

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

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA



FACULTE DE TECHNOLOGIE



DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par

M^{elle} HADDAD Kahina & M^{elle} GUENAOUI Akila

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option Génie chimique

Thème

Synthèse sonochimique et caractérisation d'un film de polypyrrole déposé sur un support en papier décoré de nanotubes de carbone. Etude de son activité électrocatalytique.

Soutenu le : 01/07/2018

Devant le jury composé de :

Mr MAKHLOUFI Laid	Professeur	U.A.M, Bejaia	Président
M ^{me} AITOUT Razika	Professeur	U.A.M, Bejaia	Examinatrice
M ^{me} OUKIL Dehbia	Maitre de conférences (A)	U.A.M, Bejaia	Encadreur
M ^{me} HAMOUMA Ouezna	Doctorante	U.A.M, Bejaia	Co-Encadreur

Année Universitaire 2017/2018

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Structure chimique de quelques polymères conducteurs.

Figure I-2 : Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteur et conducteur.

Figure I-3 : Réaction de polymérisation chimique du pyrole.

Figure I-4 : Image de SWNT et MWNT.

Figure I-5 : Structure de sulfite de sodium.

Chapitre II

Figure II-1 : Schéma de la cellule électrochimique.

Figure II-2 : Electrode de travail(a) : avant le dépôt de (PPy) et (b) : après dépôt de PPy.

Figure II-3 : Electrode auxiliaire.

Figure II-4 : Support en papier modifié avec des nanotubes de carbone.

Figure II-5 : Représentation de l'appareillage électronique.

Figure II-6 : Dispositif expérimental de type AUTOLAB.

Figure II-7 : Bain ultrason.

Figure II-8 : Principe d'une mesure d'impédance.

Figure II-9 : (a) Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique Schéma de Randles (b) Diagramme d'impédance schématique d'un polymère conducteur en situation bloquante.

Figure II-10 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques.

Figure II-11 : Appareil MEB.

Figure II-12: Diffraction des Rayons X (DRX).

Figure II-13 : Appareil Infra-rouge.

Chapitre III

Figure III-1 : Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy/NTCs/Papier et PPy/Papier dans le milieu H_2SO_4 0,5 M, à 500mV/min.

Figure III-2 : Diagramme d'impédance enregistré sur les électrodes PPy/NTCs/Papier et PPy/Papier au potentiel de polarisation de -0,3 V/ECS dans une solution de H_2SO_4 (0.5M).

Figure III-3 : Voltampérogrammes de réduction du proton sur l'électrode PPy/NTCs/Papier dans $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $v=500\text{mV}/\text{min}$, $S=2\text{cm}^2$.

Figure III-4 : Voltampérogrammes de réduction du proton sur l'électrode PPy/NTCs/Papier, obtenue pour différents dopants, dans $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $v=500\text{mV}/\text{min}$.

Figure III-5 : Voltampérogrammes de réduction du proton sur des films PPy/NTCs/Papier obtenus à différents temps de diffusion, dans $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, à 500mV/min.

Figure III-6 : Voltampérogrammes de réduction du proton sur des films PPy/NTCs/Papier obtenus à différents temps de polymérisation, dans $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, à 500mV/min.

Figure III-7 : Photographie MEB de : (a) papier cellulosique, (b) NTC/papier et (c) PPy/NTC/papier.

Figure III-8 : Spectre EDX de : (a) NTC/papier et (b) PPy/NTC/papier.

Figure III-9 : Spectres infrarouge du Papier et PPy/NTCs/Papier.

Figure III-10 : Voltampérogrammes d'électrodéposition des particules métalliques sur PPy/NTCs/Papier à $v=100\text{mV}/\text{min}$, $S=3\text{cm}^2$

Figure III-10 : Voltampérogramme de réduction du proton $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $V=500\text{mV}/\text{min}$, $S=2\text{cm}^2$.

Figure III-11 : Diagrammes DRX d'une électrode PPy/NTCs/Papier modifié par des particules métalliques et non modifiée.

Figure III-12 : Voltampérogrammes de réduction du proton sur les différentes électrodes modifiées, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $v =500\text{mV}/\text{min}$, $S=2\text{cm}^2$.

Figure III-13 : Voltampérogrammes de réduction du proton sur différentes électrodes dans $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $V=500\text{mV}/\text{min}$, $S=2\text{cm}^2$.

Figure III-14 : Chronopotentiogrammes de réduction d'Ag d'électrode PPy/NTCs/Papier à différents courants imposés, $S= 1\text{cm}^2$

Figure III-15: Voltampérogrammes de réduction du proton. $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$ à $500\text{mV}/\text{min}$, sur des électrodes de PPy/NTCs/Papier modifiées avec Ag à différents courants imposés.

Figure III-16 : Voltampérogrammes de réduction du proton. $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$ $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$ à $500 \text{ mV}/\text{min}$, sur des électrodes de PPy/NTCs/Papier modifiées avec Ag déposé à différents temps. $S=1\text{cm}^2$

Figure III-17 : Voltampérogrammes de réduction du proton. $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$ $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$ à $500 \text{ mV}/\text{min}$, sur des électrodes de Ag/PPy/NTCs/Papier à différentes concentrations de sulfate d'argent.

Figure III-18 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites sur différentes électrodes modifiées. $[\text{Na}_2\text{SO}_3]= 5\text{mM}$, $[\text{KCl}]=0.1\text{M}$, $v=500\text{mV}/\text{min}$.

Figure III-19 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentrations sur l'électrode Fe/PPy/NTCs/Papier. $[\text{KCl}]=0.1\text{M}$, $v=500\text{mV}/\text{min}$.

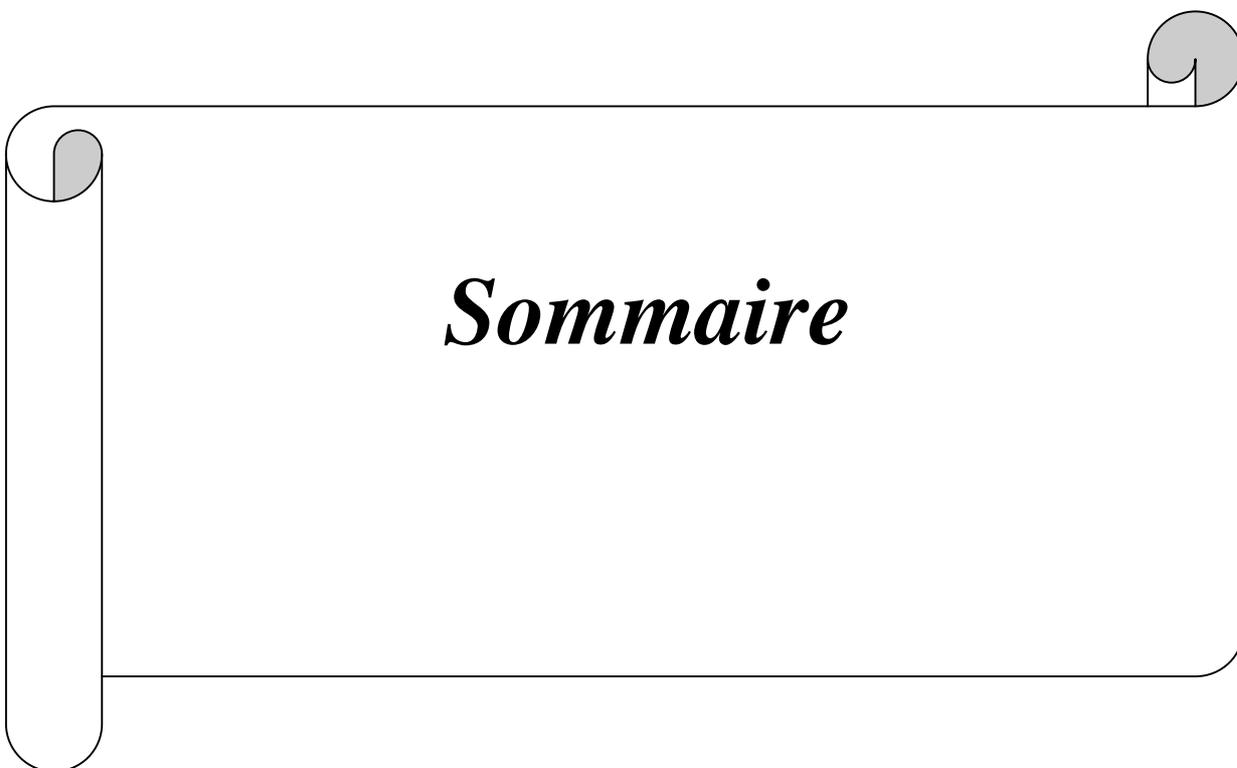
Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau II-1 : Les produits utilisés durant la synthèse du polypyrrole.

Tableau II-2 : Conditions expérimentales du dépôt de PPy /NTCs/Papier.

Tableau II-3 : Conditions expérimentales de l'électrodéposition des particules d'Ag.



Sommaire

Introduction	1
---------------------------	---

CHAPITRE I : Recherches bibliographiques

I.1. Généralités sur les polymères conducteurs	3
I.1.1. Polymères conducteurs électroniques.....	4
I.1.2. Dopage des polymères conducteurs.....	4
I.1.3. Conductivité des polymères.....	4
I.1.4. Synthèse des polymères conducteurs.....	5
a. Synthèse électrochimique.....	5
b. Synthèse par voie chimique.....	6
I.1.5. Domaine d'applications des polymères conducteurs.....	6
I.2. Synthèse du polypyrrole.....	6
I.2.1. Synthèse par voie électrochimique.....	7
I.2.2. Synthèse par voie chimique.....	7
I.2.3. Synthèse par voie sonochimique.....	8
a. Effets sur la morphologie de surface.....	8
b. Effets sur la cinétique de dépôt.....	8
c. Effets sur la conductivité électrique.....	9
d. Effets sur les propriétés mécaniques.....	9
I.2.4. Optimisation de la réaction de polymérisation.....	9
a. Effet du temps de diffusion.....	9
b. Effet du temps de polymérisation.....	9
c. Rapport oxydant/pyrrole.....	10
d. Le dopant.....	10
e. Le choix de l'amorceur.....	10
f. La température.....	10
I.3. Généralité sur les nanotubes de carbone (NTC)	10

I.4. Dépôts des polymères conducteurs sur des substrats inertes.....	11
I.5. Modification des films de polymères conducteurs.....	12
I.6. Modification d'électrodes par des particules métalliques.....	13
• Les métaux nobles.....	13
• Les métaux de transition.....	13
I.7.1. Généralités sur les sulfites.....	14
I.7.2. Détection électrochimique des sulfites.....	14

CHAPITRE II : Conditions et méthodes expérimentales

II.1. Conditions expérimentales.....	16
II.1.1. Cellule électrochimique.....	16
a. Electrode de travail (ET).....	16
b. Electrode de référence (ER).....	17
c. Electrode auxiliaire (Contre électrode CE).....	17
II.1.2. Préparation des films polymériques.....	17
a. Modification de la surface du papier par des nanotubes de carbone fonctionnalisés.....	18
b. Synthèse du polypyrrole (PPy).....	19
II.1.3. Modification du film PPy/NTCs/Papier par des particules métalliques.....	19
II.1.4. Les testes électrocatalytiques.....	20
a. Réduction de proton.....	20
b. Oxydation des sulfites.....	20
II.2. Dispositif électrochimique.....	20
II.3. Bain ultrason.....	21
II.4. Techniques de caractérisation électrochimique.....	22

II.4.1. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.....	22
II.4.2. Voltammétrie cyclique.....	25
II.4.3. La Chronopotentiométrie.....	25
II.5. Analyse structurale et morphologique de l'électrode de travail.....	26
II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	26
II.5.2. Analyse par Dispersion d'Energie de rayon X (EDX).....	26
II.5.3. Diffraction des Rayons X (DRX).....	27
II.5.4. Spectroscopie infrarouge (IR).....	27

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Synthèse et caractérisation du film PPy/NTCs déposé sur le papier.....	29
III.1.1. Synthèse du film PPy/NTCs déposé sur le papier par voie oxydative.....	29
III.1.2. Caractérisation électrochimique de l'électrode PPy/NTCs/Papier.....	29
a. Comportement électrochimique de l'électrode PPy/NTCs/Papier dans une solution de H ₂ SO ₄ 0.5M	29
b. Caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	30
III.1.3. Optimisation des paramètres de synthèse de PPy sur le support NTCs/Papier.....	31
a. Effet de la fréquence du bain ultrason.....	32
b. Effet du dopant.....	32
c. Effet du temps de diffusion.....	33
d. Effet du temps de polymérisation.....	34
III.1.4. Caractérisation du film PPy/NTCs/Papier.....	35
a. Caractérisation par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX.....	35
b. Caractérisation par infrarouge.....	36

III.2. Modification des films PPy/NTCs/Papier par des particules métalliques et étude de leur activité électrocatalytique.....	37
III.2.1. Electrodéposition de particules métalliques sur l'électrode PPy/NTCs/Papier.....	38
III.2.2. Caractérisation des films Métal/PPy/NTCs/Papier par la DRX.....	39
III.2.3. Application à la réduction du proton.....	40
III.3. Optimisation des paramètres de dépôt galvanostatique d'argent sur le film PPy/NTCs/Papier.....	42
III.3.1. Effet du courant imposé.....	42
III.3.2. Effet du temps de modification.....	43
III.3.3. Effet de la concentration en Ag.....	43
III.4. Application à l'oxydation des sulfites.....	44
• Effet de la concentration des sulfites sur la réponse électrocatalytique de l'électrode Fe/PPy/NTCs/Papier.....	45
Conclusion et perspectives.....	46
Références bibliographiques.....	48



Introduction

Introduction

Les polymères conducteurs ont fait l'objet de nombreuses études pertinentes ces dernières années, pour de nombreux domaines et applications, en raison de leurs propriétés électriques et mécaniques. En particulier le polypyrrole (PPy) est le polymère conducteur le plus promoteur car ce matériau possède une très bonne conductivité électrique et une bonne stabilité.

En outre, un intérêt particulier est porté sur la synthèse et l'étude des composites Polypyrrole/[nanotubes de carbone (NTCs)]. L'incorporation des NTCs dans la matrice du polymère apporte une amélioration dans les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier [1,2]. Les matériaux résultants servaient à la conception de supercondensateurs [3,4], d'adsorbants sélectifs d'hydrocarbures polyaromatiques et d'autres polluants [5], capteurs de gaz [6]. Ces composites sont utilisés tels quels ou revêtus sur divers substrats conducteurs ou isolants.

Parmi les substrats isolants, les matériaux cellulosiques ont fait l'objet d'une attention particulière pour leurs aspects écologique (renouvelable et biodégradable) et économique (disponible en grande quantité) et ils peuvent être revêtus de composites PPy/NTCs avec une bonne adhérence. De plus, le dépôt de PPy sur le papier flexible est obtenu par polymérisation chimique (le dépôt par voie électrochimique est exclu à cause du caractère isolant du papier) mais c'est une réaction lente. La présence des ultrasons durant la polymérisation chimique (la sonochimie) a été reconnue comme un processus rapide et efficace pour fabriquer du polypyrrole [7].

La modification, par voie électrochimique de ces films composites par des nanoparticules métalliques tels que (Cu, Fe, Ni, Co, CuO, CoO, ZnO, etc...), améliore la sélectivité de ces matériaux et permet d'obtenir des films plus fonctionnels avec des propriétés catalytiques intéressantes envers un grand nombre de réactions redox, telles que l'oxydation des sulfites, l'oxydation du méthanol, la réduction des nitrates et des nitrites etc.

Dans ce contexte, nous avons procédé à la synthèse et la caractérisation d'un film composite (PPy/NTCs) déposé sur un substrat en papier pour le rendre électrochimiquement actif et applicable vis-à-vis les réactions redox. La synthèse a été faite par voie oxydative en présence des ultrasons, en utilisant le FeCl_3 comme agent oxydant. Ensuite nous avons modifié ce film par des particules métalliques (Au, Ag, Fe, Cu, Ni et Co) par le processus d'électrodéposition,

dans le but d'améliorer son comportement électrochimique et son activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de réduction du proton et l'oxydation des sulfites.

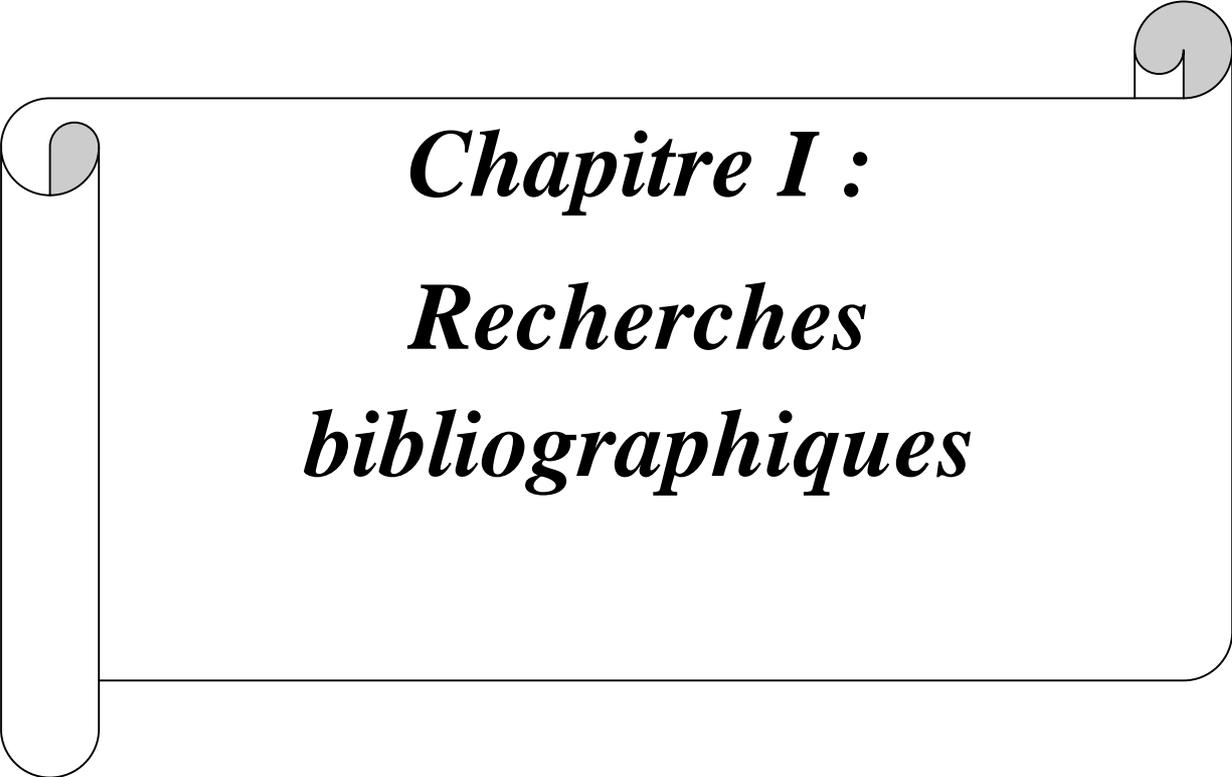
Le mémoire est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur l'historique des polymères conducteurs, leur synthèse, leurs différents domaines d'application, les électrodes modifiées à base des particules métalliques, et des nanotubes de carbone ainsi que les tests électrocatalytiques.

Le deuxième chapitre détaille les techniques et les conditions expérimentales ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées pour l'élaboration des électrodes composites.

Le dernier chapitre expose et discute tous les résultats relatifs à la synthèse et la caractérisation du matériau composite PPy/NTCs/Papier, sa modification par des particules métalliques ainsi que sa réactivité électrochimique et son activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction de H^+ et de l'oxydation de l'ion sulfite.

Enfin le travail se termine par une conclusion générale.



Chapitre I :
Recherches
bibliographiques

I.1. Généralités sur les polymères conducteurs

La découverte des polymères conducteurs électroniques est habituellement attribuée en 1977 à Shirakawa, Mac Diarmid et Heeger qui sont récompensés par le prix Nobel en chimie, en 2000, pour leurs rôles dans le développement de ce type de polymères [8, 9, 10]. Leur point de départ était lié à l'obtention accidentelle, en 1967 de polyacétylène sous forme de film, qui avait montré une conductivité presque équivalente à celle des métaux dans son état oxydé [11,12], ils se sont rendus compte qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuse d'électrons. Il s'agit tout simplement du phénomène de dopage, qui fait passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [11]. Cette découverte a contribué au développement d'autres polymères conjugués stables et ayant des conductivités électriques élevées tels que : poly (para-phénylène) (PPP) [13], le polythiophène (PT) [14] ou le polypyrrole [15].

La figure I-1 représente la structure de quelques polymères conducteurs les plus utilisés :

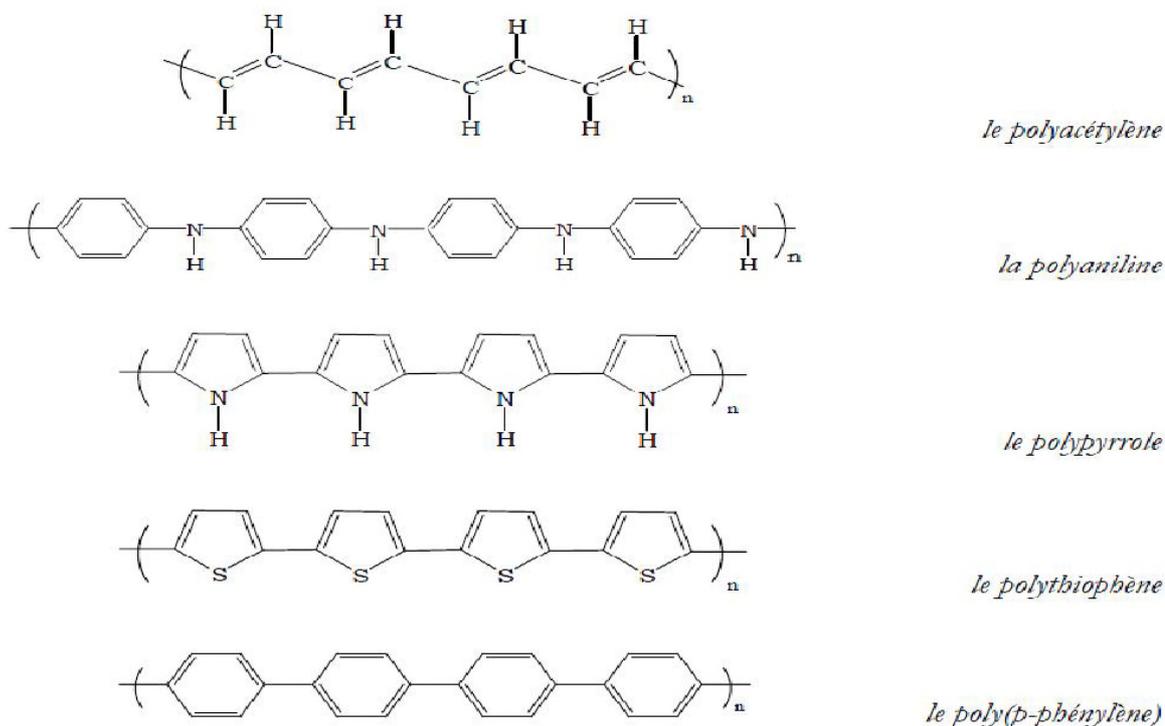


Figure I-1 : Structure chimique de quelques polymères conducteurs.

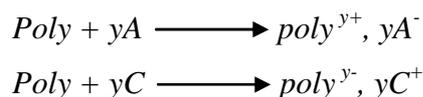
I.1.1. Polymères conducteurs électroniques

Le terme « polymère conducteur » est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués ou nous distinguons deux types, les polymères conducteurs ioniques et les polymères conducteurs électroniques. Ces deux familles se distinguent par la nature des charges circulant dans la matrice de polymère ; soit des ions pour les polymères conducteurs ioniques, ou des charges (électrons ou trous) pour les polymères conducteurs électroniques, qui font l'objet de ce travail. Les polymères conducteurs électroniques possèdent, dans tous les cas, une structure π -conjuguée qui consiste en l'alternance de liaisons simples et doubles (système π - σ - π) permettant la délocalisation des électrons le long de la chaîne polymère [16].

I.1.2. Dopage des polymères conducteurs

Une structure moléculaire faisant intervenir alternativement des liaisons simples et doubles n'est pas un critère suffisant pour avoir un matériau conducteur. Le dopage d'un polymère conducteur est en général une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire des espèces acceptuses (dopage de type p) ou donneuses d'électrons (dopage de type n) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. Les polymères conjugués ont un caractère isolant ou semi-conducteur ou leur conductivité varie entre 10^{-7} et 10^{-10} S.cm⁻¹ lorsqu'ils ne sont pas dopés. Après le dopage, leur conductivité peut varier entre 1 et 10^5 S.cm⁻¹ et atteindre celle d'un conducteur métallique [16].

Le dopage p et n peuvent être respectivement illustré comme suit :



Où A et C (anion, cation) les réactifs chimique qui dope le polymère.

I.1.3. Conductivité des polymères

Les polymères conjugués sont des systèmes π conjugués constitués d'une alternance de simples et doubles liaisons permettant une délocalisation des électrons le long du squelette et ainsi le transport des charges au sein de ces matériaux. Dans le cas idéal, le recouvrement des orbitales π est maximal lorsque le système π conjugué est plan. Par ailleurs, tout écart de planéité entraîne une diminution de la conjugaison.

D'après la théorie des bandes, c'est la valeur de ce gap qui fixe les propriétés électriques du matériau. Il est ainsi possible de faire une distinction qualitative entre les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs, selon la valeur de leur gap E_g .

Ce schéma de bandes correspond à celui des matériaux isolants ou semi-conducteurs (Figure I-2).

Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieure à 5 eV [17].

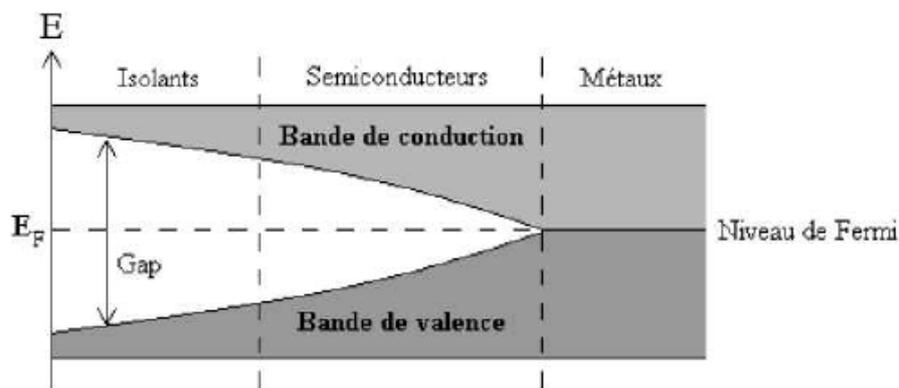


Figure I-2 : Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs.

I.1.4. Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par voie électrochimique ou chimique suivant les applications du matériau ou la nature du substrat utilisé comme électrode.

a. Synthèse électrochimique

L'électropolymérisation est une technique efficace pour déposer des films de polymère par oxydation (polymérisation anodique) ou par réduction (polymérisation cathodique) à la surface d'une électrode constitué en général, d'un métal noble ou inerte tel que le platine, l'or ou le carbone vitreux [18,19], ou d'un métal de transition. Elle combine une réaction électrochimique avec une polymérisation et elle est considérée comme méthode intéressante pour l'obtention de films de bonne qualité [20]. En général, la synthèse électrochimique ne diffère pas d'un polymère à un autre, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié s'oxyde pour produire un radical cationique qui réagit avec les autres

radicaux en solution conduisant à des films polymériques, leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques obtenus sont mieux définies et contrôlées [21].

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents mode, notamment ; le mode galvanostatique (courant constant), le mode potentiostatique (potentiel constant) ou le mode potentiodynamique (la voltamétrie, balayage de potentiel).

b. Synthèse par voie chimique

Ce type de réaction agissant par oxydoréduction, en utilisant un oxydant (généralement l'acide de Lewis FeCl_3), a la particularité de donner des polymères directement à l'état dopé p ayant des poids moléculaires raisonnablement élevés. Le produit final obtenu lors de cette réaction est sous forme d'une poudre dont la composition chimique et la structure sont mal définies. Le polymère synthétisé est alors en suspension dans la solution, de plus, cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les résidus d'oxydants et les oligomères [21].

Le principe simplifié de la réaction de synthèse chimique est le suivant :



I.1.5. Domaine d'applications des polymères conducteurs

Depuis la découverte, des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part, à maîtriser la mise en œuvre, de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles, associant les propriétés électriques proches, des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques. On cite par exemple :

- Batteries rechargeables organiques [22,23].
- Protection des métaux contre la corrosion [24, 25].
- Diodes électroluminescentes organiques (OLED) [26].
- Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs [27, 28].
- Electrocatalyse [29].
- Blindage électromagnétique [30, 31].

I.2. Synthèse du polypyrrole (PPy)

La première polymérisation du pyrrole a été réalisée par voie chimique en 1916 par Angeli et Alessandri [17]. Le polypyrrole obtenu était très oxydé et peu conducteur. La première polymérisation électrochimique du pyrrole rapportée dans la littérature est réalisée par

Dall'Olio *et al.* en 1968 [32]. Elle est menée dans l'acide sulfurique 0,1 N et la conductivité du film noir de PPy obtenu est de 8 S/cm. Depuis, ce polymère conducteur est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés en raison de ses propriétés conductrices, de sa bonne stabilité mécanique de sa bonne stabilité contre les influences environnementales et pour ses propriétés redox intéressantes. Comme précisé précédemment, le PPy peut être obtenu par voie chimique ou électrochimique. Dans les deux cas, le mécanisme de polymérisation est le même. Il est présenté sur la Figure I-3.

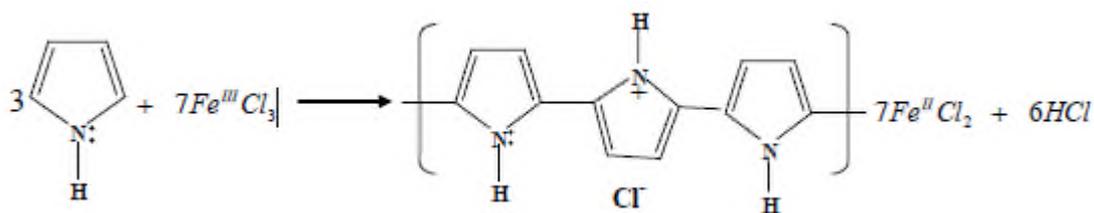


Figure I-3 : Réaction de polymérisation chimique du pyrrole [33].

I.2.1. Synthèse par voie électrochimique

Parmi les méthodes de synthèse de PPy, la procédure d'oxydation électrochimique est utilisée pour former un film mince uniforme [34]. La solution d'électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou un acide servant d'électrolyte support. La couche mince croît 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. Des épaisseurs importantes, peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique.

L'électropolymérisation anodique offre plusieurs avantages :

- L'absence de catalyseur (méthode propre),
- Le greffage direct de PPy sur un substrat,
- Le contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité d'électricité utilisée pour la synthèse.

I.2.2. Synthèse par voie chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [35]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution, 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 [36], en y ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 [37], persulfate d'ammonium [38], CuCl_2 , etc...). L'oxydation chimique de PPy

permet la croissance de polymère à la surface d'un matériau, cette technique peut donc être utilisée pour réaliser des dépôts de couches minces sur des substrats conducteurs ou isolants électriquement [39]. Le PPy obtenu de cette manière est conducteur mais pas autant que celui préparé par électrochimie. Dans ce cas, il est envisageable d'augmenter le niveau de conductivité du polymère en utilisant un dopant [40], tel que le sodium p-toluenesulfonate ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$).

I.2.3. Synthèse par voie sonochimique

La sonochimie est le domaine de recherche dans lequel les molécules subissent une réaction chimique due à l'application d'un puissant rayonnement ultrasonore. Le phénomène physique responsable du processus sonochimique est la cavitation acoustique [41], lorsque l'onde ultrasonique se propage dans un milieu liquide (solvant), elle génère des petites bulles de gaz ou de vapeur appelées bulles de cavitation. Celles-ci grossissent avec le temps jusqu'à atteindre une taille critique où elles s'effondrent en créant une implosion qui fournit l'énergie nécessaire aux transformations chimiques [42].

Les ondes ultrasonores ont une influence sur les propriétés des films polymériques :

a. Effets sur la morphologie de surface

J-E.Park et al à préparer un dépôt chimique de nanocomposites de PPy/VGCF avec et sans irradiations ultrasoniques, les résultats du MET ont montré que le diamètre de nanocomposite est de 150nm et 10-20 μm respectivement et le film PPy obtenu en présence des ultrasons est uniforme et plus dense [43].

Plusieurs travaux ont été réalisés sur ce sujet, ils ont remarqué un affinement et une homogénéisation en surface sous ultrasons, que ce soit pour le PPy déposé chimiquement sur un substrat cellulosique [37], ou le PPy électrosynthétisé sur une électrode [44]

b. Effets sur la cinétique de dépôt

Une vitesse et un rendement de polymérisation améliorés sous ultrasons à 500 kHz sont également mis en évidence par J. Dejeu et al, où ils ont montré que la quantité de charge désirée est beaucoup atteinte plus vite en présence des ultrasons pour le PPy. La cinétique plus élevée fut attribuée à une augmentation du transfert de matière des espèces en solution, notamment des monomères, vers l'électrode grâce à la micro-agitation induite par l'onde ultrasonore et à l'implosion des bulles de cavitation diminuant fortement l'effet de couche de diffusion [44].

c. Effets sur la conductivité électrique

Une conductivité électrique plus élevée pour les films élaborés sous ultrasons a également été mise en évidence par plusieurs auteurs. M. Atobe et al, ont trouvé une conductivité électrique plus grande dans le cas du PANI synthétisé par voie chimique en présence des ultrasons [45], Cela est peut être due à la forte activité cavitationnaire présente à basse fréquence est responsable de la dégradation des macromolécules au sein du polymère pour former des espèces ioniques et radicalaires. Ces espèces vont être à l'origine de nouvelles interactions fortes avec les ions dopants qui vont pénétrer plus facilement le film, menant à un taux de dopage plus élevé. Dans ce cas, les bulles de cavitation seraient une source supplémentaire d'oxydation du film polymère [46].

d. Effets sur les propriétés mécaniques

Outre les paramètres de morphologie et de conductivité électrique, l'irradiation ultrasonore basse fréquence conduit à des films plus denses et plus résistants. M. Atobe et al, ont mis en évidence un comportement électrochimique spécifique pour des films de PPy électrosynthétisés sous sonication sur platine [47]. La différence de densité était telle qu'elle intervenait au niveau de la mobilité ionique au sein de la matrice organique.

I.2.4. Optimisation de la réaction de polymérisation

Pour améliorer les propriétés des produits obtenus (rendement, stabilité, conductivité, morphologie) plusieurs auteurs ont fait varier différents paramètres (temps de diffusion, temps de polymérisation, le rapport oxydant/pyrrole, le dopant, le choix de l'oxydant, la température et la fréquence des ultrasons) pour optimiser les conditions de synthèse afin d'obtenir un film de bonne qualité. Voici quelques paramètres étudiés dans notre cas :

a. Effet du temps de diffusion

Pour obtenir un dépôt de PPy sur un substrat, c'est important de permettre au monomère de diffuser et s'adsorber sur la surface de ce dernier, avant de le polymériser, alors la quantité de polymère déposé dépend du temps de diffusion du monomère.

b. Effet du temps de polymérisation

Le temps de polymérisation du pyrrole influence de manière significative, la conductivité ainsi que la morphologie du substrat sur lequel le monomère (pyrrole) s'est polymérisé ; par conséquent l'optimisation de temps de polymérisation est important pour obtenir un bon film conducteur.

c. Rapport oxydant/pyrrole

Plusieurs auteurs ont utilisé le rapport oxydant/pyrrole de 2,2 à 2,4, correspondant à 2 molécules d'oxydant par cycle de pyrrole pour permettre la polymérisation et 0.2 à 0.4 pour le dopage du polymère (sans dopant ajouté). Meyers a vérifié que le rendement croît linéairement pour des rapports de 0 à 2 avant de se stabiliser pour des rapports supérieurs [48].

d. Le dopant

Le choix du dopant est également important pour les propriétés de vieillissement du polymère obtenu (au sens de la diminution de conductivité dans le temps). Pour un même oxydant, la conductivité du pyrrole varie selon le dopant utilisé.

e. Le choix de l'amorceur

Il est préférable de choisir un métal de transition comme amorceur (qui doit être un oxydant). Les composés à métaux de transition les plus utilisés sont à base de fer(III), tel que FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, le cuivre(II), tels que CuBr_2 ou CuCl_2 . En pratique Fe^{3+} est principalement utilisé sous la forme FeCl_3 qui n'induit pas de réactions secondaires et dont la forme réduite Fe^{2+} est facilement éliminable du polymère [49].

f. La température

Un autre facteur qui influe considérablement la réaction de polymérisation, qui est la température de polymérisation du pyrrole, et c'est le paramètre clé qui influence la conductivité du film de polymère [50].

I.3. Généralité sur les nanotubes de carbone (NTC)

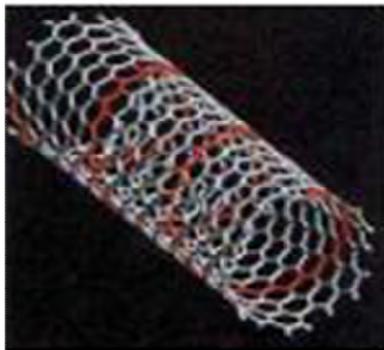
Les nanotubes de carbone ont été découverts en 1991 par le chercheur japonais S. Iijima alors qu'il s'intéressait à la synthèse des fullerènes [51]. Ils ont été observés dans des dépôts de suie obtenus par la décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de carbone. Ces nanotubes de carbone peuvent être définis comme un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes pour former un cylindre graphitique creux de 0,5 à 10 nm de diamètre et d'une longueur ne dépassant pas les quelques microns. Ils sont constitués uniquement d'atomes de carbone hybridés sp^2 formant ainsi un réseau d'hexagones [52,53].

Nous distinguons deux types de NTC : Les SWNTs (Single Walled Carbon Nanotubes) et les MWNTs (Multi Walled Carbon Nanotubes):

Historiquement, les MWNTs ont été les premiers à être découverts. Les MWNTs ont des diamètres qui varient de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres et des longueurs qui vont de quelques microns à quelques centaines de micromètres, en fonction de la technique de synthèse utilisée (Figure I-4).

Les NTC suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche, sont adaptés pour des applications multifonctionnelles couvrant une gamme variée de domaines. En raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, électriques, thermiques et chimiques [54], mais leurs grands soucis c'est leur dispersion dans les solutions aqueuses pour ces raisons dans notre travail nous avons fait appel à la chimie de surface des sels de diazonium (greffage des nanotubes de carbone avec les sels de diazonium) afin de pouvoir les disperser sur la surface du papier pour servir comme une base pour le polymère conducteur (PPy).

SWNT



MWNT

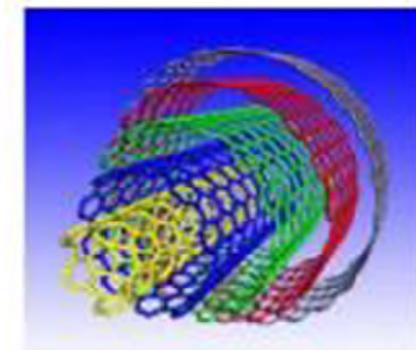


Figure I-4 : Image de SWNT et MWNT

I.4. Dépôts des polymères conducteurs sur des substrats inertes

Les supports conducteurs ont été utilisés comme plateforme pour les polymères conducteurs qui ont servi en tant qu'électrodes pour diverses applications, mais leur coût revient très cher, ce qui a mené les chercheurs ces dernières années à développer de nouveaux matériaux sur des supports flexibles isolants à bas coût (disponible en grande quantité), renouvelable et biodégradable, en déposant des polymères conducteurs par voie oxydative.

Plusieurs travaux ont été consacrés sur les supports flexibles et isolants enrobés avec les polymères conducteurs, on cite comme exemple :

- ✓ Les textiles :
 - Polymérisation chimique et électrochimique du pyrrole sur des textiles en polyester en présence d'acide phosphotungstique [55].
- ✓ Le papier :
 - Elaboration d'un film du PPy sur un substrat cellulosique, modifié par des particules d'oxyde de cuivre. Application à l'électroréduction des nitrates [38].
 - Elaboration d'un composite PPy@NTC sur le papier : les rôles pivots combinés de la chimie du diazonium et de la polymérisation sonochimique [37].
- ✓ Le plexiglas :
 - La synthèse de poly-ortho méthoxy-aniline sur du plexiglas et modifié par des particules d'or pour l'oxydation de l'hydrazine [56].

I.5. Modification des films de polymères conducteurs

La préparation des électrodes modifiées par incorporation des particules métalliques dans le film polymérique a gagné beaucoup d'attention, l'électrode acquiert de nouvelles propriétés spécifiques à l'espèce fixée sur sa surface telles que les propriétés chimiques, électrochimiques et catalytiques. Le PPy et le PANI [57], sont largement utilisés comme matrices pour l'incorporation de particules métalliques de métaux nobles ou encore d'ions complexant.

La préparation de ces électrodes modifiées peut être réalisée par voies chimique ou électrochimique. Nous citons à titre d'exemple les travaux récents réalisés dans notre laboratoire.

- Préparation d'un film de PPy modifié avec du cuivre sur une électrode de fer par le processus de cémentation électrochimique [58].
- Réduction électrocatalytique du proton sur les revêtements de PPy sur l'aluminium modifié par le procédé de cémentation électrochimique [59].
- Oxydation électrocatalytique du méthanol sur une électrode de PPy modifiée par l'or en utilisant le procédé de cémentation [60].
- Cinétique de dépôt de particules métalliques (Au, Cu, Ni) sur des films de polymères conducteurs (POMA et PPy) [61].

- Utilisation du copolymère conducteur composé du PPy et de POMA dans la protection du fer contre la corrosion [62].
- Préparation d'électrodes à base de PPy, modifié et non modifié par des particules d'or, et de poly (acide p-aminobenzène sulfonique) (PABS) et Application dans l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène [63].

I.6. Modification d'électrodes par des particules métalliques

La modification des électrodes, préparées à base de polymères conducteurs, avec des particules métalliques a gagné beaucoup d'attention durant la dernière décennie, afin d'augmenter la conductivité et d'améliorer la sélectivité de plusieurs réactions électroanalytiques intéressantes. Plusieurs techniques ont été adoptées pour l'incorporation des particules métalliques (que ça soit des métaux nobles ou des métaux de transition) dans des films polymériques, soit par cémentation, soit par électro-réduction directe des ions métalliques sur l'électrode modifiée à potentiel imposé ou à courant imposé dans une solution aqueuse de ce métal, ou par échange d'ion [63].

- **Les métaux nobles**

On appelle métal noble un métal capable de résister à de nombreuses formes d'oxydation (résistance à l'eau et au dioxygène) et de corrosion (résistance aux acides). Cependant, comme aucun des métaux considérés comme nobles ne résiste à toutes les formes d'oxydations ou de corrosions, solutions d'acides, il n'y a pas de métal absolument noble, mais uniquement des métaux présentant une inertie chimique plus ou moins grande (exemple : Or, Platine, Argent, Iridium, Palladium...). Nous citons quelques travaux où ils ont modifié un film de PPy par des particules métalliques :

- Etude électrochimique d'une électrode de (PPy), modifiée avec Ge et Au en milieu nitrate. Analyse de son comportement vis-à-vis de la réduction du proton et de l'oxygène [19].
- La réduction de dioxygène à des électrodes modifiées par PPy avec des particules de Pt incorporées [57].

- **Les métaux de transition**

Les métaux de transition sont des corps simples, solides, cristallins caractérisés par une conductivité thermique et électrique [64], (exemple : Nickel, Cuivre, Zinc, Cobalt,

Magnésium, Plomb, Fer, Chrome, Cadmium ...). On trouve dans plusieurs travaux où ils ont modifié leurs électrodes par des particules de métaux de transition :

- Cinétique de dépôt de particules métalliques (Au, Cu, Ni) sur des films de polymères conducteurs (POMA et PPy) [61].
- Elaboration d'un film de PPy sur un substrat cellulosique, modifié par des particules d'oxyde de cuivre. Application à l'électroréduction des nitrates [38].

I.7.1. Généralités sur les sulfites

Les sulfites sont des composants chimiques contenant l'ion sulfite SO_3^{2-} . Ce sont des substances qui existent dans la nature (aliments fermentés, polluants atmosphériques : SO_2 , H_2SO_4). Ils sont utilisés par l'homme comme conservateurs, ajoutés dans certains aliments pour leurs propriétés antioxydantes et dans les médicaments pour leurs propriétés antiseptiques.

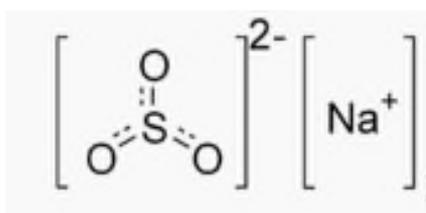


Figure I-5 : Structure de sulfite de sodium [65].

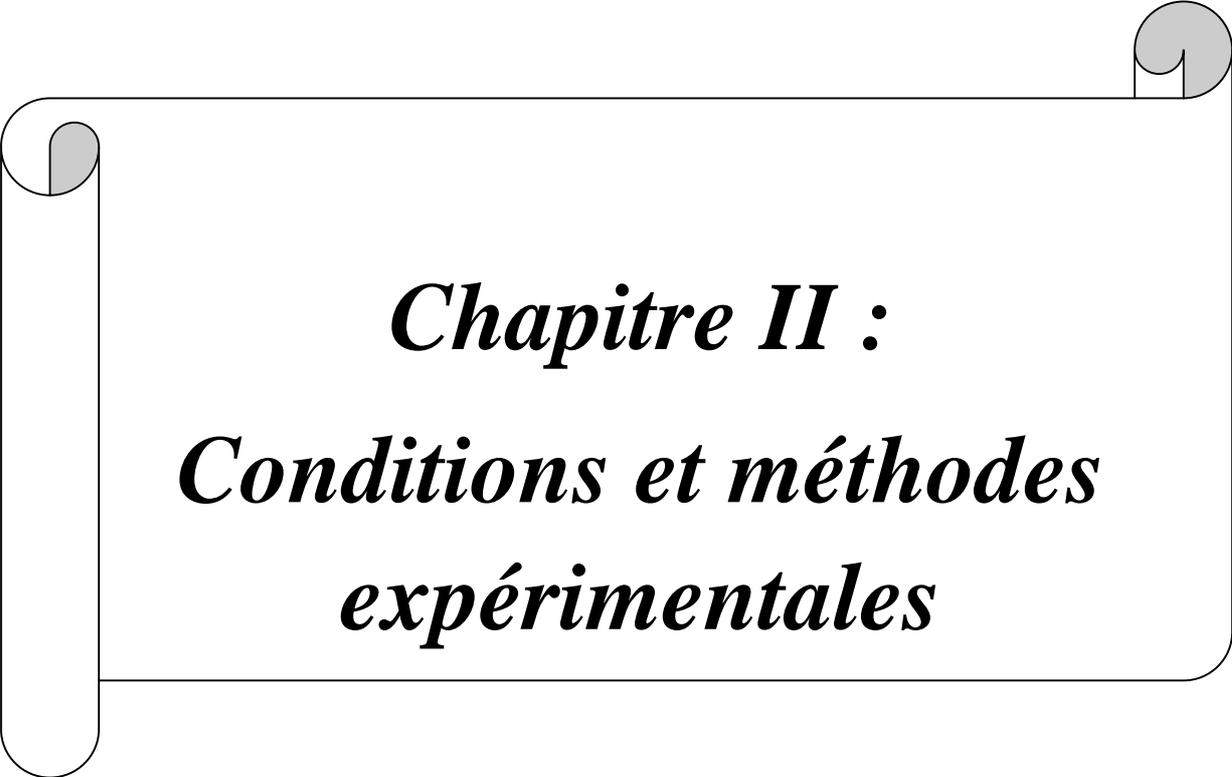
Les sulfites émis par les industries chimiques telles que les fabriques de papier et les raffineries jouent un rôle important dans la pollution de l'air et mènent à la production des pluies acides ainsi que l'acidification des sols, lacs et causes des dommages sur les cultures, bâtiments ainsi que la vie aquatique (diminution du taux d'oxygène) [66]. Sur le plan santé des taux élevés de sulfites produisent des effets toxiques et allergiques, par exemple il a été prouvé que ces taux élevés affectent les personnes asthmatiques [67] causant ainsi des transformations muta-géniques ainsi que cancérogéniques [68].

I.7.2. Détection électrochimique des sulfites

L'importance médicale et environnementale de cette molécule a induit le développement de méthodes simples et rapides de détection des sulfites, les plus utilisées sont les techniques électrochimiques. Ces dernières sont plus rapides, plus sélectives (mise en place d'électrodes

modifiées) et moins coûteuses. Parmi les travaux réalisés sur la détection et l'oxydation des sulfites nous citons :

J.H. VELEZ1 et al ont travaillé sur une électrode de carbone vitreux modifiée avec un film de polymère de Fe-tetra-4 aminophnylporphyrine pour la détection des sulfites [67], R. CARBALLO et al ont synthétisé une électrode de carbone vitreux modifiée avec un film de poly (Ni-(protoporphyrine IX)), testé vis-à-vis de la détection des sulfites [69] et H. HELI *et al* qui ont travaillé sur une électrode de pâte de carbone graphite modifié avec du cobalt hexacyanoferrate [70].



Chapitre II :
Conditions et méthodes
expérimentales

Dans ce chapitre nous allons introduire les différentes conditions expérimentales de synthèse, ainsi que les différentes techniques d'analyse qui ont servi à la caractérisation des films de polypyrrole (PPy).

II.1. Conditions expérimentales

II.1.1. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un système formé de trois électrodes : électrode de travail, contre électrode (électrode auxiliaire) et électrode de référence, le tout est plongé dans un bûcher en verre qui contient l'électrolyte d'étude dans un milieu aéré à température ambiante (Figure II-1).

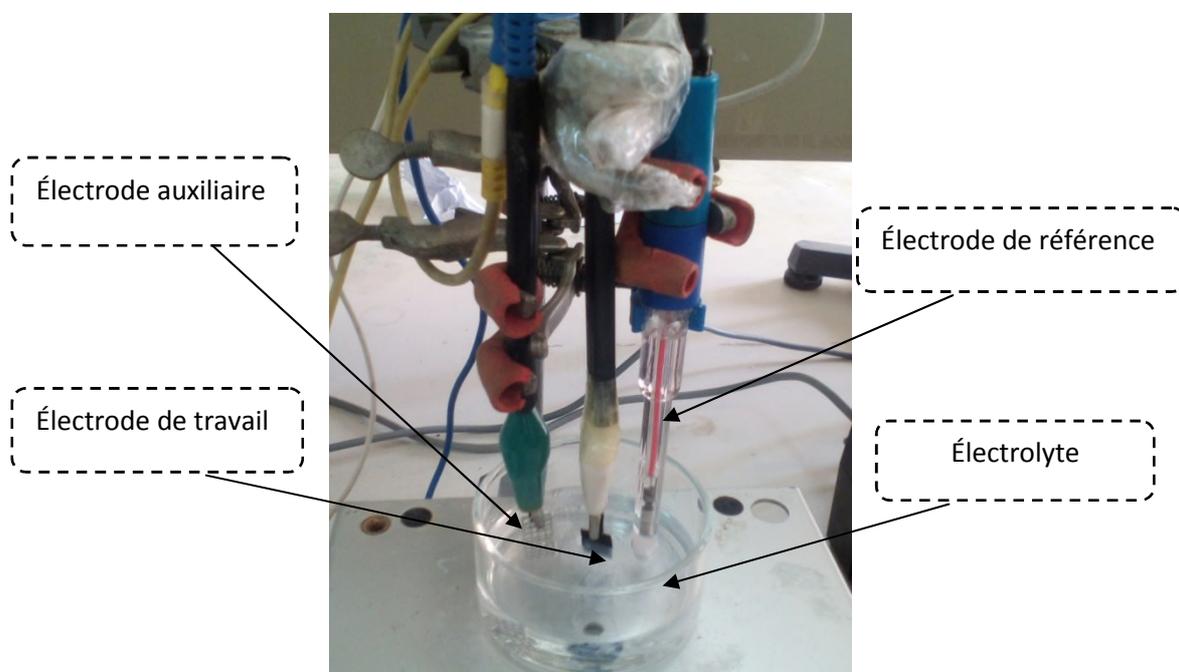


Figure II-1 : Schéma de la cellule électrochimique.

a. Electrode de travail

L'électrode de travail utilisée est un support en papier cellulosique semi-rigide de propriétés suivantes : (densité de surface de 300 g.m^{-2} , référence : 9143, ISO 9706), sur lequel nous avons déposé le composite ((PPy)/Nanotubes de carbone fonctionnalisés (NTCs)) (Figure II-2).

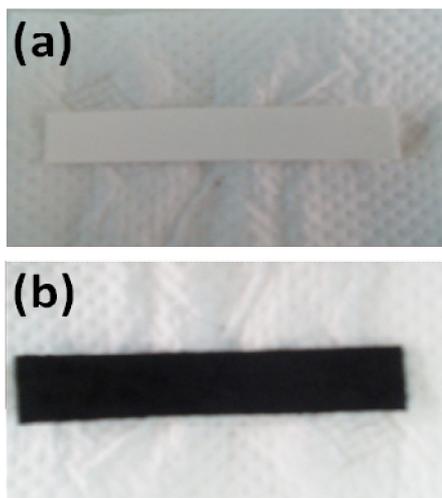


Figure II-2 : Electrode de travail : (a) avant le dépôt de (PPy) et (b) après le dépôt de PPy.

b. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS), schématisée par la chaîne électrochimique : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$, KCl saturé. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte, son potentiel est de l'ordre de 0.244 V/ENH (Electrode Normal à Hydrogène) à 25°C.

c. Electrode auxiliaire (Contre électrode CE)

La contre électrode (ou électrode auxiliaire) est constituée d'une grille de platine, son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique (Figure II-3).

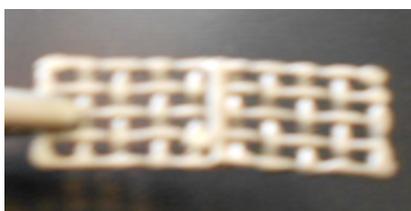


Figure II-3 : Electrode auxiliaire.

II.1.2. Préparation des films polymériques

Le tableau suivant présente tous les produits utilisés durant la synthèse du polymère PPy.

Produits	Formule chimique	Qualité	Masse molaire	Densité	Pureté
Pyrrrole	C_4H_5N	Alfa Aesar	67g/mol	0.967	/
Chlorure de Fer(III)	$FeCl_3, 6H_2O$	PROLABO	270.30g/mol	/	98%
Tosylate de sodium	$CH_3C_6H_4SO_4$	/	194.18g/mol	/	100%
Acide sulfurique	H_2SO_4	Organique	98.07g/mol	1.84	98%
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	BIOCHEM Chemopharma	142.04g/mol	/	99%
Sodium dodecyle sulfate	$C_{12}H_{25}NaSO_4$	PROLABO	288.38g/mol	/	98%

Tableau II-1 : Les produits utilisés durant la synthèse de polypyrrole.

a. Modification de la surface du papier par des nanotubes de carbone fonctionnalisés

La surface du papier a été nettoyée avant chaque utilisation avec de l'eau distillée et d'éthanol et le substrat est laissé sécher à température ambiante. 8mg de NTCs fonctionnalisés ont été d'abord dispersés en présence des ultrasons dans 20ml de l'eau distillée pendant 5min et ensuite on immerge support en papier (de surface 2(1cm × 5cm)) dans cette suspension ultra-dispersée pendant 1h en présence des ultrasons afin d'obtenir une distribution uniforme des NTCs sur ce substrat. Les feuilles de papier décorées avec les NTCs sont ensuite retirées et lavées avec de l'eau distillée puis séchées à température ambiante (Figure II-4).



Figure II-4 : Support en papier modifié avec des nanotubes de carbone.

b. Synthèse du polypyrrole (PPy)

Lors de la synthèse de (PPy), on a effectué différents essais préliminaires afin d'évaluer les meilleures conditions de polymérisation (fréquence du bain ultrason, choix du dopant, temps de diffusion (td) ainsi que le temps de polymérisation (tp). Les différentes conditions expérimentales sont représentées dans le Tableau II-2.

Paramètres	Fréquence (KHz)	Dopants	Temps de diffusion (min)	Temps de polymérisation (min)
Conditions Expérimentales	• 130	• Tosylate de sodium • Sodium dodecylsulfate	• 15 • 30	• 60
	• 35	• Acide sulfurique + Sulfates de sodium	• 60	• 120

Tableau II-2 : Conditions expérimentales du dépôt de PPy /Papier.

Le film de PPy déposé sur le support en papier décoré de NTCs a été préparé par oxydation chimique du monomère (pyrrole) en présence des ultrasons, dans les conditions optimales de température ($\leq 5^{\circ}\text{C}$), concentration (0.1M) en monomère, temps de diffusion (15min) et temps de polymérisation (60 min) dans différents dopants (tosylates de sodium, sodium dodecylsulfate ou (l'acide sulfurique + sulfates de sodium)) pour obtenir un bon dépôt avec une bonne conductivité. Pour cela, nous avons préparé un mélange de 15 ml du dopant (0,12M) avec un volume de 2,1 ml de pyrrole et on les a mis sous agitation. Le substrat cellulosique modifié avec les NTCs d'une surface $2(1\text{cm} \times 5\text{cm})$, est ensuite trempé dans cette solution pendant 15 min pour permettre aux réactifs de diffuser à la surface. Pour déclencher la polymérisation oxydative, 15 ml d'une solution aqueuse de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.46M) a été ajoutée, à $T \leq 5^{\circ}\text{C}$ (bain de glace) en présence des ultrasons (fréquence de 130 kHz). Les films obtenus sont rincés avec l'eau distillée pour enlever le (PPy) qui est en excès et qui n'est pas déposé sur les fibres cellulosiques, puis laissés sécher à la température ambiante.

NB : Le rapport molaire utilisé oxydant/monomère/dopant est fixé à 2,33/1/0.6 [37].

II.1.3. Modification du film PPy/NTCs/Papier par des particules métalliques

Différentes particules métalliques (Ag, Au, Cu, Co, Ni, Fe) ont été électrodéposées sur les films composites PPy/NTCs/Papier par voltammétrie cyclique (1 cycle de balayage à

$v=100$ mV/min) du potentiel libre (E_0) jusqu'à -1500 mV/ECS, dans les solutions suivantes (Ag_2SO_4 , HAuCl_4 , CuSO_4 , CoSO_4 , NiSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) respectivement.

Le dépôt de particules d'argent, par mode galvanostatique sur l'électrode a été optimisé en variant plusieurs paramètres (courant imposé, temps de dépôt, concentration des sulfates d'argent). Les différentes conditions expérimentales sont illustrées dans le tableau II-3.

Paramètres	Courant (mA)	Le temps (min)	La concentration (mM)
Conditions Expérimentales	<ul style="list-style-type: none"> • -6 • -12 • -15 	<ul style="list-style-type: none"> • 10 • 30 • 60 	<ul style="list-style-type: none"> • 5 • 10

Tableau II-3 : Conditions expérimentales de l'électrodéposition des particules d'Ag.

II.1.4. Les tests électrocatalytiques

a. Réduction du proton

La réduction du proton a été réalisée dans une solution contenant 0.1M d'acide sulfurique et 0.1M de sulfate de sodium (comme sel support).

b. Oxydation des sulfites

Les sulfites ont été oxydés par voltamétrie cyclique (1 cycle, $v=500$ mV/min, [E_0 , 1500 mV]) dans une solution de sulfite de sodium (Na_2SO_3) à différentes concentrations en présence de KCl . 0.1M

II.2. Dispositif électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour les dépôts électrochimiques, est composé d'une cellule électrochimique, à trois électrodes : l'électrode de référence (ER) au calomel saturé ECS, une contre électrode (CE) en platine et une électrode de travail (ET). Cette cellule est reliée à un Potentiostat-Galvanostat (PGP) avec des pinces métalliques et des fils électriques, le tout est piloté par un ordinateur grâce au logiciel « Volta master ».

Ce dernier donne accès :

- à la programmation et à l'exécution d'une expérience avec sauvegarde des paramètres et des résultats expérimentaux.
- au traitement des résultats et des courbes stockées.

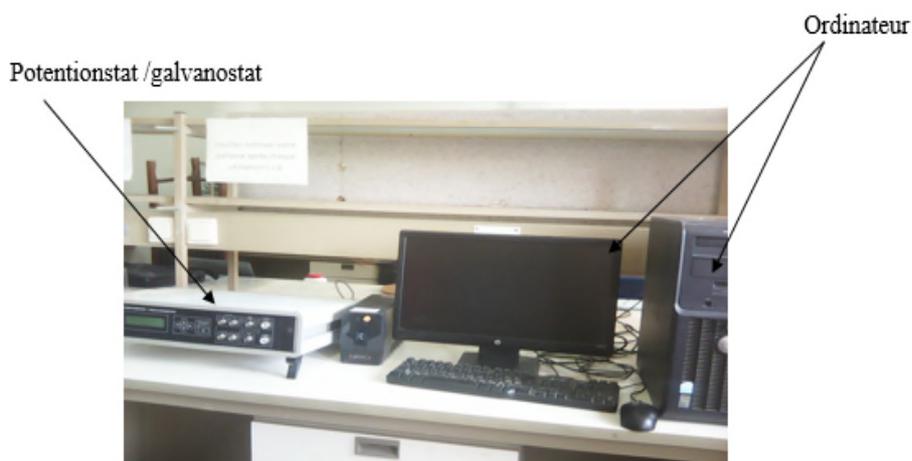


Figure II-5 : Représentation de l'appareillage électronique.

Le second dispositif est constitué d'un seul appareil de mesure de marque AUTOLAB intégrant à la fois un pontentiostat/galvanostat, commandé par le logiciel GPES pour les mesures de voltamétrie cyclique dans un large domaine de vitesse de balayage.



Figure II-6 : Dispositif expérimental de type AUTOLAB.

II.3. Bain ultrason

Afin d'améliorer la qualité des films polymériques, la synthèse a été faite en présence des ultrasons [71-72], en maintenant le mélange à une fréquence de 130 KHz pendant 60 min à basse température. Le bain ultrason utilisé durant nos expériences est présenté dans la figure II-7.



Figure II-7 : Bain ultrason.

II.4. Techniques de caractérisation électrochimique

Pendant notre étude nous avons utilisé différentes méthodes électrochimiques qui sont :

II.4.1. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

Un processus électrochimique global peut être décomposé en plusieurs réactions chimiques et/ou électrochimiques élémentaires. Les techniques électrochimiques stationnaires (tracé de courbes courant potentiel stationnaires) permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la réaction globale du processus. L'emploi des techniques non stationnaires, telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique, permet de séparer les différentes réactions élémentaires dans la mesure où elles possèdent des constantes de temps suffisamment distinctes.

➤ **Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique**

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

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du

Rapport : $Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$ où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est une perturbation à un

potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (figure II-8):

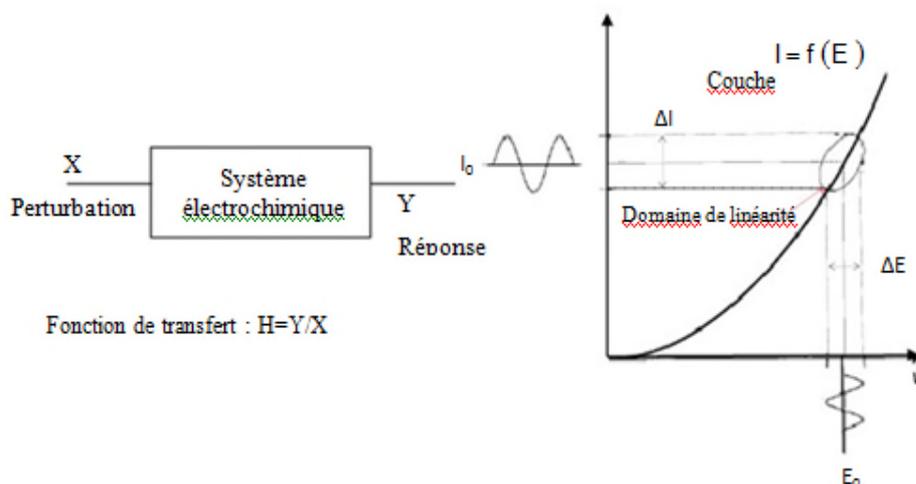


Figure II-8 : Principe d'une mesure d'impédance.

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

Représentation dans le plan de Nyquist

Cette représentation tracée (figure II.9) selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée.

Représentation dans le plan de Bode

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

C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut distinguer les différentes étapes mises en jeu dans le mécanisme [73].

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

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

$$\text{Impédance de la double couche : } Z_c = \frac{-j}{C_{dc} \cdot \omega} \quad (\text{II-4})$$

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

Impédance faradique : Z_F

Ajoutons en série à ces impédances une résistance de l'électrolyte R_s , ce qui conduit ainsi à un schéma électrique équivalent de la figure II-9(a) et l'impédance totale s'écrit :

$$Z_t = R_s + \frac{Z_F}{1+j\omega C_{cd} Z_F} \quad (\text{II-5})$$

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

En général, pour un système polypyrrole/métal noble, le spectre d'impédance électrochimique se compose d'un demi-cercle qui correspond au transfert de la charge, suivi d'une droite, dont la pente est 45° , associée à l'impédance de diffusion et finalement, d'une verticale indiquant un comportement purement capacitif (figure II-9).

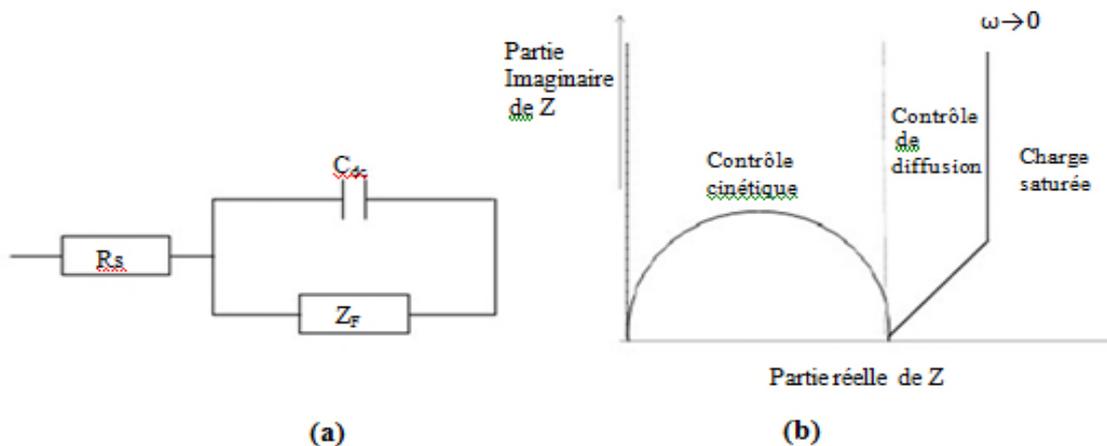


Figure II-9 : (a) Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique Schéma de Randles (b) Diagramme d'impédance schématisant les régimes de contrôle cinétique, de diffusion et de charge saturée [74]

II.4.2. Voltamétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique basée sur la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée (dans nos expériences, c'est le potentiel d'abandon de l'électrode de travail) aux bornes d'une cellule électrolyse et d'enregistrer la réponse en courant. Les courbes de polarisation $I=f(E)$ (ou courbes intensité potentiel) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimique mis en jeu.

Dans le cas d'un balayage cyclique en tension nous indiquons par des flèches le sens de balayage (Figure II-10). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont présentées sur la figure II-10.

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique

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

$E_{pa1/2}$, $E_{pc1/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

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

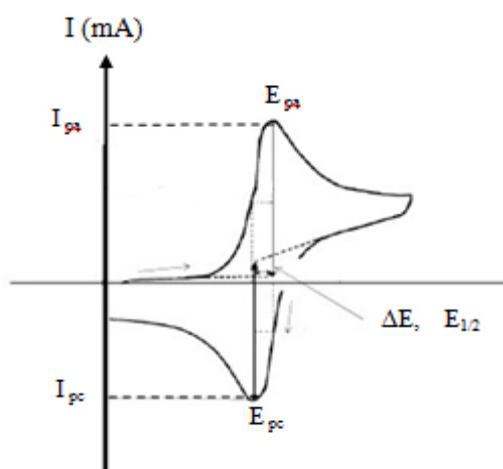


Figure II-10 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques

II.4.3. La Chronopotentiométrie

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

II.5. Analyse structurale et morphologique de l'électrode de travail

II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la topographie ou la morphologie d'une surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante. Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le spectromètre utilisé est de marque Merlin Carl Zeiss microscopie couplé avec analyse par Dispersion d'Energie de rayon X (EDX) (Figure II.11).



Figure II-11 : Appareil MEB.

II.5.2. Analyse par Dispersion d'Energie de rayon X (EDX)

L'analyse EDX est une technique associée aux observations par MEB afin d'analyser l'échantillon sur des endroits de la surface bien déterminée, elle permet la détermination de la nature et de la concentration semi quantitative des éléments présents. Son principe est de bombarder un échantillon avec des électrons et analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon. Le détecteur est alors un semi-conducteur qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon. De la sorte, les transitions radiatives propres à chaque élément peuvent être identifiées par des pics sur le spectre.

II.5.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayon X permet de connaître sa nature cristallographique. L'angle (2θ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue une empreinte caractéristique des structures cristallines analysées. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué par un tube émetteur de rayons X qui irradie un échantillon, lequel diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détecteur. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre).

Les mesures de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre du type "Expert Prof Panalytical, type MPD et système vertical 2 θ " (Figure II-12). Il est doté d'un tube à anticathode en cuivre, un PDS (Programme divergence Slit, programme antiscatér) et une plateforme Spiner. La tension utilisée est de 45kV et le courant est de 30mA [75].



Figure II-12: Diffraction des Rayons X (DRX).

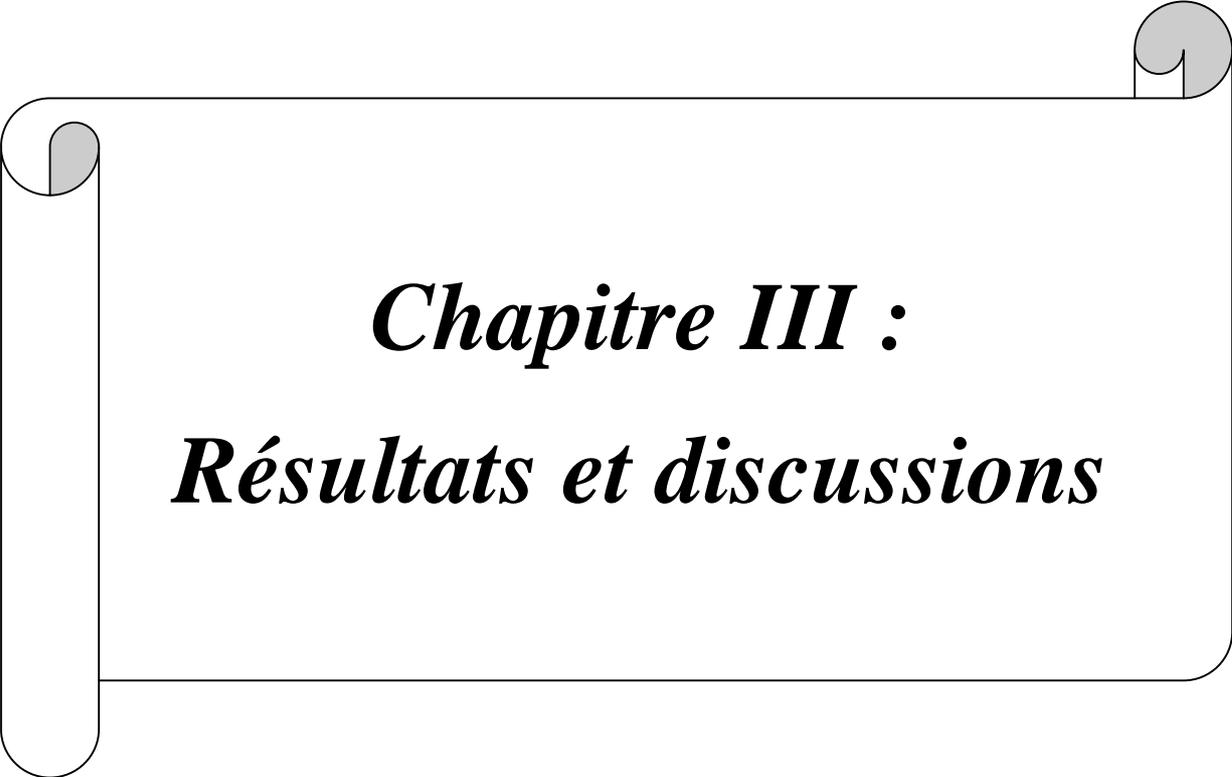
II.5.4. Spectroscopie infrarouge (IR)

Pour déterminer la présence des chaînes de PPy sur le papier, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge (IR), cependant cette méthode ne fonctionne que pour des échantillons sous forme de poudre. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

(FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements (Figure II-13). Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres mesurent les nombres d'ondes (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant ainsi une identification des groupements chimiques [76].



Figure II-13 : Appareil Infra-rouge.



Chapitre III :
Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats obtenus concernant l'élaboration d'une électrode composite, nommée PPy/NTCs/Papier, par synthèse sonochimique d'un film de PPy sur un support inerte en papier modifié par des nanotubes de carbone et ceux relatifs à la modification de cette électrode par l'incorporation de particules métalliques (Fe, Co, Cu, Ni, Au, Ag) par le processus d'électrodéposition. Nous exposons également les résultats relatifs au comportement électrochimique de ce matériau dans une solution de H_2SO_4 0,5 M et son comportement électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de réduction du proton et de la réaction d'oxydation des sulfites.

III.1. Synthèse et caractérisation du film PPy/NTCs déposé sur le papier

III.1.1. Synthèse du film PPy/NTCs déposé sur le papier par voie oxydative

Le polypyrrole est déposé par voie sonochimique sur un substrat en papier cellulosique suivant le protocole cité dans le chapitre II. Les paramètres de synthèse tels que le rapport molaire oxydant/monomère/dopant, la température de polymérisation (ie, ox/monomère/dopant = 2,33/1/0,6, $T = 5^\circ\text{C}$). Les autres paramètres de synthèse (fréquence du bain ultrason, nature du dopant, temps de diffusion et le temps de polymérisation) ont été optimisés par rapport à la réponse électrocatalytique vis-à-vis de la réduction du proton de l'électrode PPy/NTCs/Papier dans une solution de $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.1\text{M}$.

III.1.2. Caractérisation électrochimique de l'électrode PPy/NTCs/Papier

a. Comportement électrochimique de l'électrode PPy/NTCs/Papier dans une solution de H_2SO_4 0.5M

Après avoir synthétisé un film de polypyrrole sur le substrat en papier, dans les conditions fixées au préalable (fréquence du bain ultrason =130 kHz, $T=5^\circ\text{C}$, un temps de diffusion de 30 min, un temps de polymérisation de 60 min, une concentration de 0.1M en pyrrole, 0,12M en tosylate de sodium ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$) et une concentration de 0,46M en FeCl_3) en s'inspirant des travaux de la littérature sur les dépôts de PPy sur des substrats inerts [37, 38], nous avons procédé à l'étude du comportement électrochimique de l'électrode PPy/NTCs/Papier par voltamétrie cyclique, dans une solution de H_2SO_4 0.5M dans la gamme de potentiel allant de $-0,2$ à $-0,6\text{V}/\text{ECS}$ à une vitesse de balayage de 500 mV/min.

La figure III-1 montre les voltampérogrammes cycliques des films synthétisés par polymérisation sonochimique du pyrrole sur des feuilles de papier nu (PPy/Papier) et décoré

par des nanotubes de carbone (PPy/NTCs/Papier). Le même comportement est observé pour les deux films dans le sens où l'on peut observer de larges voies anodiques et cathodiques. La propriété redox du polypyrrole est liée aux processus d'insertion/expulsion d'anions et de cations. L'ion SO_4^{2-} présent dans l'électrolyte support diffuse facilement à l'intérieur et à l'extérieur du polymère pendant les processus redox afin de neutraliser la charge du film de polypyrrole. Les pics anodiques et cathodiques expliquent ainsi la libération et l'insertion des ions sulfate [77].

La figure III-1 montre aussi que le courant redox du film PPy/NTCs/Papier est plus important comparativement à celui du PPy déposé sur du papier nu. Cela explique que la présence des nanotubes de carbone augmente la conductivité et les performances du polypyrrole.

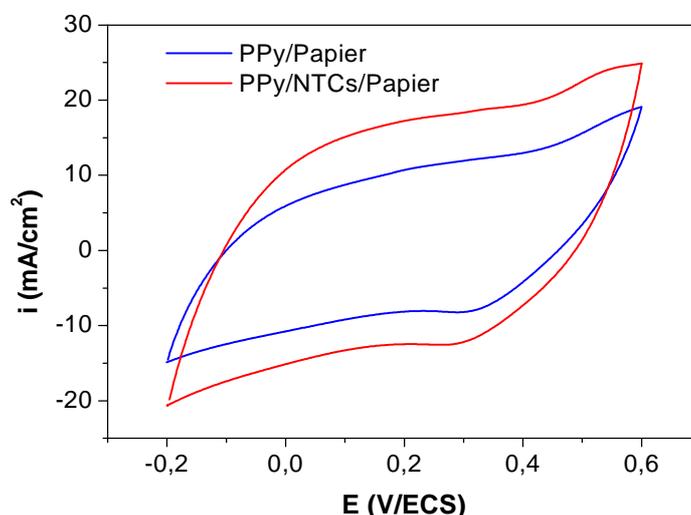


Figure III-1 : Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy/NTCs/Papier et PPy/Papier dans le milieu H_2SO_4 0,5 M, à 500mV/min.

b. Caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'appuyer l'étude voltampérométrique réalisée pour l'exploration du comportement électrochimique de l'électrode PPy/NTCs/Papier et celle de PPy/Papier dans une solution de H_2SO_4 0.5M, nous avons réalisé une mesure d'impédance électrochimique au potentiel du pic cathodique (0,3 V) en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude 10mV sur un domaine de fréquences allant de 100 KHz à 10 mHz.

Le spectre est composé d'un demi-cercle qui correspond au transfert de charge (R_t) se produisant à l'interface électrode/électrolyte et à la capacité de double couche, suivi d'une droite, dont la pente est à 45° , associée à l'impédance de diffusion (transfert de masse) et

finalement, d'une verticale indiquant un comportement purement capacitif (Figure III-2). En effet, la résistance de polarisation (résistance de transfert de charge " R_t ") qui représente le diamètre de la boucle et qui est inversement proportionnelle à la conductivité du matériau, est plus importante dans le cas du film PPy déposé sur du papier nu (en absence des NTCs) comparativement au film PPy/NTCs/Papier, ce qui confirme une fois de plus l'amélioration de la conductivité du film lorsque le papier est décoré de NTCs. Ce résultat concorde avec ceux obtenus par la voltamétrie cyclique.

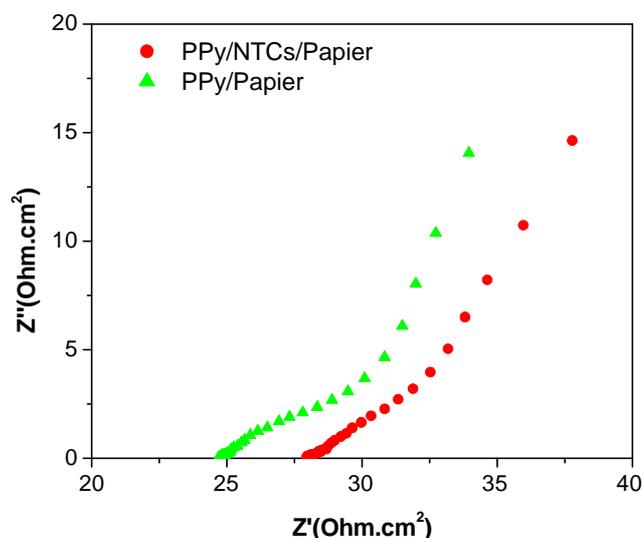


Figure III-2: Diagramme d'impédance enregistré sur les électrodes PPy/NTCs/Papier et PPy/Papier au potentiel de polarisation de -0,3 V/ECS dans une solution de H₂SO₄ (0.5M).

III.1.3. Optimisation des paramètres de synthèse de PPy sur le support NTCs/Papier

Afin d'optimiser les paramètres de synthèse de PPy sur le support en papier modifié par les NTCs, nous avons procédé à l'étude de la réaction de réduction du proton comme test électrocatalytique :



Pour cela, une étude voltampérométrique a été suivie dans un milieu de H₂SO₄ (0.1M) en présence de Na₂SO₄ (0.1M) comme sel support.

a. Effet de la fréquence du bain ultrason

La fréquence des ondes ultrasonores a une influence considérable sur le comportement électrochimique du film PPy/NTCs/Papier. En effet des travaux antérieurs ont expliqué que les ondes ultrason permettent une bonne dispersion, avec une taille réduite, des particules de PPy [78]. Les voltampérogrammes enregistrés pour des films synthétisés à différentes fréquences (un temps de polymérisation de 60 min, un temps de diffusion de 30 min et une température de 5°C) (Figure III-3), montrent que le film obtenu à une fréquence de 130 kHz exhibe un pic de réduction de H^+ situé à un potentiel plus positif (-550mV/ECS) avec une densité de courant de $-3,5 \text{ mA/cm}^2$ comparativement au film obtenu à une fréquence basse (35 kHz) qui présente un pic à un potentiel plus négatif de -1250 mV/ECS. Cela explique que le film obtenu à haute fréquence est beaucoup plus performant.

Suite à ces résultats, nous avons conclu qu'il serait préférable pour l'élaboration de notre film, de fixer la fréquence du bain ultrason à 130kHz.

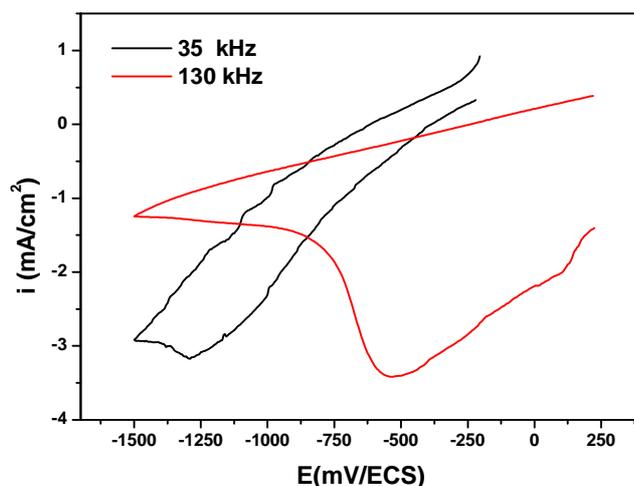


Figure III-3 : Voltampérogrammes de réduction du proton sur l'électrode PPy/NTCs/Papier dans $[H_2SO_4]=0.1M$, $[Na_2SO_4]=0.1M$, $v=500\text{mV/min}$, $S=2\text{cm}^2$.

b. Effet du dopant

En fixant la fréquence du bain à 130 kHz, le temps de polymérisation à 60 min, le temps de diffusion à 30 min et la température à 5°C, nous avons étudié la réponse électrocatalytique des électrodes PPy/NTCs/Papier obtenues en synthétisant le PPy en présence de différents

dopants (Figure III-4). Nous remarquons que l'activité de ces électrodes vis-à-vis de la réduction du proton est meilleure dans le cas du film synthétisé en présence de Tosylate de sodium comme dopant. En effet, plusieurs travaux de la littérature ont relaté le fait que le PPy dopé au tosylate a une conductivité et une stabilité supérieures à celles du PPy dopé au chlorure ou autres dopants [79].

Pour le reste de notre étude nous avons choisi le meilleur dopant qui est le tosylate de sodium.

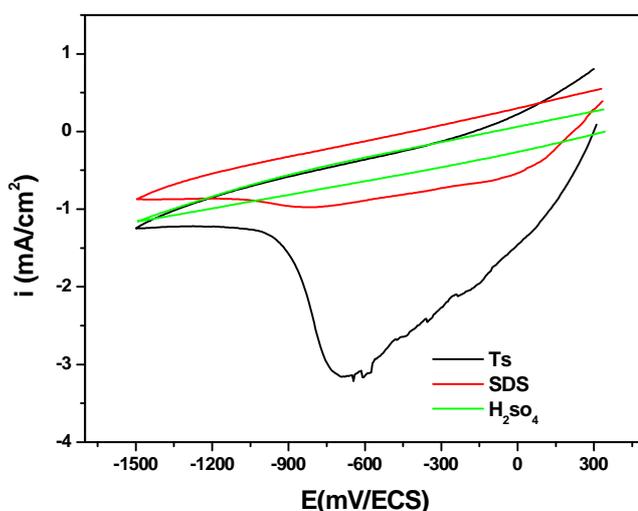


Figure III-4 : Voltampérogrammes de réduction du proton sur l'électrode PPy/NTCs/Papier, obtenue pour différents dopants, dans $[H_2SO_4]=0.1M$, $[Na_2SO_4]=0.1M$, $v=500mV/min$.

c. Effet du temps de diffusion

Le temps de diffusion du pyrrole sur la surface du support en papier a une grande influence sur la qualité et la réactivité électrochimique du film PPy/NTCs/Papier, synthétisé à $T=5^{\circ}C$, à un temps de polymérisation de 60 min et une concentration de 0.1M en pyrrole. La figure III-5 présente les voltampérogrammes de réduction de H^+ sur des films de PPy/NTCs/Papier, synthétisés à différents temps de diffusion, dans le milieu H_2SO_4 0.1M, Na_2SO_4 0.1M. Les résultats montrent que la réactivité de l'électrode est plus prononcée avec le film obtenu à un temps de diffusion de 15 min comparativement aux films obtenus à des temps de diffusion plus élevés. Pour cela, ce temps de 15min est choisi comme temps optimal de diffusion de pyrrole et sera maintenu pour le reste de notre travail.

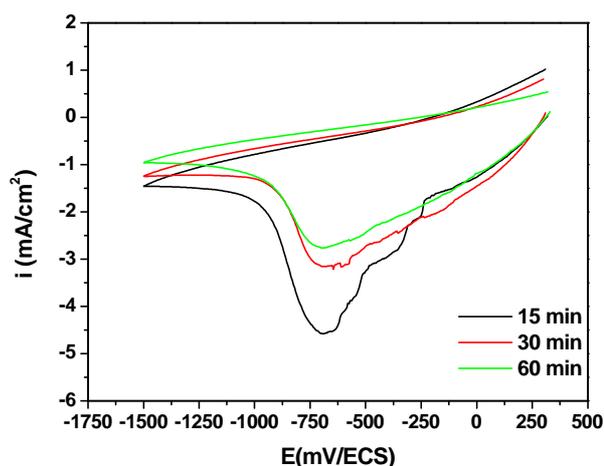


Figure III-5 : Voltampérogrammes de réduction du proton sur des films PPy/NTCs/Papier obtenus à différents temps de diffusion, dans $[H_2SO_4]=0.1M$, $[Na_2SO_4]=0.1M$, à $500mV/min$.

d. Effet du temps de polymérisation

La figure III-6 montre les courbes courant-potential de la réduction du proton sur les électrodes synthétisées à différentes durées de synthèse dans la solution H_2SO_4 0.1M, Na_2SO_4 0.1M. Le courant de réduction est très amélioré dans le cas du film PPy synthétisé pendant 60 minutes. Plusieurs travaux ont expliqué que les ondes ultrason initient la polymérisation en cassant les liaisons chimiques des molécules et améliorent ainsi la vitesse de polymérisation comparativement à la synthèse chimique qui prend plus de temps [37, 80].

Ce résultat confirme qu'en présence des ultrasons le temps de polymérisation se réduit. En effet, les performances électrocatalytiques du film obtenu à 60 min sont meilleures de point de vue courant et potentiel du pic de réduction de H^+ comparativement au film obtenu après 2h de polymérisation. Ainsi pour le reste de notre travail, on fixe le temps de polymérisation à 60 min.

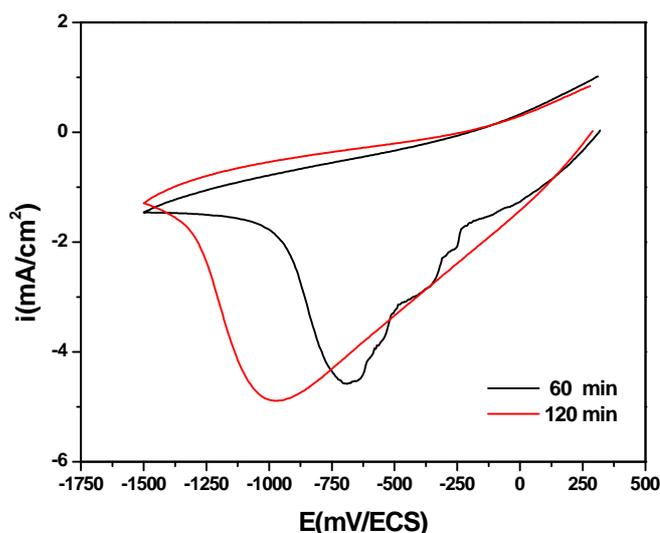


Figure III-6 : Voltampérogrammes de réduction du proton sur des films PPy/NTCs/Papier obtenus à différents temps de polymérisation, dans $[H_2SO_4]=0.1M$, $[Na_2SO_4]=0.1M$, à $500mV/min$.

III.1.4. Caractérisation du film PPy/NTCs/Papier

a. Caractérisation par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX

La figure III-7 montre des micrographies MEB du support en papier cellulosique nu (Figure III-7(a)), du papier revêtu de nanotubes de carbone (Figure III-7(b)) et du composite PPy/NTCs/Papier (Figure III-7(c)) au même grossissement. On remarque que les microfibrilles de papier sont clairement visibles sur toutes les images pour la barre d'échelle de $5\mu m$. La figure III-7(a) (papier nu) et la figure III-7(b) (NTCs/papier) ne montrent quasiment aucune différence nette dans le sens où les nanotubes NTCs sont difficilement visibles. En revanche, à plus fort grossissement (en retrait de la figure III-7(b), barre d'échelle de 300 nm), on peut facilement observer la couche continue de nanotubes NTCs torsadés.

En présence de PPy sur le papier revêtu de NTCs fonctionnalisés, on remarque que les fibres du papier sont très bien recouvertes de polypyrrole qui présente une structure de chou-fleur dispersé uniformément sur toute la surface. A fort grossissement (en retrait de la figure III-7(c), barre d'échelle 300 nm), on voit que le PPy enveloppe uniformément les NTCs comme on l'a trouvé précédemment pour les revêtements de PANI sur des NTCs fonctionnalisés aux sels de diazonium [81].

La figure III-8 (a) illustre le spectre EDX relatif au support NTCs/Papier. L'analyse montre la présence de pics relatifs aux différents éléments de composition du papier à savoir l'oxygène, le carbone, et d'autres éléments en trace tel que l'aluminium, le soufre et l'azote. Le spectre EDX du film composite PPy/NTCs/Papier représenté sur la figure III-8(b) met en évidence la présence des principaux éléments de PPy à savoir le carbone et l'azote, de l'oxygène et l'élément chlore qui représente un constituant de la solution de synthèse apporté par l'agent oxydant FeCl_3 et des traces de soufre.

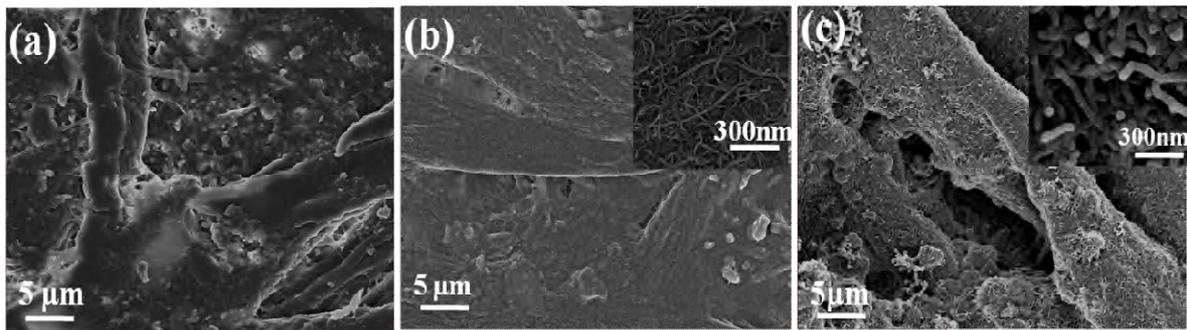


Figure III-7: Photographies MEB de : (a) papier cellulosique, (b) NTCs/Papier et (c) PPy/NTCs/Papier

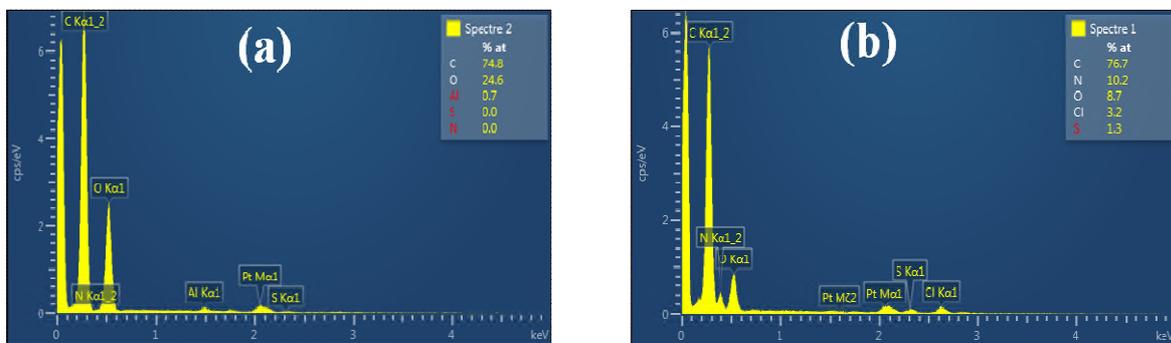


Figure III-8: Spectre EDX de : (a) NTC/Papier et (b) PPy/NTCs/Papier.

b. Caractérisation par infrarouge

Les spectres IR du substrat en Papier et du film synthétisé PPy/NTCs/Papier sont représentés sur la figure III-9. Le spectre relatif au papier nu (Figure III-(a)) montre les bandes d'absorption typiques et caractéristiques de la cellulose. La bande à 3286 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement des liaisons O-H des fonctions alcool de la cellulose [82]. Les bandes d'absorption situées autour de 2900 cm^{-1} et 1160 cm^{-1} sont respectivement associées à la

vibration d'étirement C-H dans la cellulose [83] et aux vibrations d'étirement de la liaison C-O-C [84]. La bande à 1023 est attribuée à la vibration d'étirement C-O [85]. La présence du groupe C-H est supportée par la bande de vibration autour de 1435 cm^{-1} [86] et les bandes proches de 1315 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} sont attribuées à la liaison de déformation O-H.

Le spectre (b) présente toutes les bandes caractéristiques de la phase PPy/NTCs/Papier, indiquant la formation effective de PPy par polymérisation sonochimique. Le pic situé à 1540 cm^{-1} est lié au mode d'étirement C-N/C=C de l'anneau de Pyrrole [87]. Le pic à 1158 cm^{-1} est affecté à la vibration dans le plan C-H de l'étirement C-N de PPy. De plus, les pics entre 1000 et 900 cm^{-1} sont causés par la vibration C-H du PPy dopé [87] et les bandes 1023 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} et la bande 1435 cm^{-1} ont disparu dans le composite PPy /NTCs/Papier et cette disparition est due aux interactions physicochimiques des groupes OH du papier cellulosique avec la matrice polypyrrole pour former le composite conducteur.

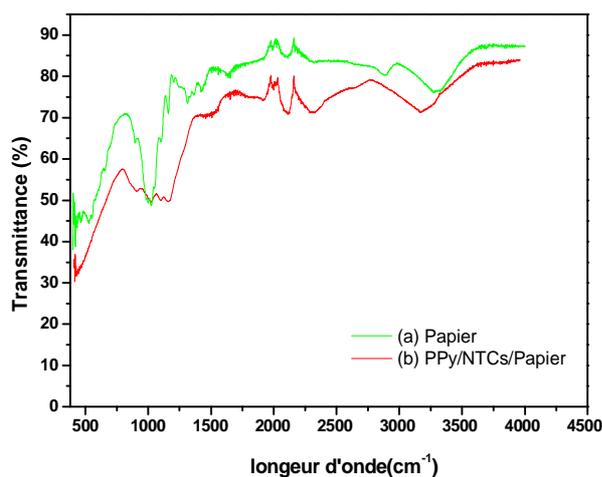


Figure III-9 : Spectres infrarouge du Papier et PPy/NTCs/Papier

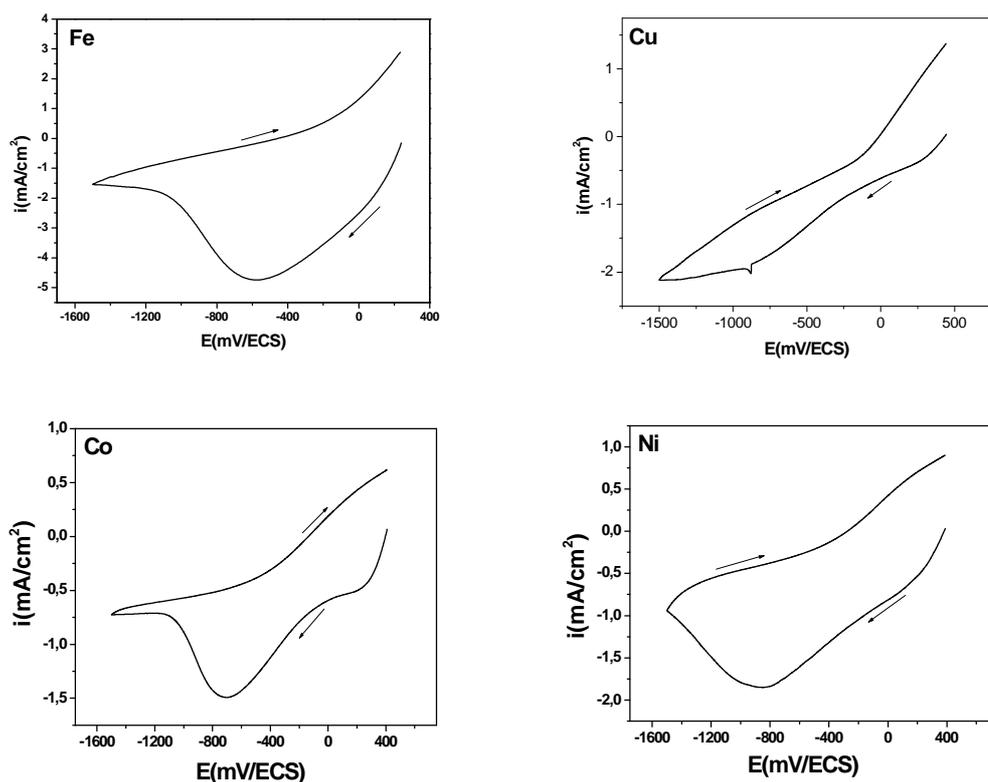
III.2. Modification des films PPy/NTCs/Papier par des particules métalliques et étude de leur activité électrocatalytique

Dans cette partie, nous avons procédé à la modification du film PPy/NTCs/Papier par électrodéposition de particules métalliques dans le but d'améliorer sa réactivité électrochimique et son activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction du proton et de l'oxydation des sulfites.

III.2.1. Electrodeposition de particules métalliques sur l'électrode PPy/NTCs/Papier

Le film PPy/NTCs/Papier a été modifié par électrodeposition de différentes particules métalliques à savoir le Fe, Cu, Co, Ni, Ag et Au, par mode potentiodynamique dans des solutions de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ (4 mM), CuSO_4 (10 mM), CoSO_4 (10 mM), NiSO_4 (10 mM), Ag_2SO_4 (10 mM), chlorure d'or HAuCl_4 0.1mM et KCl 0.1M respectivement, pour un cycle de balayage à une vitesse de 100 mV/min, en balayant le potentiel à partir du potentiel libre de l'électrode vers un potentiel cathodique de -1500mV/ECS.

La figure III-10 présente les courbes courant-potentiel correspondant à la réduction des différentes particules métalliques sur l'électrode composite. On remarque une chute de courant correspondant à la nucléation des différentes particules métalliques à la surface de l'électrode, suivie d'un pic cathodique situé entre -500mV/ECS, -850mV/ECS qui correspond au dépôt de ces métaux à la surface de l'électrode PPy/NTCs/Papier.



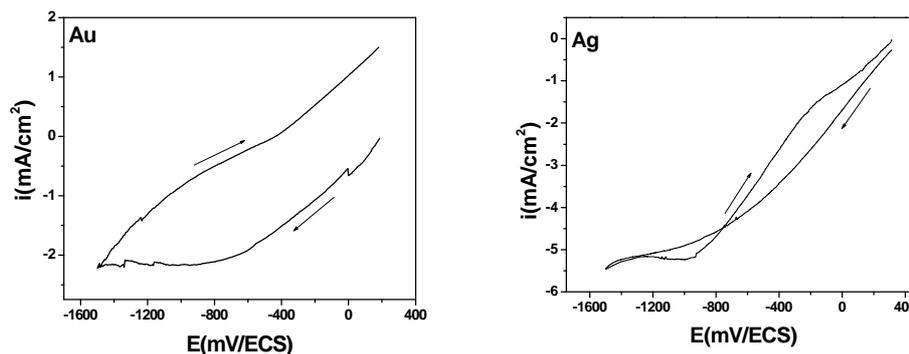


Figure III-10 : Voltampérogrammes d'électrodéposition des particules métalliques sur PPy/NTCs/Papier à $v=100\text{mV/min}$, $S=3\text{cm}^2$

III.2.2. Caractérisation des films Métal/PPy/NTCs/Papier par la DRX

Après avoir modifié le film PPy/NTCs/Papier par les différentes particules métalliques, nous avons effectué la caractérisation de ces films par la diffraction des rayons X (Figure III-11) afin de confirmer la présence de ces particules et pour l'étude de la structure cristalline du film PPy/NTCs/Papier modifié et non modifié. Les diagrammes DRX enregistrent des pics de diffraction à des valeurs 2θ de $12,25^\circ$, $22,7^\circ$ qui sont attribués au plan de réseau de la cellulose cristalline [88,89]. Le large pic faible à une valeur de 2θ entre 25° et 30° est caractéristique de la structure amorphe de PPy [90].

- Pour le composite Ag/PPy/NTCs/Papier: Cinq pics de diffraction apparaissent à $2\theta = 38,11^\circ$, $44,27^\circ$, $64,42^\circ$, $77,47^\circ$ et $81,5^\circ$, ce qui peut être assigné à la diffraction des différents plans de la phase cubique de l'argent [91], indiquant la présence de Ag métallique dans le composite.
- Pour le composite Au/PPy/NTCs/Papier : Deux pics larges à $2\theta=38,5^\circ$ et $2\theta=46,06^\circ$ relatifs à Au.
- Pour le composite Ni/PPy/NTCs/Papier : Deux pics à $2\theta=46.53^\circ$ et $2\theta=47.30^\circ$ relatifs au nickel.
- Pour le composite Co/PPy/NTCs/Papier : Deux pics à $2\theta=46.535^\circ$ et $2\theta=47.30^\circ$ relatifs au cobalt.
- Pour le composite Fe/PPy/NTCs/Papier : Deux pics à $2\theta=30^\circ$ et $2\theta=62^\circ$ relatifs à la magnétite Fe_3O_4 et 4 autres pics à $2\theta=35.80^\circ$, $40,08^\circ$, $43,67^\circ$ et $47,9^\circ$ relatifs à l'hématite Fe_2O_3 .

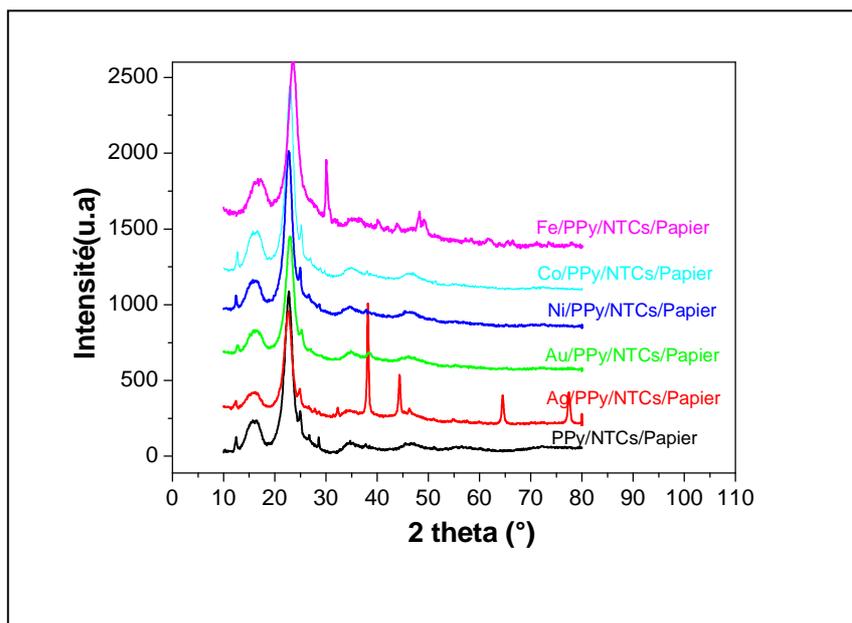


Figure III-11 : Diagrammes DRX d'une électrode PPy/NTCs/Papier modifiée par des particules métalliques et non modifiée.

III.2.3. Application à la réduction du proton

La réaction de réduction du proton a été testée sur les différentes électrodes modifiées dans H_2SO_4 0.1M et Na_2SO_4 0.1M. Les réponses électrocatalytiques vis-à-vis de cette réaction sont portées sur la figure III-12. D'après cette dernière, l'électrode PPy/NTCs/Papier modifiée avec l'argent présente une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de réduction du proton, un pic de réduction est observé à -600 mV/ECS avec une densité de courant plus importante de -8 mA/cm^2 , comparativement à ceux modifié par d'autres métaux et le film PPy/NTCs/Papier non modifiée qui présentent des pics de réduction moins intenses.

Pour la suite de notre travail, nous avons choisi l'argent comme meilleur métal présentant une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de H^+

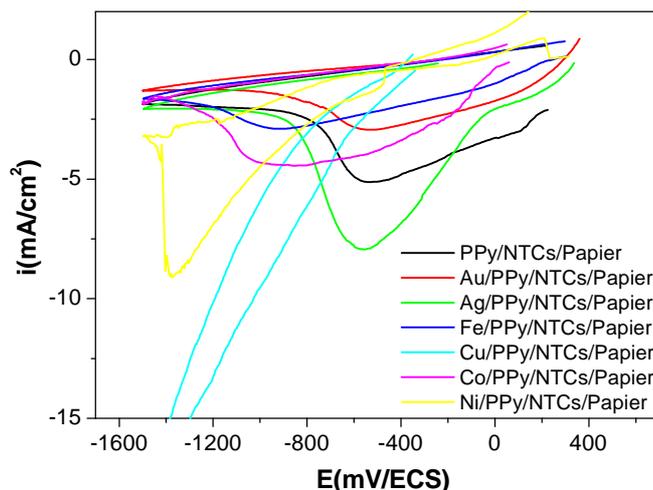


Figure III-12 : Voltampérométrie de réduction du proton sur les différentes électrodes modifiées, $[H_2SO_4]=0.1M$, $[Na_2SO_4]=0.1M$, $v = 500mV/min$, $S=2cm^2$.

A titre de comparaison, nous avons étudié la réponse électrocatalytique d'une plaque d'argent métallique dans le milieu H_2SO_4 0.1M et Na_2SO_4 0.1M (Figure III-13). Les résultats montrent que la plaque d'argent enregistre une chute de courant cathodique à partir de -660 mV et ne présente aucun pic de réduction. Par contre l'électrode Ag/PPy/NTCs/Papier, elle enregistre un pic de réduction de H^+ à -550 mV/ECS avec une densité de courant de -8 mA/cm². Cela peut être attribué à l'augmentation de la surface active causée par le dépôt de particules d'argent dispersées.

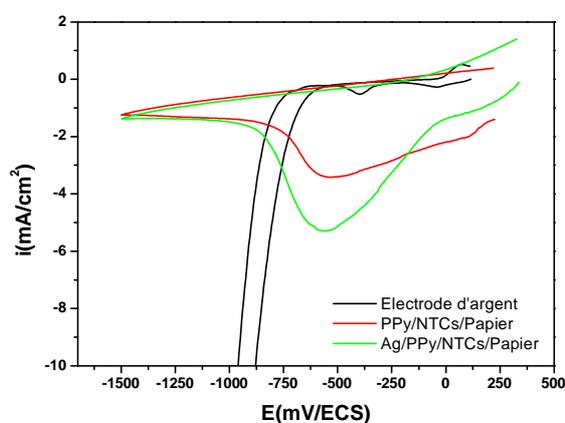


Figure III-13: Voltampérométrie de réduction du proton sur différentes électrodes dans $[H_2SO_4]=0.1M$, $[Na_2SO_4]=0.1M$, $V=500mV/min$, $S=2cm^2$.

III.3. Optimisation des paramètres de dépôt galvanostatique d'argent sur le film PPy/NTCs/Papier

Afin d'améliorer la réponse électrocatalytique du film modifié par l'argent, nous avons optimisé les paramètres d'électrodéposition de Ag, par mode galvanostatique, par rapport à la réaction de réduction de H^+ .

III.3.1. Effet du courant imposé

Le film PPy/NTCs/Papier a été modifié par électroréduction d'argent, dans une solution de sulfate d'argent Ag_2SO_4 10 mM, à différents courants imposés pendant 1heure. Les chronopotentiogrammes de réduction d'argent sur cette électrode PPy/NTCs/Papier sont présentés sur la figure III-14. Ces courbes exhibent un palier relatif à la réduction d'argent où on remarque une diminution du potentiel du palier de réduction avec l'augmentation du courant imposé.

Les réponses électrocatalytiques, vis-à-vis la réaction de réduction du proton, de ces films modifiés à différents courants de réduction d'argent, montrent que l'électrode modifiée à un courant de -6 mA, enregistre un pic de réduction situé à -500 mV/ECS et d'une densité de courant très importante d'environ $10 mA/cm^2$. Quant aux électrodes modifiées à des courants de -12 et -15 mA, elles exhibent un courant cathodique plus faible.

D'après les résultats obtenus, le film modifié à -6 mA est meilleur et ce courant de réduction d'argent sera maintenu pour le reste de notre travail.

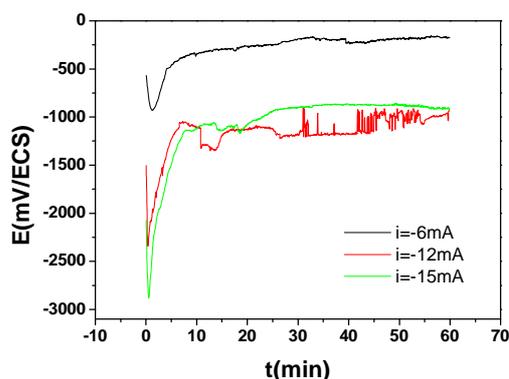


Figure III-14 : Chronopotentiogrammes de réduction de Ag sur le film PPy/NTCs/Papier à différents courants imposés, $S = 1 cm^2$

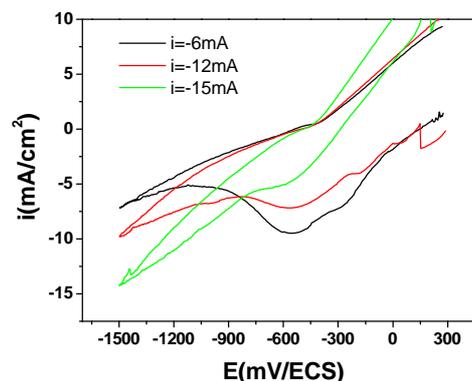


Figure III-15 : Volampérogrammes de réduction du proton. $[H_2SO_4] = 0.1 M$, $[Na_2SO_4] = 0.1 M$ à $500 mV/min$, sur des électrodes de PPy/NTCs/Papier modifiées avec Ag à différents courants imposés

III.3.2. Effet du temps de modification

La figure III-16 présente les voltampérogrammes de réduction de H^+ sur les différentes électrodes PPy/NTCs/Papier modifiées par Ag déposé à -6 mA et à différents temps de dépôt, le temps de modification du polymère PPy/NTCs/Papier par des particules d'argent a une grande influence sur l'activité électrocatalytique de ce film vis-à-vis de la réduction du proton. En effet, le meilleur courant de réduction de H^+ est obtenu à 30 min (deux fois plus intense qu'à 10 et 60 min de dépôt) pendant que le potentiel du pic cathodique ne varie pas d'une manière considérable. Ces résultats nous mène à fixer le temps de modification pour le reste de notre travail.

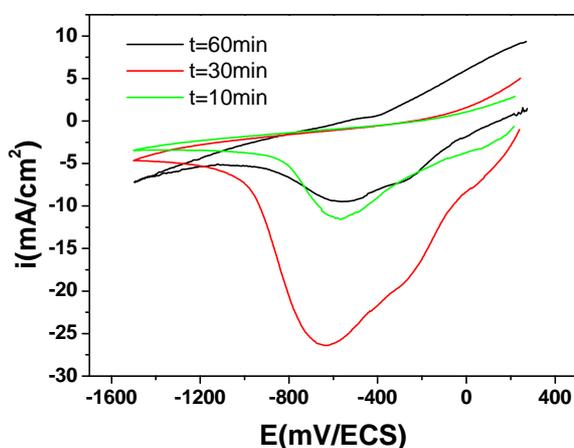


Figure III-16 : Voltampérogrammes de réduction du proton. $[H_2SO_4]=0.1M$ $[Na_2SO_4]=0.1M$ à 500 mV/min, sur des électrodes de PPy/NTCs/Papier modifiées avec Ag déposé à différents temps. $S=1cm^2$

III.3.2. Effet de la concentration en Ag

La réponse électrocatalytique de l'électrode PPy/NTCs/Papier modifiée par des particules d'argent à deux concentrations différentes dans les conditions optimales ($i = -6$ mA, $t = 30$ min), montre que le courant du pic de réduction de H^+ est proportionnel à la concentration des ions Ag^+ dans la solution d'électrodéposition de Ag, (figure III-17).

Nous remarquons que la meilleure densité de courant cathodique de réduction du proton a été obtenue avec le film Ag/PPy/NTCs/Papier déposé à $i = -6$ mA, $t = 30$ min et $[Ag_2SO_4] = 10$ mM.

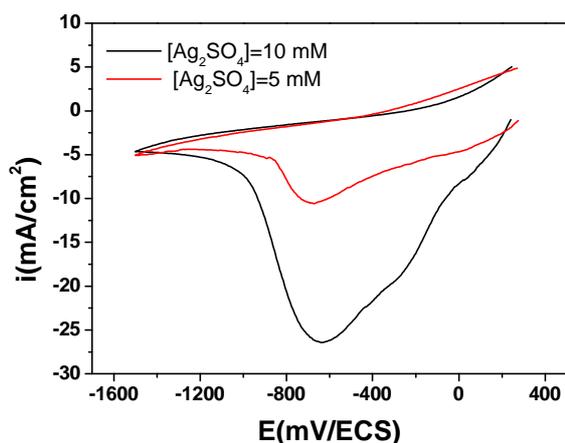


Figure III-17 : Voltampérommes de réduction du proton. $[H_2SO_4]=0.1M$
 $[Na_2SO_4]=0,1M$ à 500 mV/min , sur des électrodes de $Ag/PPy/NTCs/Papier$ à différentes concentrations de sulfate d'argent.

III.4. Application à l'oxydation des sulfites

Dans cette partie, nous avons testé quelques électrodes modifiées vis-à-vis de la réaction d'oxydation des sulfites. La réaction est effectuée par voltamétrie cyclique, dans le milieu Na_2SO_3 (5 mM) en présence de $KCl=0,1M$ comme sel support, à $pH=6$, avec une vitesse de balayage $v=500\text{ mV/min}$, et la surface mise en contact des électrodes est $S=2\text{cm}^2$. Les voltampérommes d'oxydation de SO_3^{2-} sur ces différentes électrodes sont représentés sur la figure III-18. D'après cette dernière, l'électrode $PPy/NTCs/Papier$ modifiée avec le fer présente une bonne activité électrocatalytique envers l'oxydation des sulfites. Un pic d'oxydation est observé aux alentours de 800 mV/ECS avec une densité de courant de 3.5 mA/cm^2 , comparativement à l'électrode $PPy/NTCs/Papier$ non modifiée et celles modifiées par d'autres particules métalliques qui ne présentent aucun pic.

Pour s'assurer que la réponse de l'électrode $Fe/PPy/NTCs/Papier$ correspond à l'oxydation des sulfites, un test a été effectué en absence des ions SO_3^{2-} dans la solution, c'est à dire dans une solution de $KCl\ 0.1M$. Les résultats montrent que l'électrode n'enregistre aucun pic anodique.

Enfin nous pouvons conclure que l'incorporation des particules de fer dans la matrice du film $PPy/NTCs/Papier$, améliore son activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation des sulfites.

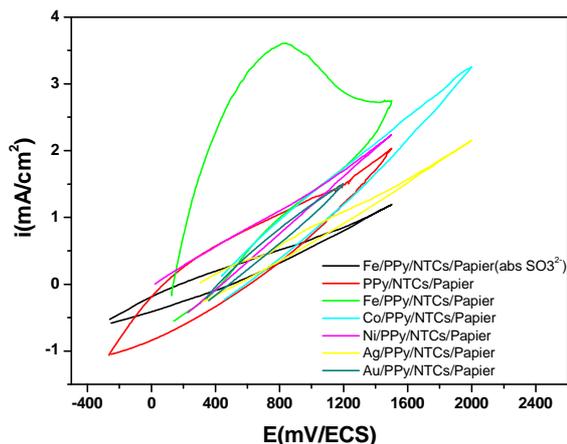


Figure III-18 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites sur différentes électrodes modifiées. $[\text{Na}_2\text{SO}_3]=5\text{mM}$, $[\text{KCl}]=0,1\text{M}$, $v=500\text{mV/min}$.

- **Effet de la concentration des sulfites sur la réponse électrocatalytique de l'électrode Fe/PPy/NTCs/Papier**

L'effet de la concentration des sulfites sur la réponse électrocatalytique de l'électrode Fe/PPy/NTCs/Papier est étudié. La figure III-19 représentant les voltampérogrammes d'oxydation à différentes concentrations de l'ion SO_3^{2-} , révèle que le courant des pics d'oxydation des sulfites varie proportionnellement avec la concentration de cette espèce.

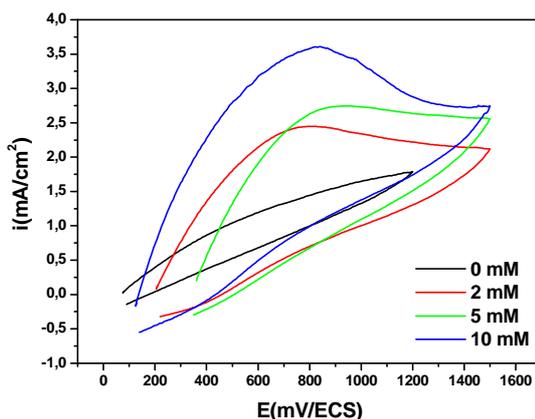


Figure III-19 : Voltampérogrammes d'oxydation des sulfites à différentes concentrations sur l'électrode Fe/PPy/NTCs/Papier. $[\text{KCl}]=0,1\text{M}$, $v=500\text{mV/min}$.



Conclusion
Et
Perspectives

Conclusion

L'objectif de notre travail est d'élaborer et de caractériser un matériau d'électrode composite à base de PPy déposé sur un support inerte et flexible en papier décoré de nanotubes de carbone fonctionnalisés. Cette électrode a été modifiée par la suite, par des particules métalliques dans le but d'améliorer sa conductivité et ses propriétés électrochimiques.

Lors de cette étude, nous avons étudié le comportement électrochimique du support PPy/Papier nu et recouvert de PPy (PPy/NTCs/Papier) dans une solution H_2SO_4 , afin de montrer l'effet des NTCs, greffés à la surface du papier, sur les caractéristiques physico-chimiques du film PPy. Nous avons également optimisé les paramètres de synthèse sonochimique de PPy sur le support NTCs/Papier tels que, la fréquence des ondes ultrasonores, le type de dopant, le temps de diffusion du monomère et le temps de polymérisation, par rapport à la réactivité électrochimique des films synthétisés vis-à-vis de la réaction de réduction du proton, dans le milieu H_2SO_4 .

Par la suite, nous avons modifié l'électrode PPy/NTCs/Papier par électrodéposition de plusieurs particules métalliques en vue d'améliorer son activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction de H^+ et l'oxydation de l'ion sulfite (SO_3^{2-}).

Les résultats ont montré que la polymérisation de PPy par voie sonochimique s'est effectuée avec succès et rapidement en obtenant un bon film adhérent couvrant toute la surface du papier. Le greffage de nanotubes de carbone sur la surface du papier a amélioré, d'une manière significative, les performances de PPy et a augmenté sa conductivité.

L'analyse IR du composite a montré les bandes caractéristiques de PPy et de la cellulose du papier, confirmant ainsi la formation du composite PPy/NTCs/Papier.

Une meilleure activité électrocatalytique du composite, vis-à-vis de la réduction du proton, est obtenue lorsque le PPy est synthétisé en présence de tosylate de sodium comme dopant, à une fréquence de 130 kHz du bain ultrason, à un temps de diffusion du monomère de 15 mn, un temps de polymérisation de 60 mn et en fixant le rapport molaire oxydant/monomère/dopant à 2,33/1/0.6.

Les photographies MEB ont confirmé la présence d'une couche continue de nanotubes NTCs torsadés à la surface du papier cellulosique, comme on a observé, à fort grossissement, que le polypyrrole a uniformément enveloppé les NTCs.

Le spectre EDX du composite PPy/NTCs/Papier met en évidence la présence des principaux éléments de PPy et les éléments constituant la solution de synthèse.

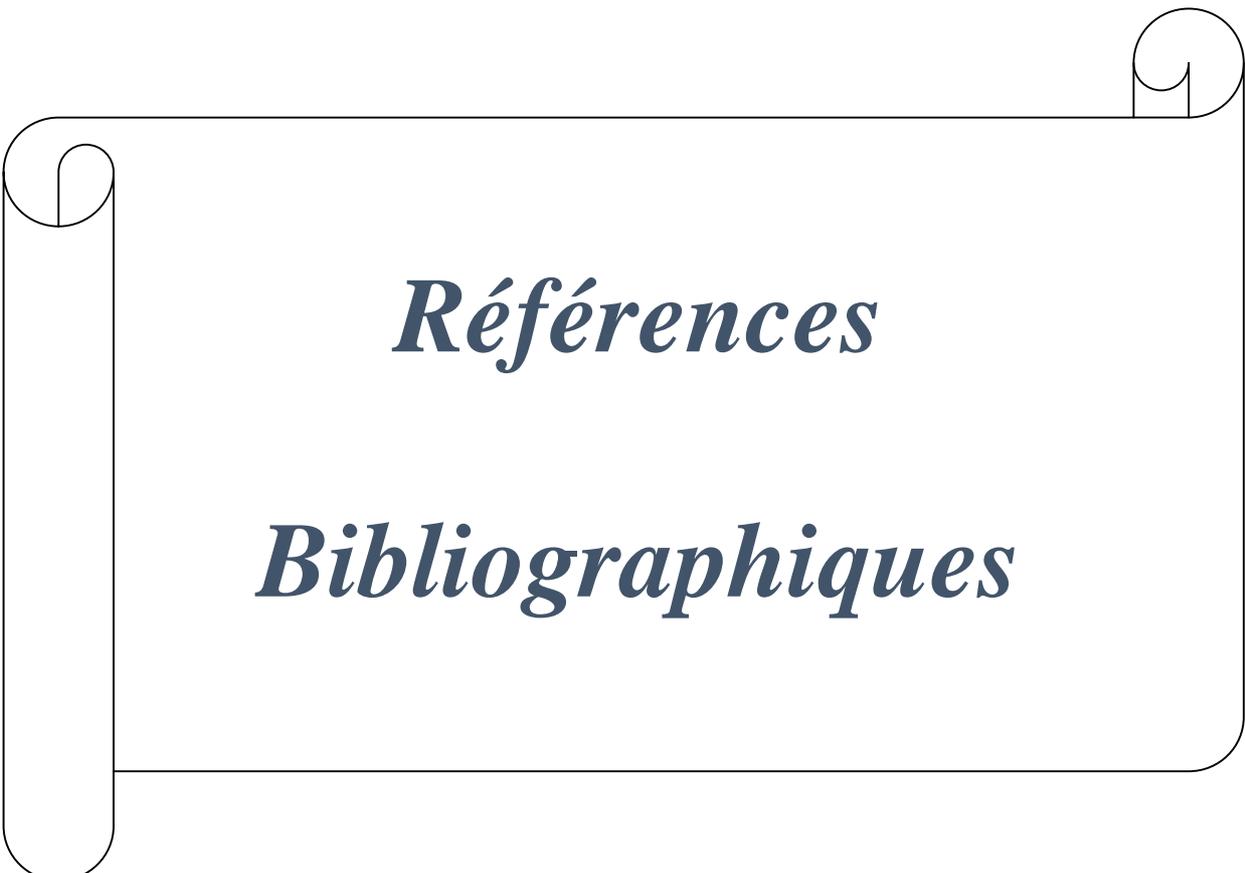
La modification du film PPy/NTCs/Papier par des particules métalliques (Fe, Cu, Ni, Co, Ag et Au) a été faite avec succès par processus d'électrodéposition et les films obtenus ont présenté une bonne réactivité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction du proton, comparativement au film non modifié.

L'analyse DRX a montré les pics de diffraction relatifs à la cellulose cristalline et aux différentes particules métalliques déposées. La DRX a révélé aussi que le fer s'est déposé sous forme d'oxydes (hématite (Fe_2O_3) et magnétite Fe_3O_4).

Les résultats ont révélé aussi que le film modifié avec l'argent, présente une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis du proton alors que celui modifié avec le fer, il présente une bonne réponse vis-à-vis de l'oxydation des sulfites.

Perspectives

Il serait souhaitable d'approfondir cette étude par l'utilisation d'autres techniques de caractérisation (XPS, ATG, Raman, etc...), d'autres support inertes (textiles, feuille de PET...), d'autres techniques de synthèse de PPy et d'autres techniques de déposition des particules métalliques. Il serait souhaitable aussi de modifier ce matériau par d'autres oxydes métalliques comme CoO , Co_3O_4 , CuO , Cu_2O , ZnO , ... et d'étudier d'autres applications, en particulier dans le domaine électronique, stockage de l'énergie (supercondensateurs), capteurs de gaz, etc...



Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M.M. Barsan, M.E. Ghica, C.M.A. Brett, *Anal. Chim. Acta* 881 (2015) 1–23.
- [2] J. Wu, Y. Sun, W.-B. Pei, L. Huang, W. Xu, Q. Zhang, *Synth. Met.* 196 (2014) 173–177.
- [3] K. Jurewicz, V. Bertagna, F. Béguin, E. Frackowiak, *Chem. Phys. Lett.* 347 (2001) 36–40.
- [4] X. Li, I. Zhitomirsky, *J. Power Sources* 221 (2013) 49–56.
- [5] E. Sahmetlioglu, E. Yilmaz, E. Aktas, M. Soylak, *Talanta* 119 (2014) 447–451.
- [6] S.J. Park, O.S. Kwon, J. Jang, *Chem. Commun.* 49 (2013) 4673–4675.
- [7] L. Hostert, G. Alvarenga, M. Vidotti, L.F. Marchesi, *J. Electro Anal. Chem.* 774 (2016) 31–35.
- [8] Heeger, A. J, *Rev. Mod. Phys.*(2001)73. 681-700.
- [9] H. Shirakawa, *H.Current, Appl.Phys.*1(4-5)(2001) 281-286.
- [10] A.J. Heeger, A. G. MacDiarmid, A.G Shirakaw, *The Nobel Prize in Chemistry* (2000). (http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/).
- [11] H. Shirakawa, et al, *Phys.Rev.Lett.* 39 (17)(1977) 1098 – 1101.
- [12] G. Anguera, Sánchez-García, D. *AFINIDAD LXXI.* 568 (2014) 251-262.
- [13] D. M. Ivory, G. G.Miller, J. M.Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 1506-1507.
- [14] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 16 (1977) 578-580.
- [15] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*14 (1979) 635-636.
- [16] M.Quintin, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, étude de leur comportement vis-à-vis de l’insertion électrochimique de Lithium », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2006).
- [17] A. Angel, L. Alessandri, *Gazzetta*, 3 (1916) 283.
- [18] M. BAZZAOU, « Eletrosynthèse de films de polypyrrole sur substrat Zingués en milieu organique Nitrobenzène, acétonitrile et carbonate de prophyllène et en solution aqueuse de tartrate de sodium. Caractérisation structurale et évaluation des propriétés des revêtements », Thèse de doctorat, Université de PORTO, (septembre 2002).

- [19] S. Mokrane, « études électrochimique d'une électrode de polypyrrole (PPy), modifiée avec Ge et Au en milieu nitrate. Analyse de son comportement vis-à-vis de la réduction du proton et de l'oxygène », Thèse de Magister, Université Abderrahmane MIRA, Béjaïa (2000).
- [20] D. Oukil, « Préparation d'un capteur électrochimique à base d'une électrode de fer modifiée par un film de PPy/Fe(CN)₆⁻³. Application à la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique », Thèse de doctorat, Université A.Mira, Béjaïa (Juin 2007).
- [21] M. Coulibaly, M. ELRhazi, « Les polymères conducteurs » Technologie de laboratoire – N°12 (Décembre 2008).
- [22] Z. Mandić, M. Kraljić Roković, T. Pokupčić, *Electrochim Acta*. 54(2009)2941-2950.
- [23] J.C. Dubois, P. Michel, *Polymères conducteurs*, Techniques de l'ingénieur, 1(1993)1860.
- [24] A. Mollahosseini, E. Noroozian, *Synth.Met.* 159 (2009) 1247-1254.
- [25] J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiyaich, M. Delamar, P.C. Lacaze, *Electroanal.Chem.* 581(2005) 111-121
- [26] J. Xu, Y. Yang, Y. Junsheng, Y. Jiang, *Appl.Surf.Sci.* 255(2009)4329-4333.
- [27] Benhu Fan, Xiaoguang Mei, Kuan Sun, Jianyong Ouyang, *Appl. Phys.* 93 (2008)143.
- [28] S. Martins, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2007)
- [29] S. Mokrane, « Mise au point de matériaux à base de polypyrrole, étude de leur comportement électrochimique et leur activité électrocatalytique par suite de leur modification avec des nanoparticules de platine », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Sétif (2008).
- [30] O. Schütze, L. Jourdan, T. Legrand, EL- G. Talbi, J. L. Wojkiewicz, *Polym. Adv. Technol.* 19(2008) 762-769.
- [31] L. Jourdan, O. Schütze, T. Legrand, El-G. Talbi, J. L. Wojkiewicz, *Materials and Manufacturing Processes*. 24 (2009)350 –357.
- [32] S. Roux, Thèse UFR ST, Université de Franche-Comté. Besançon (2000).
- [33] S. Machida, S. Miyata, T. Techagumpuch, *Synth Met.* 31 (1989) 743.
- [34] C. Y. Kim, J. Y. Lee, D. Y. Kim, *Patent* 5(1998) 795.
- [35] S. Bousalem, M. Chehimi, S. Slomkowski, *Colloid. Polym. Sci.* 282 (2004) 1301-1307.
- [36] A. Benali, « Synthèse et Caractérisation Electrochimique du polypyrrole. Application comme primaire », Thèse de magister, Université M'Hamed Bougara–Boumerdes (2009).
- [37] O. Hamouma, D. Oukil, M. Omastová, M. M. Chehimi, *Colloids surf. A* 538 (2018) 350–360.

- [38] A.Hamam, D. Oukil, A. Dib, H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, Surf.Rev. Lett. Vol. 22, 5 (2015) 1550065.
- [39] M.A. Mohamad, Polymer Chemistry. 32 (1) (1994) 9 - 14.
- [40] K. H. An.,;S. Y, Jeong, Hwang. H. R, Y. H. Lee, Adv. Mater. 16 (12) (2004)1005-1009.
- [41] A. Gedanken, UltrasonicsSonochemistry, 11 (2004) 47–55.
- [42] K.S. Suslick, G.J. Price, Annu. Rev. Mater. Sci. 29 (1999) 295–326.
- [43] J-E. Park, M. Saikawa, M. Atobe, T. Fuchigami, Chem. Commun. 0 (2006) 2708-2710.
- [44] J. Dejeu, A. Et Taouil, P. Rougeot, S. Lakard, F. Lallemand, B. Lakard, Synth Met. 160 (2010) 2540–2545.
- [45] M. Atobe, A.N.Chowdhury, T. Fuchigami, T. Nonaka, UltrasonicsSonochemistry, 10(2003) 77.
- [46] S. Osawa, M. Ito, K. Tanaka, J. Kuwano, Synthetic Metals, 18 (1987) 145.
- [47] M. Atobe, H. Tsuji, R. Asami, T. Fuchigam, Electrochem.Soc.interface, 153 (2006) D10.
- [48] R. E. Myers, J. Electron. Mater. 15 (1986)61.
- [49] M. F. Planche, « Etudes des mécanismes de vieillissement du polymère conducteur polypyrrole et améliorations possibles », Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble (1994).
- [50] Z. Adjou, S. Saadi, « Synthèse et caractérisation des copolymères conducteurs ((PPy_{SDS}/PPy) et (PANI/ PPy)) déposés sur un substrat en papier. Application à l'oxydation des sulfites et à la réduction des nitrates », Mémoire de fin d'études, Université Abderrahmane Mira, Bejaia (2016).
- [51] S. Iijima, Nature, 354 (1991) 56-58,.
- [52] http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnano/glossaire/mot/nanotube_carbonePlus.htd.
- [53] T. Nguyen, « Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés », Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2014).
- [54] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Applied Catalysis: A General. 253(2003) 337–358.
- [55] J. Molina, A.I. Del Río, J. Bonastre, F. Cases, Eur.Polym. J. 44 (2008) 2087–2098.
- [56] R. Aitout, A. Belgaid, L. Makhloufi, B. Saidani, React. Funct. Polym. 66 (2006) 373.
- [57] F. T. Vork, E. Barendrecht, Electrochim. Acta, 35 (1990) 135.
- [58] L. Makhloufi, H. Hammache, B.Saidani, N. Akilal, Y. Maloum, J. Appl. Electrochem.30 (2000) 1143.

- [59] L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, *Electrochem. Commun.*, 2 (8) (2000) 552.
- [60] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, *Synt. Met.* 123 (2001) 515.
- [61] R. Aitout, « Cinétique de dépôt de particules métalliques (Au, Cu, Ni) sur des films des polymères conducteurs (Polyorthométhoxyaniline (POMA) et Polypyrrole (Ppy)) », Thèse de Doctorat, Université A. Mira, Bejaia (2006).
- [62] D. Oukil, « Utilisation du copolymère conducteur composé de polypyrrole (PPy) et depoly-orthométhoxyaniline (POMA) dans la protection du fer contre la corrosion », Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia (2002).
- [63] B. Benobeidallah, K. Maredj, « Préparation d'électrodes à base de polypyrrole (PPy), modifié et non modifié par des particules d'or, et de poly (acide p-aminobenzéne sulfonique) (PABS) et application dans l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène », Mémoire de fin d'études, Université Abderrahmane Mira, Bejaia (2011).
- [64] M. Verloo, *les métaux lourds dans les denrées alimentaires*, Institut Danone, 2003.
- [65] H. Karimi-Maleh, A.A. Ensafi, H. Beitollahi, V. Nasiri, M. A. Khalizadeh et Pourya Biparva, *Ionics*, 18 (2012) 687-694.
- [66] Khajvand, R. Ojani, J.B. Raoof, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 6 (4) (2014) 501-514.
- [67] Jh. Velez, J.P. Muena, M.J. Aguirre, G. Ramirez, F. Herrera, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 3167 – 3177.
- [68] T.R.L. Tony Damos, Teixeira, *Electrochem. Acta*, 54 (2009) 4552-4558.
- [69] R. Carballo, V. Campo Dall'Orto, A. Lo Balbo, I. Rezzano, *Sensors and Actuators B*, 88 (2003) 155–161.
- [70] H. Heli, I. Eskandari, N. Sattarahmady, A.A. Moosavi-Movahedi, *Electrochim. Acta*, 77 (2012) 294– 301.
- [71] J.Y. Kwon, E.Y. Kim, H.D. Kim, *Macromol. Res.* 12 (3) (2004) 303.
- [72] R.V. Kumar, Y. Mastai, Y. Diamant, *J. Mater. Chem.* 11 (4) (2001) 1209.
- [73] S. Elena Luminita Djn, « Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage » Thèse de doctorat, Université de Pitest, Roumanie et Institut National des Sciences Application, Lyon-France (2005)
- [74] J.B. Jorcin, « Spéctroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la

- délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [75] Y. Shin, I.T. Bae, B.W. Arey, G.J. Exarhos, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4844-4848.
- [76] B. Bideau, « Elaboration d'un composite conducteur à base de polypyrrole et de nanofibres de cellulose », Thèse doctorat, Université du Québec (2012).
- [77] R. Ansari, *J. Chem.* 3 (2006) 186-201.
- [78] J. A. Pomposo, E. Ochoteco, C. Pozo, P. M. Carrasco, H. J. Grande, F.J Rodriguez, *Polym. Adv. Technol.* 17 (2006) 26–29.
- [79] M. M. Chehimi, S. Lascelles, P. Armes, *Chromatographia*.41 (1995) 671–677.
- [80] B.A. Bhanvase, S.H. Sonawane, A review, *Chem. Eng. Process.* 85 (2014) 86-107.
- [81] A. Mekki, S. Samanta, A. Singh, Z. Salmi, R. Mahmoud, M. M. Chehimi, D. K. Aswal, *J. Colloid Interface Sci.* 418 (2014) 185–192.
- [82] M. Sain, S. Panthapulakkal, *Industrial Crops and Products.* 23 (2006) 1–8.
- [83] A. Kaushik, M. Singh, *Carbohydrate Research.* 346 (2011) 76–85.
- [84] Q. He, Z. Huang, Y. Liu, W. Chen, T. Xu, *Materials Letters.*61 (2007) 141–143.
- [85] B. Bideau, « Elaboration d'un composite conducteur à base de polypyrrole et de nanofibres de cellulose », Université du Québec à trois-rivières (2012)
- [86] M. Ul-Islama, T. Khana, J. Kon Parka, *Carbohydrate Polymers.* 89 (2012) 1189–1197.
- [87] L. Yuan, C. Wan, X. Yeb., F. Wua, *Electrochimica.Acta.* 213 (2016) 115–123.
- [88] J. Tian, D. Peng, X. Wu, W. Li, H. Deng, S. Liu, *Carbohydrate Polymers.* 156 (2017) 19–25.
- [89] C. Wan, J. Li, *Carbohydrate Polymers.* 146 (2016) 362–367.
- [90] Z. Zha, J. Wang, E. Qu, S. Zhang, Y. Jin, S. Wang, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2360
- [91] A .MoradiGolsheikh, N.M. Huang, H.N. Lim, R. Zakaria, C.Y. Yin, *Carbon (N.Y.)*. 62(2013) 405–412.

Résumé

Ce travail est consacré à l'élaboration et la caractérisation d'une électrode composite à base de polypyrrole (PPy) déposé sur un substrat inerte et flexible (papier), décoré de nanotubes de carbone fonctionnalisés.

En premier lieu, nous avons synthétisé un film de polypyrrole par voie sonochimique sur un support en papier cellulosique décoré de nanotubes de carbone fonctionnalisés, en utilisant FeCl_3 comme agent oxydant. La caractérisation électrochimique du film PPy/NTCs/Papier a été étudiée par voltamétrie cyclique et par mesure d'impédance électrochimique et le film a été analysé par MEB, EDX, IR, et DRX. Les différents paramètres de synthèse ont été optimisés par rapport à la réponse électrocatalytique du film vis-à-vis de la réaction de réduction du proton.

Par la suite, nous avons procédé à la modification de l'électrode PPy/NTCs/Papier par électrodéposition de différentes particules métalliques (Au, Ag, Co, Fe, Ni, Cu) afin de tester son activité électrocatalytique vis-à-vis de réduction du proton et l'oxydation des sulfites.

Mots clés : Polypyrrole, nanotubes de carbone, papier, sonochimie, électrocatalyse

Abstract

This work is devoted to the development and characterization of a composite electrode based on polypyrrole (PPy) deposited on an inert and flexible substrate (paper), decorated with functionalized carbon nanotubes.

First, we synthesized a sonochemical polypyrrole film on a cellulosic paper support decorated with functionalized carbon nanotubes, using FeCl_3 as an oxidizing agent. The electrochemical characterization of the PPy / NTCs / Paper film was studied by cyclic voltammetry and electrochemical impedance measurement and the film was analyzed by MEB, EDX, IR, and DRX. The different synthesis parameters were optimized with respect to the electrocatalytic response of the film to the proton reduction reaction.

Subsequently, we modified the electrode PPy/NTCs/Paper by electroplating various metal particles (Au, Ag, Co, Fe, Ni, Cu) in order to test its electrocatalytic activity with respect to reduction of the proton and the oxidation of sulphites.