. Chem. Res.*, (2003) 36 549–561.
- [2] R. Lakhal, nouveau procédé d'élaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche, institut national polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), thèse de doctorat (2016).
- [3] C. Burda, X.Chen, R.Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1025-1102.
- [4] K. Khennous, *Élaboration d'un matériau d'électrode à base d'or /poly aniline/ bioxyde de manganèse*. Industries Pétrochimiques, université kasdi marbah ouargla (2018).
- [6] L. Truffault, *Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des uv dans les produits solaires*. Université d'orléans thèse de doctorat (2010).
- [6] A. Andrieux-Ledier, *Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques*. Université pierre et marie curie. Thèse de doctorat (2012).
- [7] A. kerour, *Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique*. Université des Frères Mentouri (Constantine 1).thèse de doctorat (2018).
- [8] L. oularbi, *Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques*. Université de cotutelle, thèse de doctorat (2018).
- [9] F. Belaid, L.Djouad, *Application électro catalytique des couches minces Cu<sub>2</sub>O vis-à-vis de l'oxydation du fructose et des ions sulfites*. Université A. Mira - Bejaia (2016).

## **Chapitre III :**

# **Résultats et discussions**

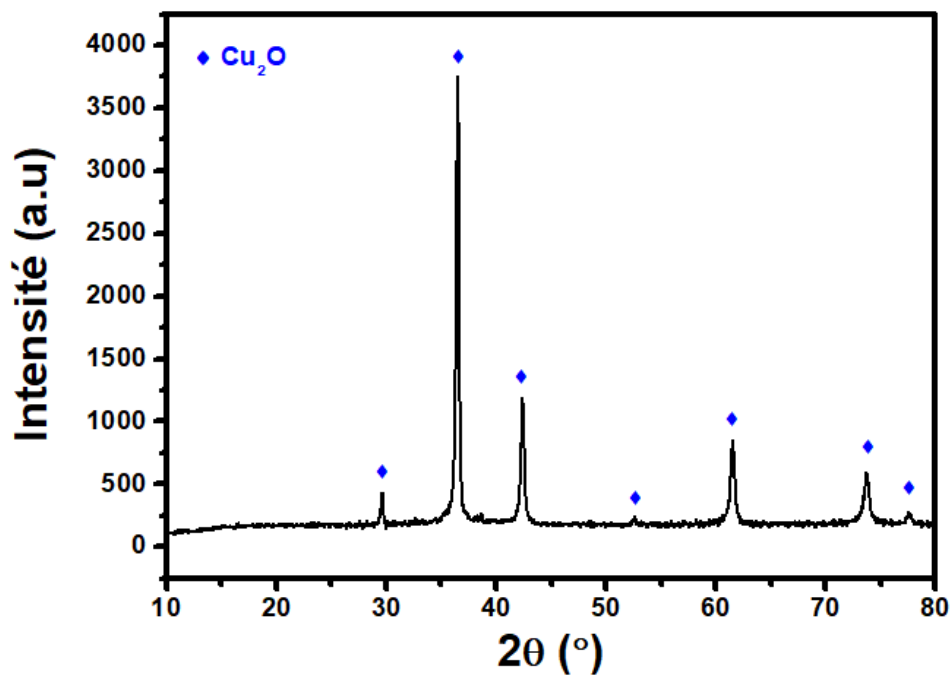
### III.1. Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous allons présenter et discuter tous les résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation (morphologique, structurale,...) de la poudre de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec différentes techniques comme première partie, la deuxième partie sera consacrée à l'électropolymérisation, à la caractérisation du film polypyrrole, de l'électrode modifiée et à l'interprétation des études électrochimiques effectuées pour ces deux derniers.

### III.2. Caractérisation des nanoparticules d'oxydes cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}$

#### III.2.1. Caractérisation structurale

Afin de vérifier la formation de la structure de l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), et la pureté de la poudre synthétisée, une analyse par DRX a été menée sur cette dernière. L'analyse a été effectuée avec un pas de  $0,02^\circ$  par seconde dans un domaine angulaire ( $2\theta$ ) compris entre 10 et 80 degrés. La Figure III-1 représente le diffractogramme obtenu.



**Figure III-1** : Diffractogramme de Rayons X de la poudre d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenu par la précipitation

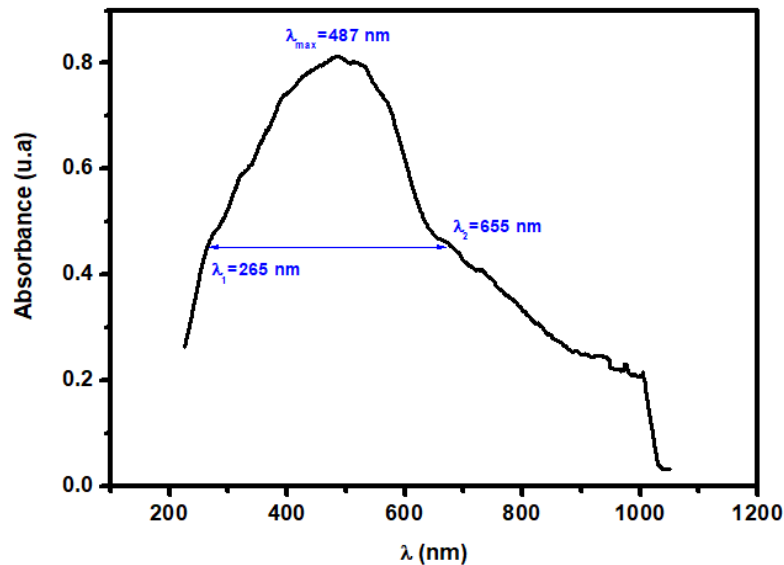
L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence d'une phase unique  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristallisant dans un système cubique avec comme groupe d'espace  $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ . Cette méthode



### III.2.3. Caractérisation optique

#### a-Analyse UV-Visible

Afin de connaître les caractéristiques optiques de la poudre synthétisée, nous avons effectué une analyse UV-Visible. Le spectre d'absorption enregistré est représenté dans la Figure III-3.



**Figure III-3 :** Spectre d'absorbance des nanoparticules d'oxyde de cuivre

Le spectre d'absorption des nanoparticules (NPs) de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , montre une large bande dans le domaine de l'UV-Visible, allant d'une longueur d'onde  $\lambda_1=265$  nm jusqu'à  $\lambda_2=655$  nm avec un maximum d'absorption observé à  $\lambda_{\text{max}}=487$  nm. Cette bande caractérise la transition électronique de type :  $n \rightarrow \sigma^*$ . Une diminution de l'absorbance a été observée à partir d'une longueur d'onde  $\lambda=735$  nm jusqu'à  $\lambda=1049$  nm (domaine infrarouge).

➤ **Calcul de l'énergie de gap :**

L'énergie de gap des NPs d'oxyde de cuivre a été évaluée à partir de l'expression de TAUC (équation 2) [1] et en exploitant les valeurs de la réflectance enregistrées au cours de l'analyse UV-Visible.

$$(\alpha h\nu)^n = \beta(h\nu - E_g) \quad (\text{III.2})$$

Le tracé  $(\alpha E)^n$  en fonction de l'énergie en électronvolt (eV) est donné par la Figure III.4, l'extrapolation de la courbe avec l'axe des abscisses correspond à la valeur de l'énergie de gap de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être déduit à partir de la formule de Kubelka-MUNK [2] :

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{III. 3})$$

Avec :

$$R = \frac{\% \text{ réflectance}}{100} \quad (\text{III. 4})$$

L'énergie du photon incident est calculée par :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (\text{III.5})$$

Avec :

E : L'énergie de photon incident (eV).

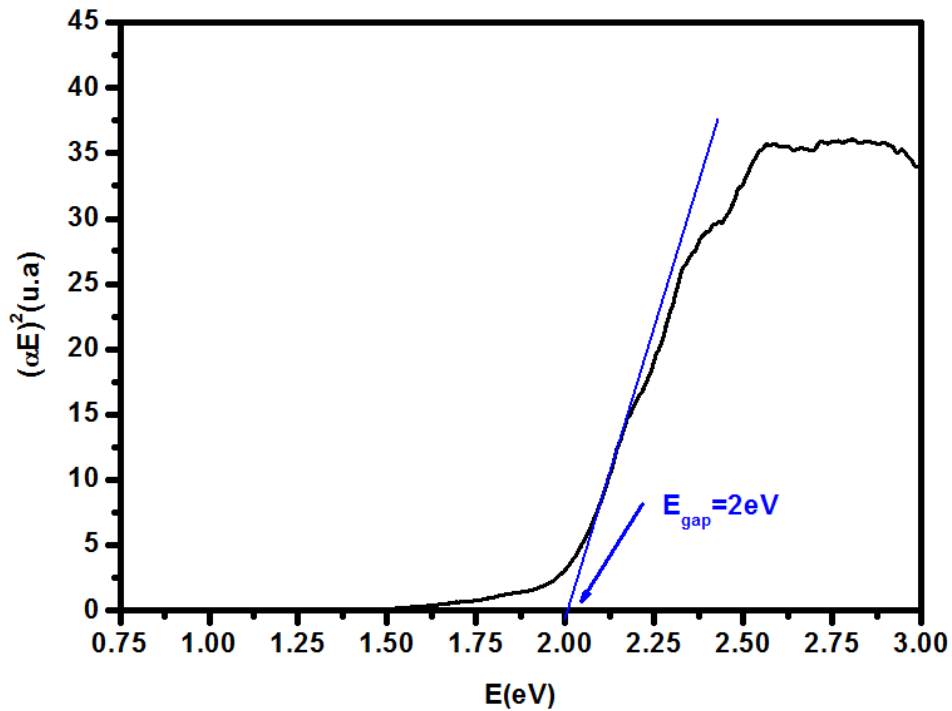
$\nu$  : Fréquence d'onde (Htz).

c: constante de célérité de la lumière ( $c = 2.99 \times 10^8 \text{ m/s}$ )

h : Constante de planck ( $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$ ).

$\lambda$ : Longueur d'onde (nm).

$n = 2$  Pour une transition directe.



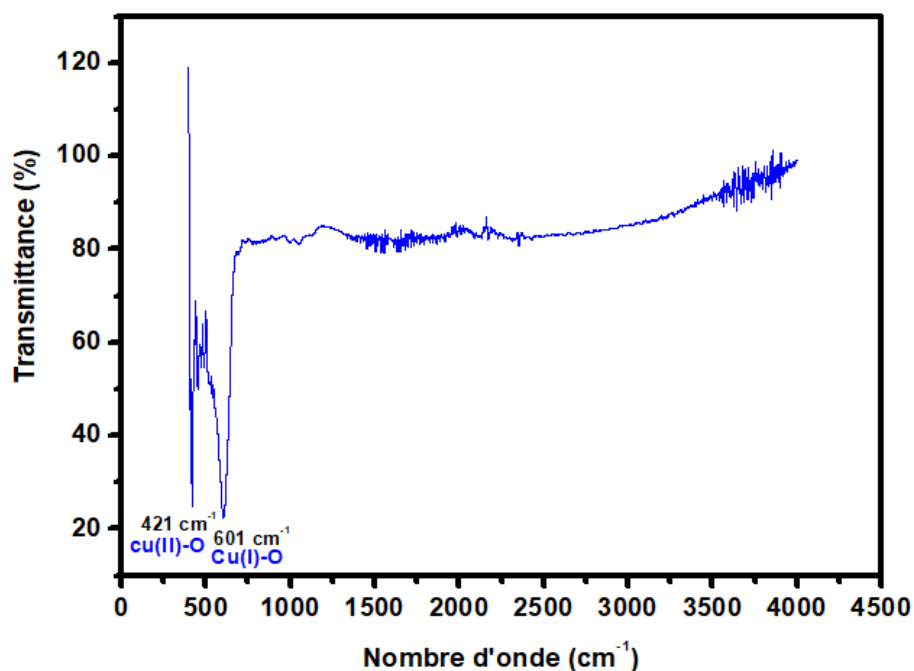
**Figure III-4 :** Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $E$  (eV)

La valeur de l'énergie de gap ( $E_{\text{gap}}$ ) est égale à 2 eV. La valeur trouvée est en bon accord à celle de littérature [3].

### b-Analyse Infrarouge

L'analyse infrarouge (IR) permet d'identifier les liaisons chimiques d'un composé organique ou inorganique. L'interaction d'un rayonnement électromagnétique infrarouge avec la poudre  $\text{Cu}_2\text{O}$  donne un spectre IR avec des bandes bien définies.

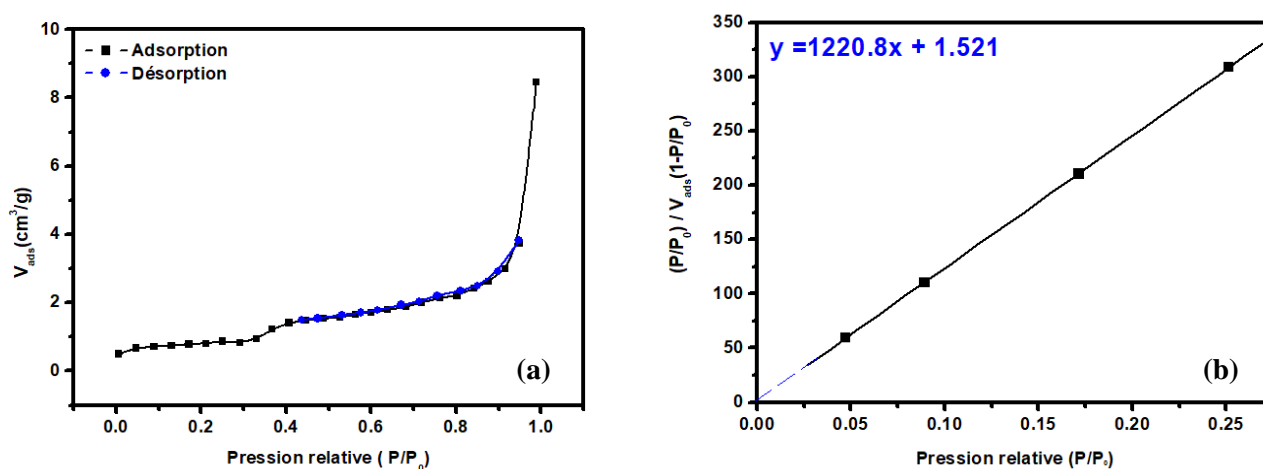
La Figure. III-5, montre la présence d'une bande un peu large localisée à la position  $601\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison Cu (I)-O de l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Une autre bande fine à la position  $421\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à la liaison Cu(II)-O de l'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$ .



**Figure III-5:** Spectre infrarouge des nanoparticules d'oxyde de cuivre en fonction de nombre d'onde

### III.2.4. Analyse BET

L'analyse BET a été effectuée dans le but de déterminer le type d'isotherme d'adsorption et la surface spécifique de la poudre  $\text{Cu}_2\text{O}$  ainsi que la distribution de la taille des pores.



**Figure III-6 :** (a) représente l'isotherme d'adsorption-désorption de NPs d'oxyde du cuivre et (b) le plan BET correspondant.

Le type d'isotherme a été déterminé en comparant l'isotherme d'adsorption de l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenu expérimentalement (Figure III-6-(a)) aux isothermes d'adsorption données par la littérature (type I, II, III,...). L'isotherme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  synthétisé est de type V, c'est une adsorption physique (physisorption). L'application de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) nous permet de déduire les paramètres de l'équation de BET comme le volume adsorbé en monocouche ( $V_m$ ), la constante de l'équation de BET et donc calculer la valeur de la surface spécifique.

L'équation de BET linéaire est :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{C-1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m \times C} \quad (\text{III. 6})$$

Les valeurs  $C$  et  $V_m$  sont déterminées respectivement à partir de la pente de l'ordonné à l'origine du graphe  $\frac{P}{P_0} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ .

Une fois que nous avons calculé le volume adsorbé en monocouche  $V_m$ , la surface spécifique de l'échantillon  $\text{Cu}_2\text{O}$  est obtenue par l'équation suivante :  $S = n \times S_m$ .

$$S = \frac{N_A \times V_m}{V_M} \times S_m \quad (\text{III. 7})$$

Avec :

$S$  : Surface totale (spécifique) de l'échantillon ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

$n$  : Nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche.

$N_A$  : Nombre d'Avogadro ( $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

$V_m$  : Le volume adsorbé en monocouche.

$V_M$  : Volume molaire dans les conditions normales de température et de pression ( $V_M = 22,414 \text{ l/mol}$ ).

$S_m$  : Surface d'une molécule de gaz (pour le diazote ( $\text{N}_2$ )  $S_m = 16.2 \text{ \AA}$ ).

La valeur de la surface spécifique de l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  est égale à  $2.849 \text{ m}^2/\text{g}$ . La distribution de la taille des pores a été déterminée par le calcul de BJH (Barrett, Joyner et Halenda). D'après le rapport de BJH le rayon des pores est égal à  $29.680 \text{ \AA}$ , ce qui signifie que les pores sont misoporeux.

Dans les paragraphes suivants, nous nous intéresserons à la synthèse CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O. Ces films sont ensuite caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et voltampérométrie cyclique.

### III.3. Synthèse des électrodes CV/Ppy et composite CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O

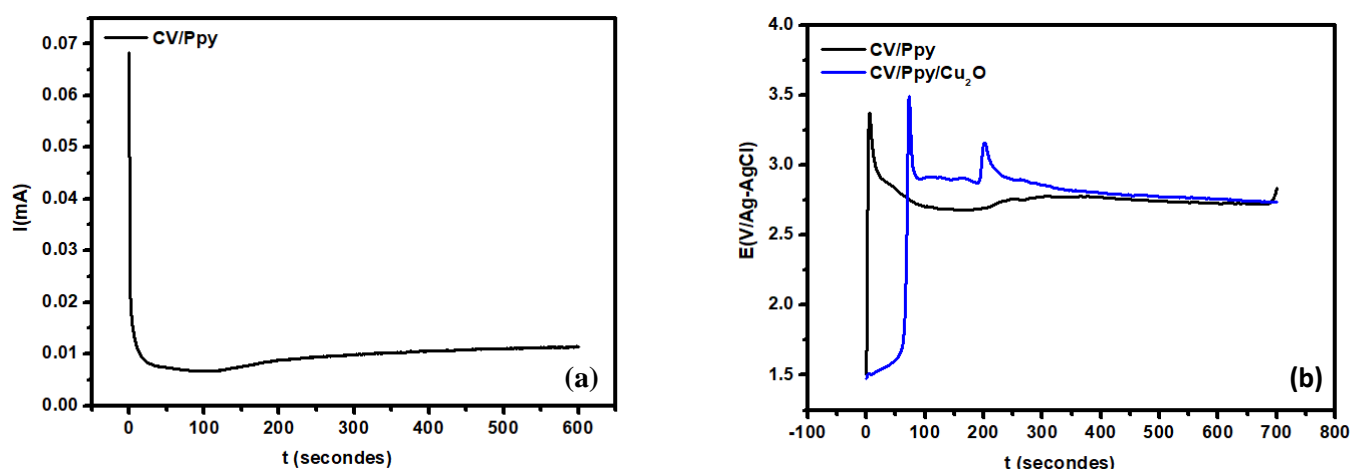
La synthèse des films Ppy et du composite PPy/NPs de Cu<sub>2</sub>O est réalisée dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes sur un embout d'une électrode à disque tournant (EDT) en carbone vitreux de surface de 0.28 cm<sup>2</sup>. La vitesse de rotation de l'électrode tournante est fixée à 500 trs.min<sup>-1</sup>, cela permet d'éviter la formation de bulles d'air à la surface de l'électrode et l'obtention des dépôts homogènes.

L'électropolymérisation du pyrrole est réalisée en deux modes : Galvanostatique et Potentiostatique (Voir le Tableau III-1). La synthèse est effectuée dans une solution contenant 0.1 M de monomère pyrrole et 0.15M de KCl en absence et en présence de 1g/l des nanoparticules d'oxyde de cuivre (I) en suspension dans la solution. Les conditions de synthèse des deux films CV/Ppy et de composite CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O sont mentionnées dans le Tableau III-1.

**Tableau III-1:** Conditions d'élaboration du polypyrrole et de composite sur la surface de l'électrode tournante en carbone vitreux

Structures		Conditions			
		Méthodes	Potentiel(V)	Courant (mA)	Durée (sec)
<b>Film polypyrrole</b>	CV/Ppy	Chronoampérométrie	0.65	/	600
		Chronopotentiométrie	/	1	700
<b>Electrode composite</b>	CV/Ppy/Cu <sub>2</sub> O	Chronopotentiométrie	/	1	700

La chronopotentiométrie et la chronoampérométrie obtenues ont été représentées ci-dessous :



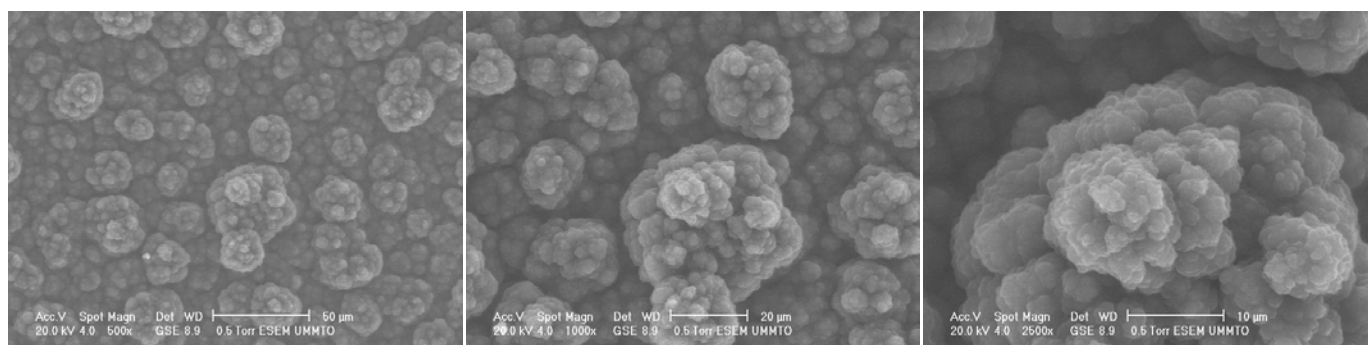
**Figure III-7 :** (a) chronoampérométrie du film Ppy (b) chronopotentiométries de film Ppy et de composite élaborés par électropolymérisation du pyrrole sur l'embout CV sans et en présence de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Nous remarquons que ces courbes ont une allure semblable à celle rapportée dans la littérature pour des courbes qui traitent de l'électrodépôt du polypyrrole sur un métal noble [4,5].

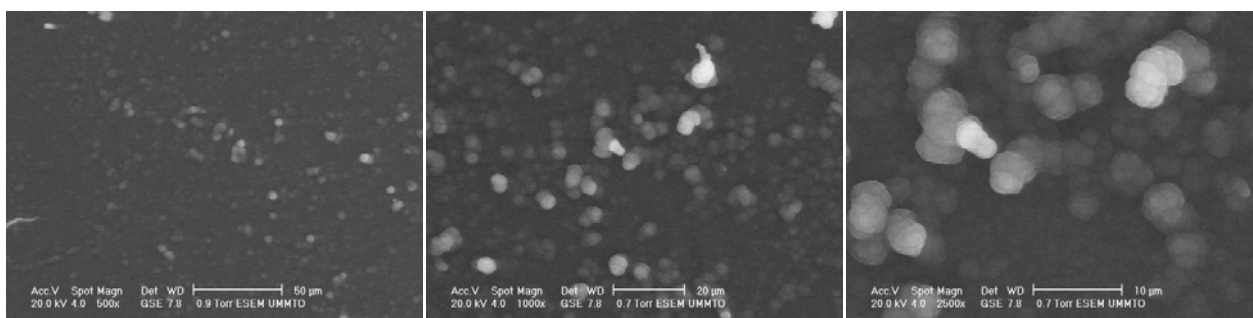
### III.3.1. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

#### III.3.1.1. Caractérisation des films CV/Ppy

La morphologie des films polypyrrole synthétisés a été analysée par un microscope électronique à balayage. Les images MEB obtenues ont été représentées dans la Figure III-8 et la Figure III-9.



**Figure III-8 :** Images MEB de film CV/PPy déposé en mode galvanostatique



**Figure III-9** Images MEB de film CV/PPy déposé en mode potentiostatique

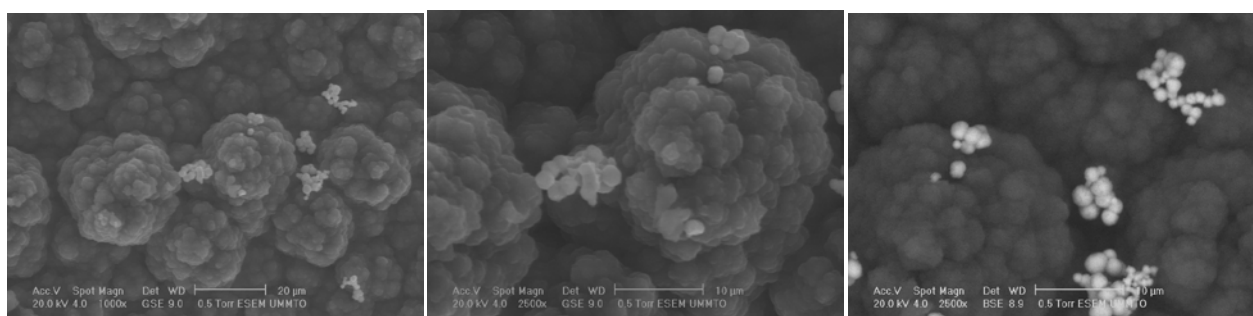
Une morphologie sous forme de choux-fleurs a été observée pour le film polypyrrole élaboré par la méthode chronopotentiométrie (Figure III-8). Le dépôt synthétisé sur l'embout était un peu épais et globulaire. En revanche, le dépôt élaboré en mode potentiostatique était homogène et mince. La micrographie de ce dernier (Figure III-9) montre des petits choux-fleurs en voie de croissance (début de formation).

Dans notre cas la différence observée entre les deux films de polypyrrole CV/Ppy (morphologie, épaisseur) est due à la variation des deux méthodes de synthèse électrochimiques chronoampérométrie et chronopotentiométrie.

Dans ce qui suit, nous allons continuer élaboration des électrodes (film) avec la méthode chronopotentiométrie dans les mêmes conditions citées précédemment.

### III.3.1.2. Caractérisation du composite CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O

La morphologie du composite (CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O) après incorporation des nanopoudres d'oxyde cuivreux dans le film polypyrrole a été aussi analysée par la microscopie électronique à balayage (Figure III-10).



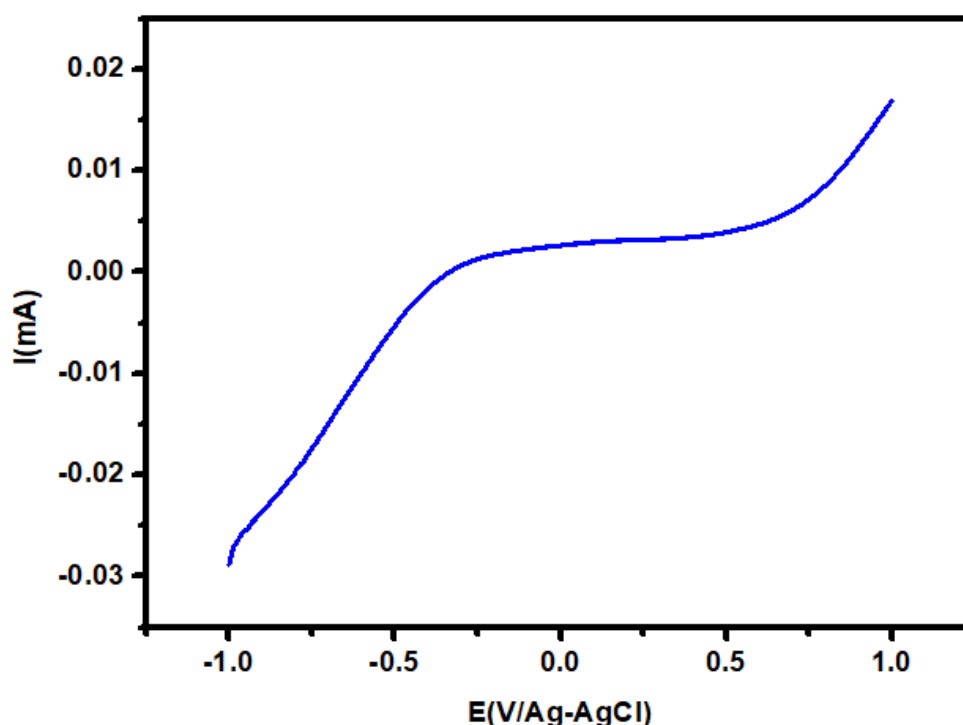
**Figure III-10** : Images MEB du film composite polypyrrole/oxydes synthétisé par chronopotentiométrie par électropolymérisation de pyrrole (0.1M) dans KCl.

Les images MEB confirment bien l'incorporation des particules d'oxyde du cuivre (I) dans la matrice de polypyrrole (particules blanches sphériques).

### III.4. Caractérisation des films par Voltamétrie Cyclique

#### III.4.1. Domaine d'électro-activité de KCl

Afin de définir le domaine d'électroactivité du milieu électrolytique (KCl + H<sub>2</sub>O), nous avons effectué un balayage en potentiel de -1 jusqu'à 1V/Ag/AgCl par voltammétrie linéaire avec une vitesse de balayage de 50 mV/s, sur une électrode tournante en carbone vitreux (CV). La réponse courant en fonction de potentiel est représentée dans la Figure III-11.



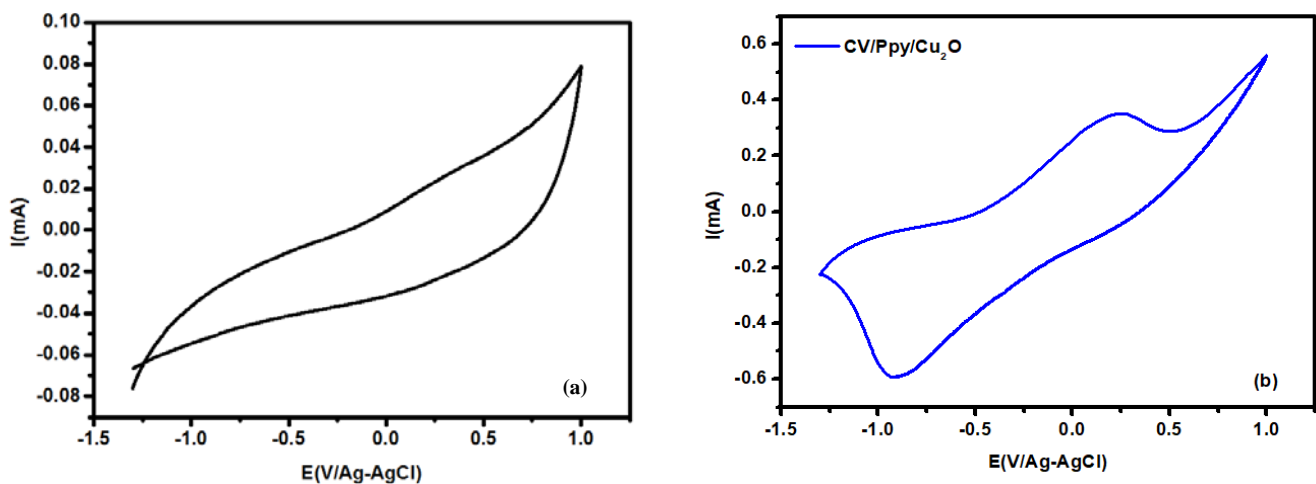
**Figure III-11:** Domaine d'électroactivité de KCl (0.15M),  $V_b=50$  mV/s

Le domaine d'électroactivité du milieu électrolytique étudié est compris entre -0.29 à 0.45 V/Ag-AgCl (Figure III-11). Il est préférable d'étudier les réactions d'oxydoréduction (rédox) dans ce domaine, car le processus rédox des deux constituants de ce milieu n'intervient pas. Au delà de ces deux valeurs (-0.29 et 0.45 V/Ag-AgCl), des nouveaux pics d'oxydation et de réduction vont apparaître, par conséquent, il est difficile de différencier entre les pics du système étudié et du milieu électrolytique.

### III.4.2. Etude électrochimique de comportement du film CV/Ppy et du composite CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O

La réponse électrochimique (électroactivité) des films est analysée par voltampérométrie cyclique (CV) en milieu aqueux contenant KCl à 0.15 mol.L<sup>-1</sup> en absence de monomère. Notons que cette étude est réalisée uniquement sur les films élaborés en mode galvanostatique.

Un balayage aller-retour a été effectué dans la gamme des potentiels allant de -1.3 jusqu'à +1.3 V/Ag-AgCl avec une vitesse du balayage égale à ( $v_b=30$  mV/s). Les voltampérogrammes cycliques enregistrés sont représentés dans la Figure (III-12).



**Figure III-12** : Voltammogrammes cycliques : (a) de polypyrrole, (b) de film composite étudié dans KCl,  $v_b=30$  mV/s

Les voltampérogrammes obtenus pour les différents films permettent de mettre en exergue une propriété très intéressante, à savoir le phénomène de dopage/dédopage de ce polymère conducteur, autrement dit sa capacité à passer de l'état réduit à l'état oxydé et vice-versa pendant un cycle de voltampérométrie. En effet, les voltampérogrammes montrent la présence de vagues d'oxydation et de réduction résultant respectivement des processus de dopage et de dédopage du polypyrrole. Ce résultat est en accord aux travaux antérieurs [6,7]. Ce processus s'accompagne par un échange d'ions avec le milieu électrolytique, c'est-à-dire l'insertion ou l'expulsion d'anions ou de cations, afin d'assurer l'électroneutralité du polymère.

Les intensités des pics anodiques et cathodiques sont largement plus intenses pour le film de l'électrode contenant l'oxyde (Figure III-12 (b)), La réaction d'oxydation et de réduction produite sur l'électrode est le résultat de processus de l'insertion et de l'expulsion de l'anion

dopant à travers la matrice de polymère. La forme de la courbe montre bien que l'incorporation des particules d'oxyde a modifiée le processus de transfert de charge à travers la matrice de polymère conducteur.

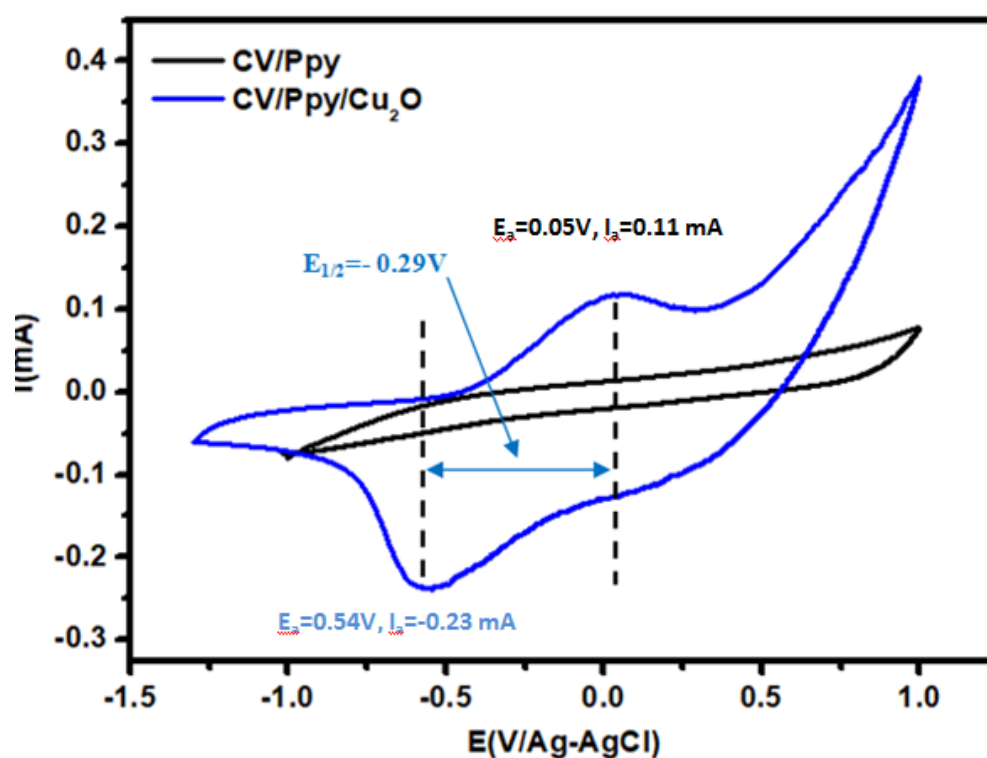
### III.4.3. Influence des particules d'oxydes sur le transfert de charge dans les électrodes composites

Afin de mettre en évidence l'influence des particules d'oxyde sur le transfert de charges dans les films de polypyrrole, une étude par voltamétrie cyclique est aussi effectuée sur le film de polypyrrole électrodéposé sans l'incorporation d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

La Figure III-13 montre la superposition des voltammogrammes cyclique des films CV/Ppy et du composite CV/Ppy/ $\text{Cu}_2\text{O}$ .

En comparant ces deux voltammogrammes cycliques, on remarque une grande différence d'intensité des pics d'oxydation et des pics de réduction. Ils sont largement plus intenses en présence des nanoparticules d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $|I_a|(\text{CV/Ppy/Cu}_2\text{O}) > |I_a|(\text{CV/Ppy})$ . H. Nguyen Cong et al [14] ont attribué cet accroissement à une augmentation de la porosité de la matrice en présence des particules d'oxyde.

Lors de balayage en direction anodique  $|E_{pa}|(\text{CV/Ppy/Cu}_2\text{O}) < |E_{pa}|(\text{CV/Ppy})$ , on constate que la cinétique de processus de l'insertion de l'ion  $\text{Cl}^-$  est plus rapide à travers le film contenant l'oxyde. Lors de balayage retour, en direction cathodique  $|E_{pc}|(\text{CV/Ppy/Cu}_2\text{O}) < |E_{pc}|(\text{CV/Ppy})$ , ce qui indique que l'expulsion de  $\text{Cl}^-$  de film polypyrrole seul est plus rapide. Autrement dit, la diffusion des ions  $\text{Cl}^-$  à travers la matrice de polymère est plus favorisée dans le cas de polymère contenant l'oxyde [8].



**Figure III-13 :** Voltammogrammes cycliques de film polypyrrole dans KCl 0.15 mol/L, à  $V_b = 10$  mV/s. Bleue ; Ppy/Cu<sub>2</sub>O et noir Ppy seul.

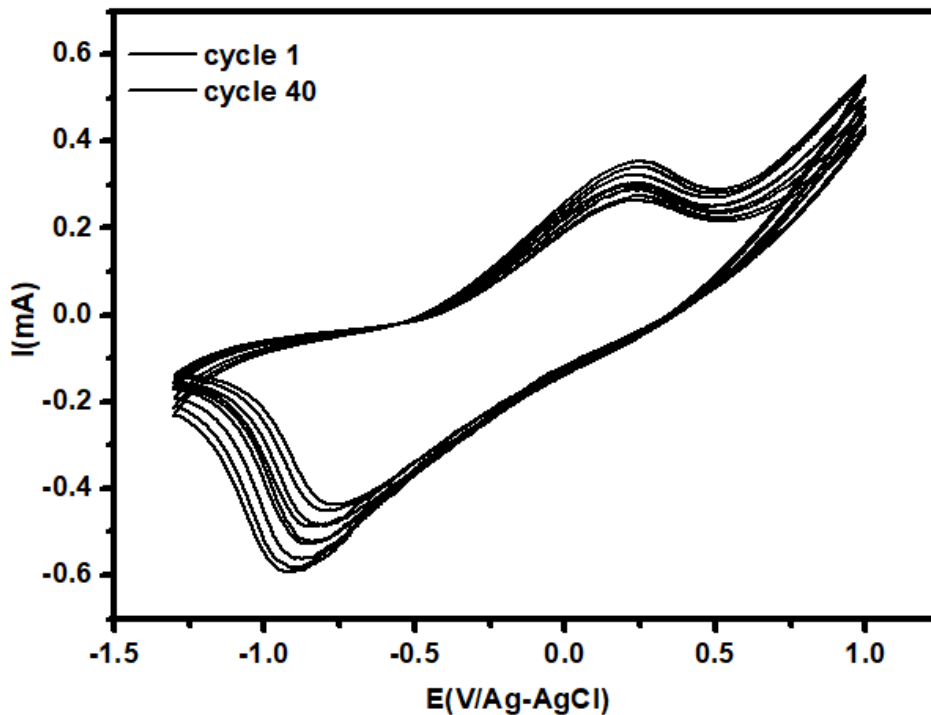
Les caractéristiques de voltammogramme CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O enregistrés pour une vitesse de balayage de 10 mV/s sont regroupées dans le Tableau III-2.

**Tableau III-2 :** Paramètres mesurés à partir du voltammogramme de la figure III-13. Il s'agit du film composite CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O.

Caractéristiques électrochimiques	Film composite CV/Ppy/Cu <sub>2</sub> O
$E_a$	0.05 V
$ I_a $	0.11 mA
$E_c$	-0.54 V
$ I_c $	0.23 mA
$E_{1/2}$	- 0.29 V
$\Delta E$ (ddp)	0.59 V

### III.4.4. Etude de la stabilité électrochimique

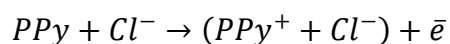
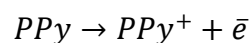
Pour étudier la stabilité du composite CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O, nous avons réalisé des multi-cycles avec une vitesse de balayage à 30 mV/s. Les voltammogrammes obtenus sont donnés par la Figure III-14.



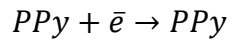
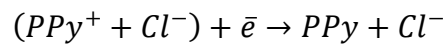
**Figure III-14:** Voltammogrammes cycliques du film polypyrrole/oxyde dans KCl.

Nous remarquons que les intensités de courant enregistrées sont quasiment constantes pendant les différents cycles, ce qui traduit une stabilité remarquable de films de polypyrrole en présence d'oxyde Cu<sub>2</sub>O. Un tel comportement est couramment rapporté pour le PPy seul. Autrement dit, la présence des nanoparticules d'oxyde cuivreux ne perturbent pas la stabilité du film PPy. Les valeurs correspondantes aux courants anodiques  $I_{p_a}$  et cathodiques  $I_{p_c}$  sont conservées même après 40 cycles. Cette stabilité, reflète le fait que la réaction d'oxydo-réduction du PPy est accompagnée par l'insertion et l'expulsion des ions dopants Cl<sup>-</sup> [9]. Les processus d'oxydation et de réduction peuvent être donnés par les réactions suivantes :

*Processus d'oxydation :*

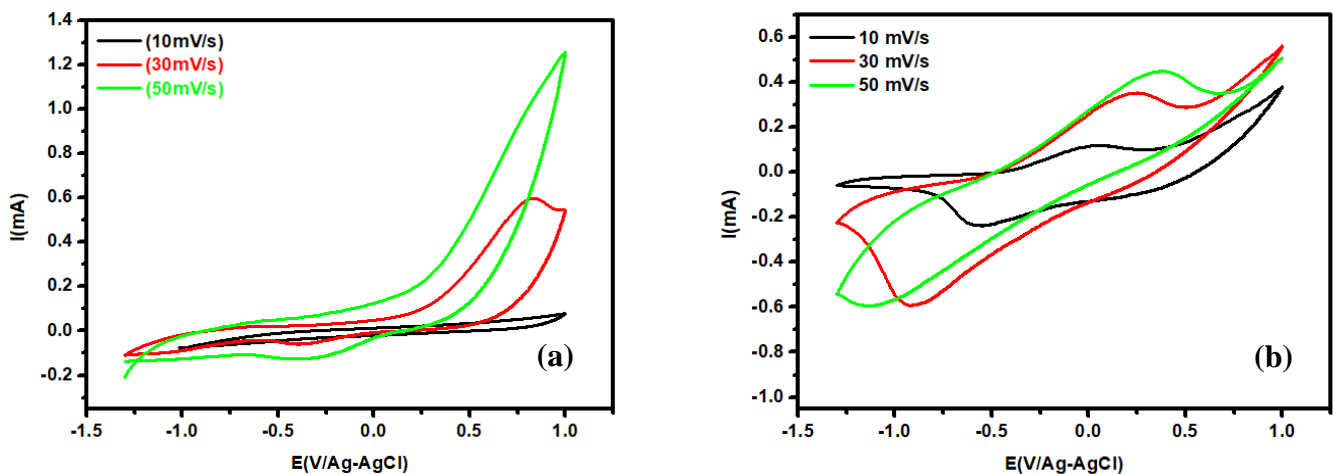


**Processus de réduction :**



### III.4.5. Influence de la vitesse de balayage

Afin d'étudier l'effet de la vitesse de balayage sur le transfert de charges à travers le film de polypyrrole et l'électrode modifiée de structure CV/PPy/Cu<sub>2</sub>O, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage 10, 30 et 50 mV/s. Les voltammogrammes cycliques obtenus sont illustrés par la Figure III-15.



**Figure III-15:** Voltampérommes cycliques dans KCl (0.15 mol/l) à différentes vitesses de balayage (a) film CV/PPy et (b) film composite

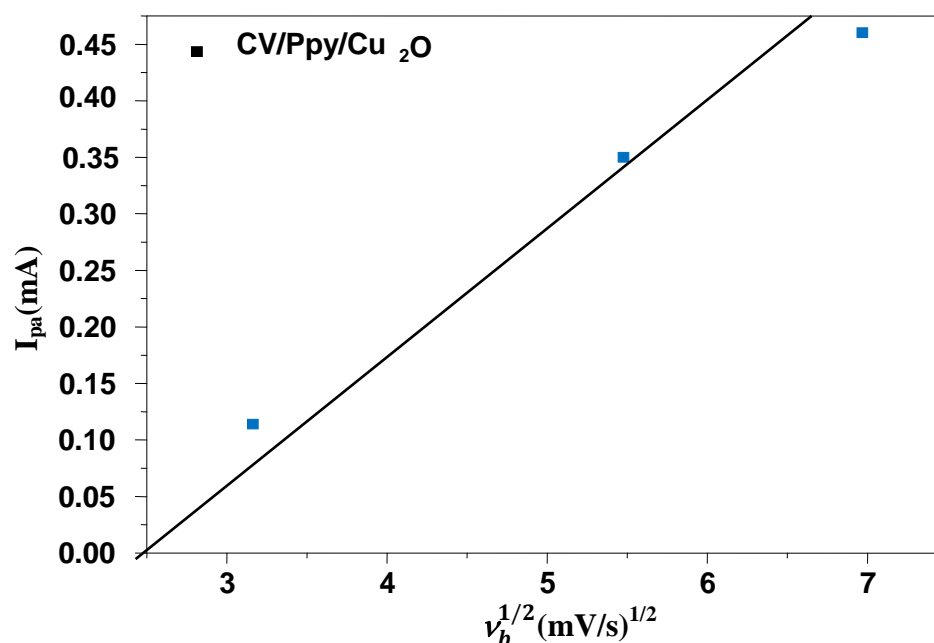
Les Figures montrent que l'intensité du courant des pics anodique et cathodique augmente lorsque la vitesse de balayage augmente. Le potentiel de pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs électropositives, tandis que le pic de réduction se déplace légèrement vers des valeurs électronégatives. Autrement dit l'augmentation de la vitesse de balayage accélère le processus de charge et de décharge à travers la matrice de polymère.

#### ➤ **Processus de transport à travers le film d'électrode :**

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

L'intensité du courant des pics anodique et cathodique augmente lorsque la vitesse de balayage ou l'épaisseur du film augmentent. Sur la figure suivante, nous avons porté la variation du courant du pic anodique  $I_{pa}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage :  $I_{pa} = f(v_b^{1/2})$ .

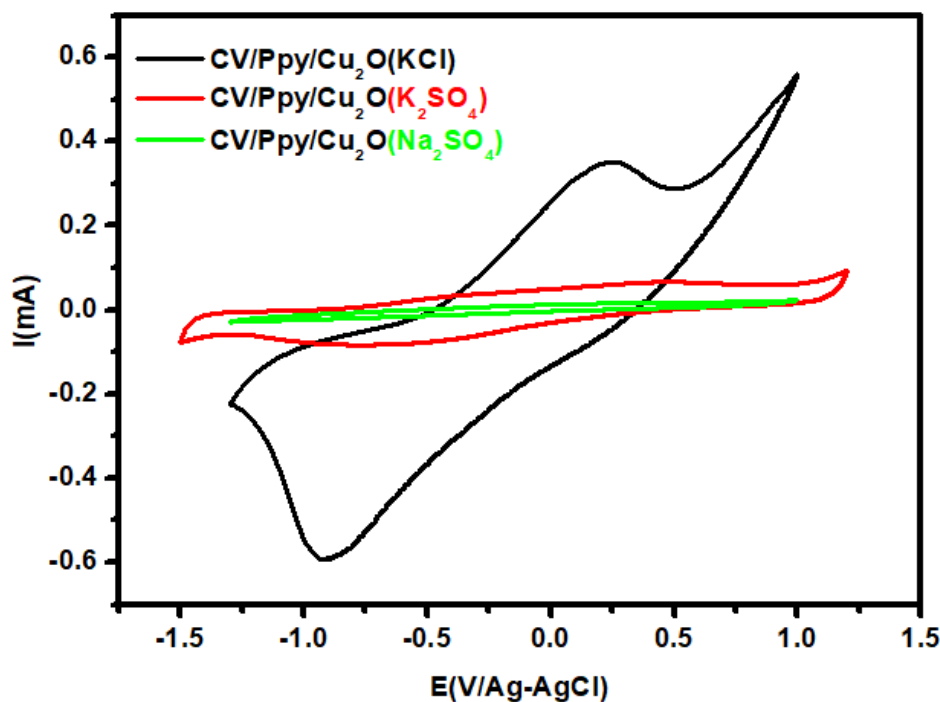
Comme illustré dans la Figure III.15-a ; le tracé  $I_p = f(v_b)^{1/2}$  est une droite passant par l'origine, on peut conclure que la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.



**Figure III-15 (a) :** Courbes de variation du courant du pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

#### III.4.6. Effet de l'électrolyte sur le film composite CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O

L'effet de l'électrolyte sur le comportement électrochimique des films composites a été étudié, pour cela trois milieux électrolytiques différents ont été choisis à savoir KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La concentration des électrolytes est fixée à 0.15 M. Les trois voltammogrammes sont représentés par la Figure III-16.



**Figure III-16.** Voltammogrammes cycliques du film CV/Ppy/Cu<sub>2</sub>O enregistés dans trois milieux électrolytiques différents.

Les résultats obtenus montrent que les électrolytes utilisés comme agents dopants affectent l'allure des voltammogrammes et donc les propriétés des films élaborés.

### III.5. Etude de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique l'éthylène glycol par l'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O.

Un catalyseur est une substance solide qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction, dans la photo-catalyse le catalyseur est appelé photo-catalyseur.

Dans notre cas, le catalyseur utilisé est l'électrode composite Ppy/Cu<sub>2</sub>O et la molécule à dégrader est l'éthylène glycol.

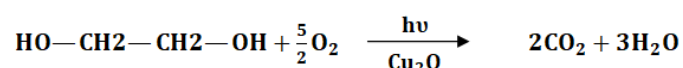
#### III.5.1.Éthylène glycol

L'EG de formule semi-développée HO—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—OH et de formule brute C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, ça masse moléculaire est 62.07 g/mol, c'est un alcool aliphatique caractérisé par deux groupes fonctionnels hydroxyles liés à des sous unités méthyles d'une chaîne aliphatique, c'est un liquide clair, incolore et inodore. Il est très soluble dans l'eau et miscible dans l'alcool et

l'acétone. L'EG est un polluant organique, il se trouve généralement dans des eaux usées à des concentrations qui dépassent les normes.

➤ **La réaction photocatalytique de décomposition de l'EG**

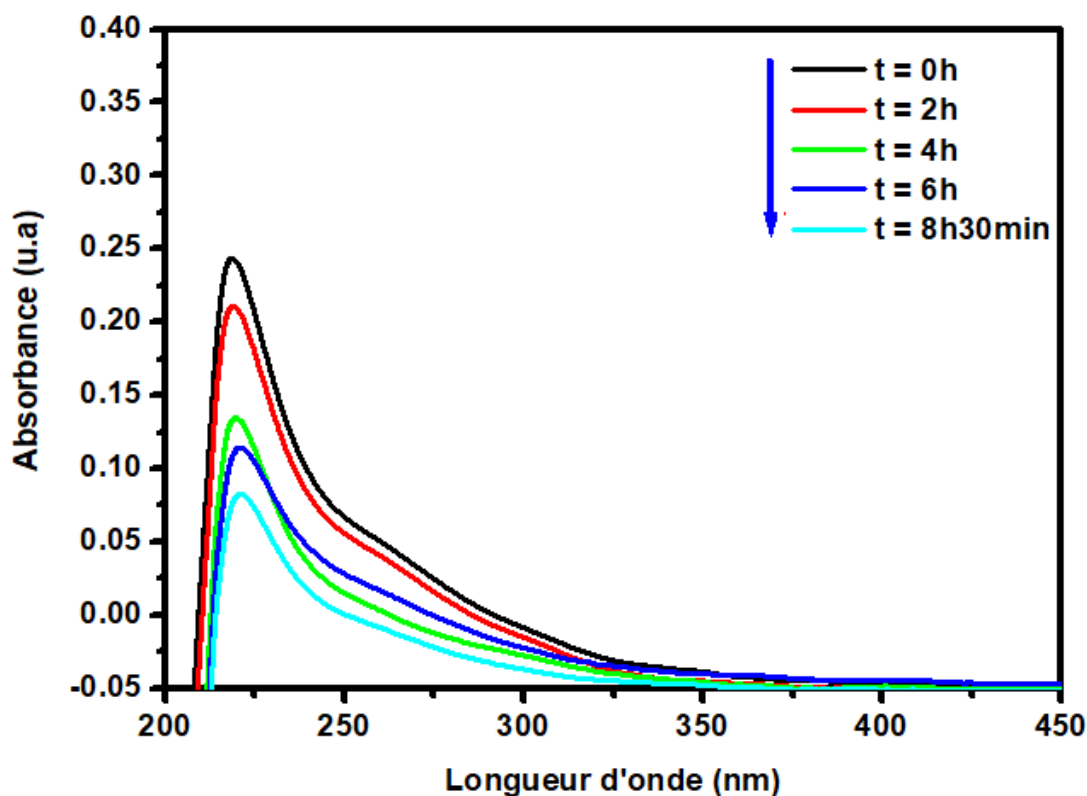
Les produits de décomposition des alcools aliphatiques simples sont le dioxyde de carbone et l'eau [10]. Le bilan global de la réaction est indiqué ci-dessous:



### III.5.2. Dégradation photocatalytique de l'EG

L'évolution des spectres d'absorption des échantillons pris au cours de temps est représentée par la Figure III-17.

Les spectres UV-Vis de décomposition du l'éthylène glycol obtenus à différents intervalles de temps présentent une longueur d'onde d'absorption maximale à 225 nm. Les intensités d'absorption diminuent progressivement avec le temps en présence de catalyseur. L'activité photocatalytique des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été évaluée par la dégradation de la molécule organique éthylène glycol (0.1 M) dissoute dans une solution aqueuse de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0.15 M), dont une plaque de carbone vitreux d'une surface de  $1\text{cm}^2$  sur laquelle a été déposée le film de polypyrrole et les nanoparticules d'oxydes cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ , cette dernière est immergée dans la cellule électrochimique, soumise à un rayonnement UV. Après chaque deux heures un échantillon de la solution a été prélevé afin de lui effectué une analyse UV-Visible. L'étude a été réalisée pour une durée de huit heures et trente minutes.

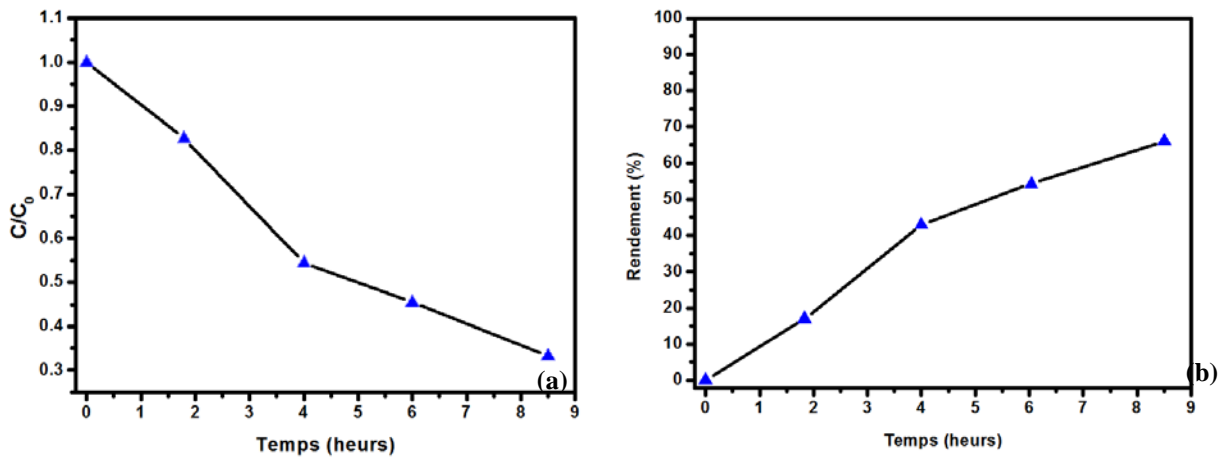


**Figure III-17:** Spectres d'absorption d'éthylène glycol enregistrés au cours de temps.

Les résultats obtenus montrent une diminution de l'intensité du pic d'absorption à 225 nm avec le temps d'irradiation. Cette diminution correspond à la diminution de la concentration de polluant en solution. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux effectués sur la photodégradation des alcools aliphatiques par l'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et le polypyrrole [11,12].

La réactivité photocatalytique du système est quantifiée par le rapport entre la concentration résiduelle et la concentration initiale de l'EG, notée ( $C/C_0$ ) est illustrée dans la figure III-18.

Notons qu'après huit heures et demie d'irradiation le pourcentage de photodégradation de l'EG est de 65 % (Figure III-18).



**Figure III-18** : (a) Variation du rapport ( $C/C_0$ ) en fonction du temps d'irradiation, (b) Rendement de dégradation du EG sous irradiation UV en fonction du temps

La Figure III-18(a) montre que le rapport  $C/C_0$  dépend du temps d'irradiation. On constate que le film composite CV/Ppy/ $\text{Cu}_2\text{O}$  présente une activité photocatalytique considérable. Comparativement aux travaux effectués sur le polluant [13]. Ce qui constitue une voie efficace pour renforcer la photoactivité des nanoparticules d'oxyde de cuivre (I).

La Figure III-18(b) illustre le taux de dégradation de l'éthylène glycol (EG) en fonction de temps d'irradiation. La dégradation est rapide au début du processus puis se ralentit au bout de 6h d'irradiation, pour atteindre 65% de dégradation au bout de 8 heures et 30min.

## Références bibliographiques

- [1] J.Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductor, Plenum Press, New York, 1974, 179.
- [2] Kubelka, P. and Munk, F. Z. (1931). Tech. Phys. 12, 593.
- [3] S. Nandy, A. Banerjee, E. Fortunato, R. Martins. Rev. Adv. Sci. Eng. 2 (4), 273-304 (2013)
- [4] Chabha BEN MOUHOUB. Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de Polypyrrole et de nanoparticules d'Oxyde de Cérium (PPy/CeO<sub>2</sub>) Application à la protection du Fer contre la corrosion. Thèse Doctorat 2015.
- [5] C. Belkessam, M. Mechouet, N.Idiri, J.Ghilane, N.E. Djelali. Materials Research Express,
- [6] K. Nam Kim, Michael R. Hoffmann, Korean J. Chem. Eng., 25(1) (2008) 89-94.
- [7] X. Yuan, D. Floresyona, A. P-Henri, Bui T-Tuan, S. Remita, S. Ghosh, F. Brisset, F. Goubard, H. Remita, B: Environmental 242 (2018) 284-292.
- [8] N.IDIRI, Elaboration d'électrodes modifiées à base des nanoparticules Ni<sub>0,3</sub>Co<sub>2,7</sub>O<sub>4</sub> dans une matrice de polypyrrole, université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Mémoire de Magister (2011).
- [9] BELAZ Lamria. Synthèse, caractérisation et étude de l'adsorption des cations métalliques Co<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> par le polypyrrole chimique et l'application d'électrodes modifiées en électrocatalyse. Doctorat. Université Ferhat Abbas –Setif-1. 2015
- [10] K. Nam Kim, Michael R. Hoffmann, Korean J. Chem. Eng., 25(1) (2008) 89-94.
- [11] X. Yuan, D. Floresyona, A. P-Henri, Bui T-Tuan, S. Remita, S. Ghosh, F. Brisset, F. Goubard, H. Remita, B: Environmental 242 (2018) 284-292.
- [12] M. Faheem, X. Jiang, L. Wang, J. Shen, The Royal Society of Chemistry, 8 (2018) 5740-5748.
- [13] A. Ardila-Arias, E. Berrío-Mesa, E. Arriola-Villaseñor, W. Álvarez-Gómez J. Hernández-Maldonado, T. Zepeda-Partida, L. Ortiz-Frade, R. Barrera-Zapata. Rev. Ing. UNIV. M Medellín vol.18 no.35 Medellín July/Dec (2019).
- [14] H. Nguyen-Cong V. de la Garza Guadarrama, J.L. Gautier, P. Chartier, Electrochim. Acta 48 (2003) 2389-2395

L'objectif principal de ce mémoire de Master était l'élaboration d'une électrode composite à base d'une matrice de polypyrrole dans laquelle sont piégées des nanoparticules d'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Pour répondre à cet objectif deux stratégies ont été suivies.

Dans une première étape, nous avons commencé par l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules d'oxyde de cuivre par précipitation chimique.

La poudre obtenue a été analysée par différentes techniques de caractérisation à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge, la spectrophotométrie UV-Visible et la BET.

Les résultats obtenus ont montré une poudre de forme homogène, sphérique, agglomérée de tailles nanométriques. La diffraction des rayons X a bien révélée la formation d'un oxyde cuivreux pur  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Les spectres d'absorption effectués sur la poudre  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont permis de détecter de larges bandes d'absorption de la lumière avec une énergie de gap d'environ 2 eV.

Dans une seconde étape, nous avons élaboré deux films composites hybrides en présence et en absence d'oxyde cuivreux, de structures CV/Ppy et CV/Ppy( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) respectivement. L'électropolymérisation est effectuée en deux modes électrochimiques : en mode galvanostatique.

Les observations au microscope électronique à balayage ont révélé deux morphologies différentes des deux films de polypyrrole. En effet, les films obtenus par chronopotentiométrie se présentent sous forme des choux-fleurs poreux, alors que ceux élaborés par chronoampérométrie sont lisses, et les choux-fleurs ne sont pas complètement formés.

La caractérisation de l'électrode modifiée CV/Ppy/ $\text{Cu}_2\text{O}$  montre une morphologie sous une forme de choux-fleurs dans lesquels sont incorporées des nanoparticules d'oxyde cuivreux.

Les examens effectués sur les électrodes CV/Ppy et CV/Ppy( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ont montré que l'intensité des pics d'oxydation et de réduction est plus importante en présence des nanoparticules d'oxyde.

L'étude de la stabilité de l'électrode CV/Ppy( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) a révélé que lorsque l'électrode est soumise à des cyclages en continue, elle conserve une bonne stabilité même après 40 cycles.

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

Enfin la réaction de dégradation photocatalytique de l'éthylène glycol sur l'électrode composite de structure CV/Ppy(Cu<sub>2</sub>O) est effectuée. L'évolution temporelle du rendement de dégradation a révélée qu'au bout de 8 heures et 30min une dégradation de 65% d'EG est atteinte. En effet, les nanoparticules d'oxyde Cu<sub>2</sub>O confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc ...).