

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي-برج بوعريريج
UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOUARRERIDJ
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master 2

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Intitulé

Elaboration d'une électrode modifiée à base d'un polymère
conducteur/métal noble pour application dans
les piles à combustibles

Présenté Par :

- SLIMANI Siham
- ZORAI Mebarka

Le : 24/06/ 2023

Jury de soutenance :

Président	:	TENNAH Farid	MCB	Univ. M.B.E.I.BBA
Encadreur	:	CHIKOUCHE Imene	MCA	Univ. F.A.Sétif 1
Co-encadreur	:	KHELLADI M. Redha	Professeur	Univ M.B.E.I.BBA
Examineur	:	DADACHE Derradji	MCA	Univ.M.B.E.I.BBA

Année universitaire : 2022-2023

Remerciement

Ce travail de mémoire a été réalisé en collaboration entre le Laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveau Semi-conducteur (LCCNS) de l'université Ferhat Abbas Sétif-1 et l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj.

Tout d'abord nous remercions le Dieu tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce travail.

Chère encadreur madame **CHIKOUCHE Imene**, c'est un grand honneur pour nous de réaliser notre travail sous votre encadrement. On vous remercie vivement pour votre gentillesse et votre écoute. Vous n'êtes pas pour nous seulement une encadrante, mais vous êtes un grand exemple qu'on suit pour toute notre vie professionnelle. Vos conseils et remarques nous étions un grand apport pour la réalisation de ce travail.

Nous remercions aussi notre co-encadreur de mémoire Monsieur **Mohamed Redha KHELLADI** d'avoir accepté de co-diriger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de nos respectueuses considérations et nos profondes admirations.

Au terme de notre mémoire nous tenons à exprimer nos vifs remerciements aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce mémoire en acceptant d'examiner et analyser ce travail.

Nous exprimons notre gratitude et reconnaissances à nos professeurs et tout le personnel du Département des Sciences de la Matière de notre université.

Dédicace

À l'homme de ma vie, mon exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi mon père.

À ma très chère mère qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.

*À la lumière de mes jours, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur.
Ma grand-mère que j'adore.*

À mes sœurs Mouna, Sarah, Katia et Wissal et mes frères Amar, Wadoud et Zakaria. A tous nos moments d'enfance passés et ce qui nous attend dans le future.

*À mon soutien moral et source de joie et de bonheur, mes amies Meriem,
Manal*

À ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

À monsieur Boubatra Moustapha pour son aide et encouragements.

À tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.

A tous ceux que j'aime.

Siham

Dédicace

*Je dédie ce travail à mes très chers parents qui ont été à mes côtés
par leurs encouragements et leurs prières.*

*À mon frère Ayoub, ma sœur Aya, ma belle-sœur Marwa et ma
nièce taline.*

À toute la famille Zorai et Hacine Gherbi .

À ma collègue de ce travail Slimani Siham et sa famille.

À mes amis et mes collègues et à tous mes proches.

*À ma directrice de ce projet Mme CHIKOUCHE Imene pour
m'avoir offert l'encadrement scientifique.*

*Au personnel du Département des Sciences de la Matière,
enseignants (es) et étudiants (es) qui ont été très compressifs et à
tous mes amis.*

Mebarka

Table de matières

Remerciement	3
Dédicace	4
Dédicace	5
Table de matières	6
Liste des figure	9
Liste des Abréviations.....	12
Introduction	13
générale	13
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I.....	1
Etude bibliographique	1
I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralités sur les polymères conducteurs	5
I.2.1. Propriétés des polymères conducteurs	5
I.2.2. Processus d'électropolymérisation	6
I.2.3. Application des polymères conducteurs	7
I.3. Le polypyrrole.....	9
I.3.1. Electrosynthèse du polypyrrole	10
I.4. Les matériaux composites.....	11
I.4.1. Matériaux composites à base de polymères conducteurs	11
I.4.2. Les applications des matériaux composites à base de polymères conducteurs	12
I.4.3. Les matériaux composites à base de polypyrrole-or.....	13
Références Bibliographiques	15
CHAPITRE II	4
Techniques d'élaboration et de caractérisation	4
II.1. Introduction	18
II.2. Dispositifs et montage électrochimiques.....	18
II.2.1. Traitement chimique et nettoyage de la surface du silicium	20
II.3. Solvants et réactifs utilisés pour l'élaboration des matériaux	20
II.3.1 Solvants	20

II.3.2 Réactifs	20
II.4. Techniques électrochimiques	20
II.4.1. La voltammétrie cyclique	21
II.4.1.a Définition :.....	21
II.4.1.b Principe de la voltammétrie cyclique	22
• Une électrode auxiliaire : encore appelé contre électrode, elle permet le passage du courant vers le circuit extérieur et permet aussi de quantifier le courant électrique généré par la réaction électrochimique [6].	22
II.4.1.c Avantages de la voltammétrie cyclique	22
II.4.2. La chronopotentiométrie.....	23
II.4.3. Chronoampérométrie	23
II.5. Techniques de caractérisation.....	24
II.5.1. Microscopie à Force Atomique (AFM).....	24
II.5.1.a Schéma de principe et fonctionnement de l'AFM.....	25
II.5.2. Diffraction des rayons X	26
Références bibliographiques	28
Chapitre III.....	17
Résultats et discussions	17
III.1. Introduction	31
III.2. Electropolymérisation du pyrrole sur Si	31
III.2.1. Etude du comportement électrochimique du Py sur n-Si.....	31
III.2.1.a Etude de la stabilité du film PPy formé.....	32
III.2.1.b Caractérisation morphologique par AFM du film PPy préparé par voie potentiodynamique	34
III.2.2. Electropolymérisation du Py sur Si par chronoampérométrie	35
III.2.2.a Caractérisation morphologique par AFM du film PPy préparé à potentiel constant.....	36
III.2.3. Electropolymérisation du PPy sur Si à courant imposé	37
III.2.3.1 Caractérisation morphologique par AFM du film PPy préparé galvanostatiquement	38
III.2.3.2 Effet du courant imposé sur l'électrodéposition du PPy.....	40
III.3 Electrodéposition de l'Or sur l'électrode PPy/Si	41
III.3.1. Etude du comportement électrochimique de l'Or par voltammétrie cyclique	41
III.3.2. Effet de vitesse de balayage sur l'électrodéposition de l'or.....	42
III.3.3 Dépôt de Au sur PPy en mode potentiostatique.....	43
III.3.4. Effet du potentiel d'électrodéposition.....	44
III.3.5. Caractérisation de l'électrode modifiée Au/PPy/Si.....	45
III.3.5.1. Caractérisation morphologique par AFM	45
III.3.5.2. Analyse structurale aux Rayons X	46
III.4. Application de l'électrode Au/PPy/Si pour l'oxydation de l'éthanol	48

III.4.1. Oxydation de l'éthanol par voltammétrie cyclique	48
III.4.2 Effet du substrat sur l'oxydation de l'éthanol	49
III.4.3 Effet de la vitesse de balayage sur le courant d'oxydation de l'éthanol	51
III.4.4. Effet de la concentration de l'éthanol	52
Références bibliographiques	54
Conclusion générale	55
Résumé	55

Liste des figure

Chapitre I : Etude bibliographique		
Figure.I.1	Structure du polypyrrole.	8
Figure.I.2	Mécanisme redox du polypyrrole	9
Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation		
Figure II.1	Schéma du dispositif électrochimique utilisé pour les essais électrochimiques	17
Figure II.2	Cellule Electrochimique à trois Electrodes.	18
Figure II.3	les électrodes utilisées (A) l'électrode de travail (B) l'électrode auxiliaire (C) l'électrode de référence (ER)	18
Figure II.4	L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques	20
Figure II.5	Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [10, 11].	23
Figure II.6	Principe d'un microscope à force atomique.	25
Figure II.7	Principe de la loi de Wulff-Bragg.	26
Chapitre III : Résultats et discussions		
Figure III.1	Voltammogrammes cycliques enregistrés sur n-silicium dans CH ₃ CN, 10-1M TBAP contenant 5 mM de pyrrole. (a) : 1er cycle et (b) : balayages répétitifs de 10 cycles. Vitesse de balayage = 100 mV/s.	32
Figure III.2	Test d'électroactivité du PPy dans une solution de KCl 10-1M Exempte de Py. (a) : (1er cycle) et (b) : 10 cycles successifs. Vitesse de balayage 50 mV/s.	33

Figure III.3	Images AFM (A) 2D et (B) 3D ; du film de polypyrrole préparé par voie potentiodynamique (10 cycles de balayage).	35
Figure III.4	Chronoampérogramme l'électrodéposition du PPy sur n-Si. Eimposé = 1 V.	36
Figure III.5	Images AFM en 2D et 3D du film PPy préparé potentiostatiquement	37
Figure III.6	Courbe potentiel-temps de l'électrodéposition du PPy sur n-Si à 0,5 mA.	38
Figure III.7	Images AFM en 2D et 3D du film de polypyrrole déposé sur Si à 0,5 mA.	39
Figure III.8	courbes potentiel-temps de l'électrodéposition du PPy sur n-Si à différents courants imposés.	40
Figure III.9	Voltammogramme cyclique de l'électrode PPy/Si dans une solution de $(H_2SO_4) 0.5 M$ contenant $[HAuCl_4] 2 mM$ et $0.1 M$ de KCl). Vitesse de balayage de $50 mV/s$.	41
Figure III.10	Effet de la vitesse de balayage sur la réduction électrochimique de Au^{3+} .	42
Figure III.11	Variation des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.	43
Figure III.12	Courbe courant-temps de l'électrodéposition d'or (Au) sur l'électrode de PPy/Si à E imposé de $0.2 V/ECS$.	44
Figure III.13	Courbes de variation courant-temps de l'électrodéposition du Au sur l'électrode de PPy/Si à différents potentiels imposés.	45
Figure III.14	Schéma représentatif de l'électrode modifiée finale Au/PPy/Si.	45
Figure III.15	Images AFM en 2D et 3D de l'électrodéposition de l'or sur le polypyrrole/silicium à différents potentiels appliqués : (A) et (B) $0,2 V/ECS$; (C) et (D) $-0,2V$.	46
Figure III.16	Diffractogramme de rayons X de l'électrode Au/PPy/Si obtenus sur PPy/Si.	47
Figure III.17	voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode Au/PPy/Si dans une solution de NaOH $0.5 M$ contenant $CH_3CH_2OH 1 M$. Vitesse de balayage = $20 mV/s$.	49
Figure III.18	les courbes $I=f(E)$ effectuées par voltammétrie cyclique avec une vitesse de balayage de $20 mV/s$ sur différents substrats dans une solution de NaOH $0.5 M$ contenant $CH_3CH_2OH 1 M$.	50
Figure III.19	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode d'Au/PPy/Si à différentes vitesses de balayage en présence de l'éthanol $1 M + NaOH 0,5 M$.	51
Figure III.20	variation de la densité de courant du pic anodique obtenu sur l'électrode de Au/PPy/Si en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.	52

Figure III.21	Voltammogrammes obtenus sur l'électrode d'Au/PPy/Si à différentes Concentrations de l'éthanol. Vitesse de balayage 20 mV/s.	53
Tableau III.1	Paramètres des DRX de l'électrode Au/PPy/Si tirés de la figure III.I	48

Liste des Abréviations

PPy : polymère polypyrrole

CV : Voltamétrie cyclique

CA : Chronoampérométrie

CP : Chronopotentiométrie

TEAP : Tétra éthyle Ammonium perchlorate

KCl : Chlorure de potassium

E_{ref} : Electrode de Référence

E_{aux} : Electrode Auxiliaire

ECS : Electrode saturé au Calomel

Si : Silicium

AFM : Microscopie à Force Atomique

DRX : Diffraction des rayons X

HF : Acide Fluorhydrique

ECS : Electrode saturé au Calomel

ET : Electrode de travail

PAC : pile à combustible

C₄H₅N : Monomère de Pyrrole

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Au milieu des défis posés par la croissance démographique, l'urbanisation et l'augmentation des besoins énergétiques, la recherche de sources d'énergie propres et durables est devenue une priorité absolue. Dans cette quête, la pile à combustible émerge comme une technologie prometteuse et cruciale. En effet, face à l'épuisement des ressources fossiles traditionnelles et à l'urgence de réduire les émissions de gaz à effet de serre, la pile à combustible offre une solution innovante pour répondre aux besoins énergétiques de nos sociétés tout en préservant l'environnement. En exploitant les énergies renouvelables et en maximisant l'efficacité de conversion énergétique, cette technologie ouvre la voie à une transition vers un système énergétique plus propre, plus efficace et plus durable. De la mobilité électrique à l'alimentation en énergie des bâtiments, la pile à combustible offre un potentiel significatif pour atteindre des objectifs ambitieux de réduction des émissions polluantes et de lutte contre le changement climatique [1, 2].

La pile à combustible, appelée également PAC, reste encore méconnue du grand public. Considérée comme un convertisseur d'énergie, elle transforme directement un combustible en énergie, fournissant ainsi de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. La pile à combustible à éthanol direct est une variante spécifique de la technologie de pile à combustible. Elle utilise directement l'éthanol comme combustible, sans nécessiter de reformage interne pour produire de l'hydrogène. Cette approche offre des avantages significatifs en termes de simplicité, de coûts réduits et de facilité de stockage et de transport du carburant. C'est une solution future pour la production de l'électricité. Les catalyseurs à base de platine qui sont couramment utilisés comme matériaux d'électrode pour les réactions d'oxydation et de réduction dans la production d'électricité ont une surface élevée des particules métalliques qui maximise la surface disponible pour les réactions [3-6].

Les matériaux composites à base de polymères conducteurs modifiés par des particules métalliques ont suscité un intérêt croissant dans le domaine des piles à combustible. Ces composites offrent des avantages significatifs en termes de conductivité électrique, de stabilité chimique et de performance globale des piles à combustible. En effet, l'introduction de particules métalliques, telles que le platine, l'or, l'argent, le palladium ou d'autres métaux catalytiques, dans la matrice polymère conductrice permet d'améliorer les réactions électrochimiques essentielles qui se produisent dans la pile à combustible. Ces particules

Introduction générale

métalliques agissent comme des sites catalytiques, accélérant les réactions de l'oxydation du combustible et de la réduction de l'oxygène. Ainsi, elles favorisent une meilleure efficacité globale de la pile à combustible [7-9].

Mais l'hydrogène utilisé en tant que combustible dans les piles à combustibles classiques pose des problèmes de stockage au sens énergétique en raison de sa rare disponibilité dans la nature et du coût de sa production. Par conséquent, il est nécessaire de se tourner vers des combustibles stockables sous forme liquide à température ambiante et facilement produits dans l'industrie. L'éthanol est un combustible idéal pour ces piles car il est abondant dans la nature, non toxique et facile à produire à partir de différentes sources renouvelables, telles que la biomasse, les déchets agricoles ou la canne à sucre [10, 11].

L'objectif de notre mémoire qui est de contribuer à l'élaboration d'un matériau d'anode pour l'oxydation en milieu basique de l'éthanol direct, en vue d'une application dans les piles à combustible alcaline à éthanol directe. Le matériau est développé en créant un film composite or-polypyrrole sur un support semi-conducteur de silicium, et puis son activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation d'éthanol en milieu alcalin est étudiée.

Le premier chapitre de ce mémoire porte sur une étude bibliographique sur les électrodes modifiées et leurs applications, les polymères organiques conducteurs et leur synthèse. Le polypyrrole est étudié en détail car il fait partie de l'objectif de l'étude.

Le deuxième chapitre décrit les techniques expérimentales et les méthodes de caractérisation utilisées au cours de notre travail, telles que la voltammétrie cyclique, la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la microscopie à force atomique et la diffraction des rayons X.

Le troisième chapitre de ce mémoire présente les résultats associés à l'élaboration et la caractérisation de l'électrode produite, ainsi que l'examen de sa réactivité pour l'oxydation de l'éthanol.

Enfin, les principaux résultats de ce travail sont résumés dans une conclusion générale.

Introduction générale

Références bibliographiques

- [1] D. Aili, J. O. Jensen, Q. Li, "Polymers For Fuel Cells", Encyclopedia Of Polymeric Nanomaterials (2014).
- [2] G. Hoogers, "Fuel Cell Technology", Handbook. Crc Press (2005).
- [3] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, Applied Catalysis B: Environmental, 56 (1-2) (2005) 9.
- [4] I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, Chemical Reviews, 119(5), (2019) 3296.
- [5] I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, Nature Energy, 5 (4) (2020) 246.
- [6] Z., Chen, D. Higgins, A. Yu, Chemical Reviews, 118 (14) (2018) 6.
- [7] X. Liu, S. Park, Advanced. Energy. Materials, 9 (5), (2019) 1802850.
- [8] K. Xie, M. Wei, J. Chen, J. Liu, Nano Today, 14, (2017) 9.
- [9] Y. Pan, C. Xia, W. Zhu, J. Of Materials. Chemistry. A, 8 (23), (2020) 11563.
- [10] A. M. Ribeiro, E. B. Da Silva, R. F. De Souza, Renewable And Sustainable Energy Reviews, 42 (2015) 313.
- [11] L. Zhang, J. Zhang, J. Jin, J. Power Sources 355, (2017) 1.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Introduction

Ce chapitre vise à fournir une revue bibliographique sur les électrodes modifiées à base de polymères conducteurs contenant des microparticules métalliques. Il est structuré en trois sections principales : Il aborde dans un premier temps ; les polymères organiques conducteurs, leur synthèse et leurs domaines d'application. Une attention particulière est accordée au polypyrrole, le polymère conducteur utilisé dans l'élaboration de nos électrodes.

La deuxième partie de ce chapitre présente une description sur les matériaux composites base de polymères conducteurs et des particules d'or, ainsi que leurs méthodes de synthèse.

I.2. Généralités sur les polymères conducteurs

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules, formées par la répétition de monomères liés par des liaisons covalentes. Leur diversité et leurs propriétés variées leur confèrent de nombreuses applications dans différents domaines tels que l'industrie de l'emballage, le secteur de la construction, l'automobile, l'électroménager, le textile, l'électricité, et bien d'autres encore.

Par opposition aux métaux, les polymères étaient auparavant reconnus pour leurs propriétés d'isolation électrique, avec une conductivité typiquement de l'ordre de 10^{-13} - 10^{-16} S/m. Cependant, cette perspective a changé en 1977 avec la découverte par A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid et H. Shirakawa [1] du premier polymère conducteur, le polyacétylène, qui présentait une couleur argentée. Cette découverte a ouvert la voie à une nouvelle famille de polymères, moins connue mais tout aussi importante : les polymères organiques conjugués. Ces polymères se distinguent des premiers types de polymères par la présence de liaisons délocalisées, souvent dans des groupes aromatiques, qui confèrent une structure similaire à celle du silicium.

I.2.1. Propriétés des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs possèdent plusieurs propriétés intéressantes, dont voici quelques exemples :

1. *Conductivité électrique* : Contrairement aux polymères traditionnels qui sont des isolants, les polymères conducteurs ont une conductivité électrique significative, bien que généralement inférieure à celle des métaux. Cette conductivité leur permet d'être utilisés dans des applications nécessitant la transmission de courant électrique.

2. *Semi-conductivité* : Certains polymères conducteurs présentent une conductivité électrique qui se situe entre celle des métaux et des isolants, ce qui les classe dans la catégorie des semi-conducteurs. Cela les rend adaptés à des applications telles que l'électronique organique, les capteurs et les dispositifs optoélectroniques.

3. *Propriétés optiques* : Certains polymères conducteurs ont des propriétés optiques intéressantes, tels que la capacité à absorber la lumière sur une large gamme de longueurs d'onde. Cela les rend utiles dans les domaines de l'optoélectronique, des cellules solaires organiques et des diodes électroluminescentes organiques (OLED).

4. *Flexibilité et légèreté* : Les polymères conducteurs sont généralement légers, souples et flexibles, ce qui leur confère un avantage dans des applications où la légèreté et la flexibilité sont nécessaires, comme les dispositifs électroniques portables et les textiles électroniques.

5. *Facilité de traitement* : Les polymères conducteurs peuvent être facilement traités et façonnés grâce à des techniques de fabrication telles que le moulage par injection, l'impression et le dépôt de couches minces soit par voie chimique ou par voie électrochimique. Cela permet leur intégration dans une large gamme de dispositifs et d'applications.

6. *Sensibilité aux stimuli* : Certains polymères conducteurs présentent une sensibilité à des stimuli externes tels que la lumière, la chaleur ou les gaz. Cette capacité à répondre à ces stimuli peut être exploitée dans des applications de capteurs et de dispositifs de détection.

Il est important de noter que les propriétés des polymères conducteurs peuvent varier en fonction de leur structure chimique, de leur composition et des méthodes de fabrication utilisées.

I.2.2. Processus d'électropolymérisation

L'électropolymérisation est un processus utilisé pour synthétiser les polymères organiques conducteurs. Les étapes principales de ce processus sont résumées comme suit :

- **Choix du monomère :** Tout d'abord, un monomère approprié est sélectionné pour la synthèse du polymère conducteur. Certains monomères couramment utilisés comprennent le pyrrole, le thiophène et l'aniline.

- **Préparation de la solution de monomère :** Le monomère est dissous dans un solvant approprié, généralement un solvant organique, pour former une solution de monomère. Des additifs tels que des électrolytes ou des agents de dopage peuvent également être ajoutés à la solution pour améliorer les propriétés du polymère conducteur.

- **Choix de l'électrolyte :** Un électrolyte est choisi pour la solution de monomère afin de faciliter le transfert des charges électriques pendant le processus d'électropolymérisation. L'électrolyte peut être un acide, une base ou un sel.

- **Configuration de la cellule électrochimique :** Une cellule électrochimique est configurée avec une électrode de travail, une contre-électrode et une référence électrode. La solution de monomère est placée dans la cellule et l'électrode de travail est généralement en métal ou en verre revêtu d'un matériau conducteur comme les électrodes en ITO.

- **Application du potentiel électrique :** Un potentiel électrique est appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de contre-électrode. Ce potentiel favorise l'oxydation du monomère à la surface de l'électrode de travail, entraînant la formation de radicaux et d'oligomères.

- **Formation du polymère conducteur :** Les radicaux et les oligomères réagissent entre eux pour former des chaînes polymères conductrices qui se déposent sur l'électrode de travail. Ce dépôt progressif conduit à la croissance du film polymère conducteur.

Il est à noter que les paramètres du processus d'électropolymérisation, tels que la durée de la polymérisation, le potentiel appliqué, la concentration du monomère et la nature de l'électrolyte, peuvent être ajustés pour obtenir des propriétés spécifiques du polymère conducteur souhaité [2-4].

I.2.3. Application 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.

- Batteries rechargeable organique Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication des batteries innovantes.

- Cellules solaires organiques : Les polymères conducteurs sont utilisés dans les cellules solaires organiques (ou cellules solaires en polymères) pour convertir la lumière solaire en électricité. Leur faible coût, leur légèreté et leur flexibilité en font une alternative prometteuse aux cellules solaires traditionnelles.

- Revêtements et films conducteurs : Les polymères conducteurs sont utilisés pour la fabrication de revêtements et de films conducteurs. Ces revêtements peuvent être appliqués sur des surfaces pour les rendre conductrices, résistantes à la corrosion ou antistatiques. Ils trouvent des applications dans l'industrie de l'électronique, l'aérospatiale, l'automobile et d'autres secteurs.

- Capteurs et dispositifs de détection : Les polymères conducteurs sont utilisés pour la fabrication de capteurs et de dispositifs de détection sensibles à divers stimuli tels que la lumière, la chaleur, les gaz, les substances chimiques, etc. Ces capteurs peuvent être utilisés dans des applications telles que la surveillance environnementale, la détection de gaz, la santé et les dispositifs médicaux.

- Batteries et supercondensateurs : Les polymères conducteurs sont utilisés dans les batteries et les supercondensateurs pour stocker et libérer de l'énergie. Ils offrent des avantages tels que la légèreté, la flexibilité et la facilité de fabrication, ce qui en fait une option attrayante pour les dispositifs de stockage d'énergie.

- Textiles électroniques : Les polymères conducteurs sont intégrés dans les textiles pour créer des textiles électroniques. Ces textiles peuvent avoir des fonctionnalités telles que la conductivité électrique, la détection de mouvement, le chauffage, l'éclairage et la surveillance de la santé. Ils sont utilisés dans les vêtements intelligents, les textiles sportifs, les applications médicales et autres.

- Protection des métaux contre la corrosion : Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anticorrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une «

barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère.

- **Électrochimie et catalyse** : Les polymères conducteurs peuvent être utilisés comme électrodes dans les cellules électrochimiques pour faciliter les réactions d'oxydation et de réduction. Ils sont également utilisés comme catalyseurs pour accélérer les réactions chimiques [5-7].

I.3. Le polypyrrole

Le polypyrrole est formé d'unités de monomère pyrrole de structure hétérocyclique aromatique (Figure I.1) [8]. Cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et la capacité de donner des conductivités électriques élevées [9] la forme finale du polypyrrole est celle d'une longue chaîne conjuguée.

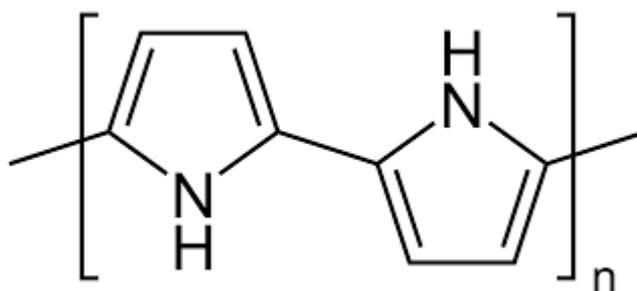


Figure I.1. Structure du polypyrrole

Le pyrrole est considéré comme l'un des polymères conducteurs les plus attrayants en raison de ses propriétés remarquables. Il se distingue par sa haute conductivité, sa stabilité en milieux organiques et aqueux, sa facilité de synthèse peu coûteuse, sa résistance mécanique et sa biocompatibilité. L'isolement du monomère pyrrole par distillation a été réalisé pour la première fois par T. Anderson en 1857, tandis que la formule chimique précise a été élucidée en 1870 par Bayer et Emmerling. Le pyrrole a une formule chimique C_4H_5N et une masse molaire de 67.09 g/mol .

La conductivité électrique et les propriétés électrochimiques et mécaniques du polypyrrole sont étroitement liées aux conditions de polymérisation telles que le solvant, le pH, le dopant, la température et la méthode de polymérisation.

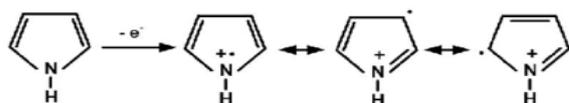
La solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuels [10].

Toutefois des travaux effectués ont montré que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir [11].

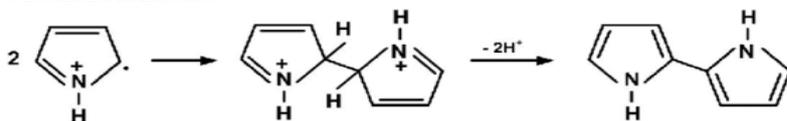
I.3.1. Electrosynthèse du polypyrrole

La synthèse électrochimique du polypyrrole est utilisée pour fabriquer se déroule généralement en utilisant une électrode de travail conductrice ou semi-conductrice, immergée dans une solution contenant un monomère de pyrrole et un électrolyte support. Lorsqu'un courant électrique est appliqué à l'électrode de travail, le monomère subit une oxydation électrochimique pour former des cations de pyrrole radicalaires. Ces cations de pyrrole radicalaires réagissent ensuite entre eux pour former des oligomères, qui se polymérisent ensuite pour donner naissance au polypyrrole. La polymérisation du pyrrole est généralement accompagnée par la libération de contre-ions, qui peuvent être présents dans la solution électrolytique ou provenir de l'électrolyte lui-même.

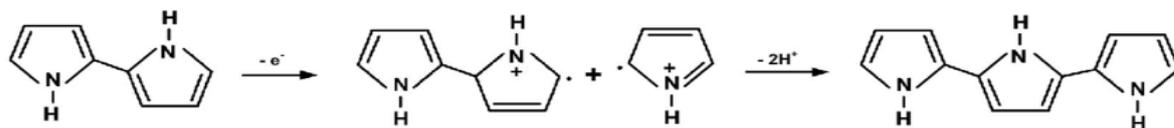
Pyrrole oxidation



Formation of dimer



Oxidation, coupling and rearomatization



Chain propagation

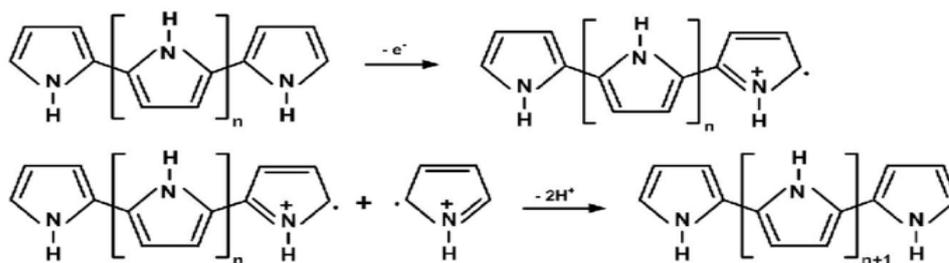


Figure I.2. Mécanisme redox du polypyrrole [12].

Le processus d'électrosynthèse du polypyrrole permet de contrôler la morphologie, l'épaisseur et les propriétés électriques du matériau en ajustant les paramètres expérimentaux tels que la tension appliquée, la durée de la polymérisation et la composition de la solution. Le polypyrrole ainsi formé peut être récupéré sous forme de film adhérent à l'électrode ou sous forme de particules dispersées dans la solution.

I.4. Les matériaux composites

On peut définir un composite comme un matériau composé de différents éléments hétérogènes. Les composites sont, en général, constitués d'une matrice qui assure la rigidité, la propriété électrique, etc. et d'une autre phase (appelée charge) qui a des propriétés spécifiques (magnétique, catalytiques, mécaniques, thermiques) que l'on souhaite retrouver dans le matériau composite [13].

I.4.1. Matériaux composites à base de polymères conducteurs

Les matériaux composites à base de polymères conducteurs sont des structures qui combinent des polymères conducteurs avec d'autres matériaux pour créer des propriétés synergiques. Ces matériaux sont largement utilisés dans divers domaines en raison de leurs propriétés uniques et de leurs multiples applications.

Parmi les polymères conducteurs que l'on connaît, le polypyrrole attire beaucoup l'attention des chercheurs en raison de la facilité et de la flexibilité de sa synthèse (chimique ou électrochimique), de sa facilité de fonctionnalisation (dopage par différents anions ou modification du monomère par exemple), de sa conductivité mixte (ionique et électronique) élevée, de ses propriétés catalytiques et mécaniques intéressantes, et de sa grande stabilité sous divers environnements. Cependant, et afin d'améliorer certaines de ses propriétés et d'étendre ses domaines d'applications, de nombreuses espèces ont été introduites au sein de cette matrice poreuse.

Le PPy peut être modifié de différentes manières pour obtenir un matériau aux fonctions spécifiques. Juttner et ses collaborateurs [14] exposent certains procédés, comme notamment l'utilisation d'un dérivé du monomère produit par adjonction d'un groupement fonctionnel, la modification du contre-ion incorporé durant l'électropolymérisation, ou l'introduction de micro- ou de nano-particules de métaux nobles ou d'oxydes métalliques à propriétés catalytiques reconnues.

La modification du PPy par des particules métalliques catalytiques nobles peut être menée par des techniques diverses. Nous exposons ci-dessous quelques procédés électrochimiques d'élaboration de matériaux composites sous forme de films (couches) :

- L'Electropolymérisation du monomère suivi d'un dépôt électrochimique du métal à partir d'une solution contenant ses propres ions. Le dépôt électrolytique du métal par cette méthode mène à la formation de cristallites métalliques sur la surface du film de PPy, tandis que la quantité du métal tend vers zéro à l'intérieur de film. En utilisant cette technique, les composites PPy/Pd [15, 16], PPy/Pt [17, 18], PPy/alliages de Pt [19] ont été synthétisés.
- Insertion des particules colloïdales métalliques au cours de l'électropolymérisation du monomère. Pour ce faire, une solution de particules métalliques nanodispersées est préparée séparément par une méthode chimique appropriée de réduction. À cette solution, le monomère est ajouté. Le PPy et les particules métalliques sont électrodéposés simultanément. Par ce procédé, le composite PPy/Pt par exemple a été préparé par Bose et ses collaborateurs [20] et Del Valle et ses collaborateurs [21].

I.4.2. Les applications des matériaux composites à base de polymères conducteurs

Les matériaux composites à base de polymères conducteurs ont des applications variées dans de nombreux domaines. Voici quelques exemples d'applications :

- **Électronique flexible** : Les composites à base de polymères conducteurs sont utilisés dans l'électronique flexible pour fabriquer des circuits imprimés flexibles, des capteurs et des dispositifs électroniques flexibles. Leur combinaison de flexibilité, de conductivité et de légèreté les rend idéaux pour les applications d'électronique portable, les écrans flexibles et les dispositifs électroniques intégrés dans des textiles.
- **Stockage d'énergie** : Les composites à base de polymères conducteurs sont utilisés dans les supercondensateurs et les batteries pour le stockage d'énergie. Ces matériaux offrent une capacité de stockage élevée, une bonne conductivité électrique et une stabilité chimique, ce qui les rend adaptés aux applications de stockage d'énergie à haute performance.

- Capteurs et dispositifs de détection : Les composites à base de polymères conducteurs sont utilisés pour la fabrication de capteurs sensibles à divers stimuli tels que la température, la pression, l'humidité, les gaz et les substances chimiques. Ces capteurs trouvent des applications dans la surveillance environnementale, la détection de gaz, les dispositifs médicaux et d'autres domaines.

- Revêtements et films conducteurs : Les composites à base de polymères conducteurs sont utilisés pour créer des revêtements et des films conducteurs. Ces revêtements peuvent être appliqués sur des surfaces pour les rendre conductrices, antistatiques ou résistantes à la corrosion. Ils trouvent des applications dans l'industrie de l'électronique, l'aérospatiale, l'automobile et d'autres secteurs où la conductivité électrique est requise.

- Applications biomédicales : Les composites à base de polymères conducteurs sont utilisés dans les domaines biomédicaux pour la fabrication de dispositifs d'électrostimulation, de tissus d'ingénierie et de systèmes de libération de médicaments. Leurs propriétés électriques et leur biocompatibilité les rendent utiles dans la régénération tissulaire, la stimulation nerveuse et d'autres applications médicales.

- Blindage électromagnétique : Les composites à base de polymères conducteurs peuvent être utilisés pour le blindage électromagnétique dans les applications où la protection contre les interférences électromagnétiques est nécessaire. Ces matériaux offrent une conductivité électrique élevée et une capacité à absorber ou à réfléchir les ondes électromagnétiques indésirables.

Ces applications des matériaux composites à base de polymères conducteurs mettent en évidence leur polyvalence et leur importance dans de nombreux domaines technologiques et industriels.

I.4.3. Les matériaux composites à base de polypyrrole-or

Les matériaux composites à base de polypyrrole-or combinent les propriétés du polypyrrole, un polymère conducteur, avec celles de l'or, un métal précieux. Ces composites présentent des caractéristiques uniques et trouvent des applications dans divers domaines tels que : la catalyse électrochimique, des applications biomédicales, les capteurs et les dispositifs électroniques [22, 24].

Les polymérisations chimiques et électrochimiques sont utilisées pour préparer des composites Au/PPy. Une méthode possible de préparation du matériau composite consiste à utiliser une réaction redox spontanée entre le monomère et un ion métallique, parfois en présence d'un réactif de soutien. Une autre méthode consiste en la polymérisation chimique du monomère dissous dans une solution de particules métalliques colloïdales en présence d'un agent oxydant [25]. Les composites de Au/PPy peuvent également être obtenus en utilisant des méthodes électrochimiques, principalement par électro-oxydation du monomère à partir d'une solution contenant des particules métalliques colloïdales ou par électrodéposition du polymère et du métal à partir de deux solutions séparées.

Dans notre travail, nous présentons une méthode simple en deux étapes pour la synthèse de films actifs de polypyrrole revêtus de microparticules d'or. Le processus de synthèse de ces films est si simple que la réaction est très rapide, sans avoir besoin d'additifs ou d'étapes compliquées.

Références Bibliographiques

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y.W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gua, A. G. Macdiarmid, *Phy. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.
- [2] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals And Applications*. Wiley, (2000).
- [3] S. Skaarup, M. Jørgensen, F.C. Krebs, *Materials Today*, 15, (2) (2012) 36.
- [4] P. Martins, A. C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, *Electropolymerization: Concepts, Materials And Applications*. Woodhead Publishing (2018).
- [5] C. Dhand, S.K. Arya, M. Datta, B.D. Malhotra,(Eds.). *Conducting Polymers: Applications In Sensor Science*. Crc Press, 2013.
- [6] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Advanced Materials*, 12 (7) (2000) 481.
- [7] S. Zhang, L. Wang, X. Sun, X. Zhang, Y. Zou, "Recent Advances In Conjugated Polymer-Based Flexible Thermoelectric Materials And Devices". *Advanced Materials*, 30 (48) (2018) 1802567.
- [8] C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, 333 (1992) 235.
- [9] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie And G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev*, 29 (2000) 183.
- [10] Z. Qi, P.G. Pickup, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2934.
- [11] H. Peng, C. Soeller, M. B. Cannell, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. Travas-Sejdic, *Biosensors & Bioelectronics*, 21 (9) (2006) 1727.
- [12] G. Milica, J. Stevanoic, *Br. N. Grgur. Hem ,Ind*, 68 (6) (2014) 673.
- [13] D. Mezdour, « Contribution A L'étude Des Proprietes Electriques Dans Les Materiaux Heterogenes », These De Doctorat, Universite Mentouri De Constantine, (2011).
- [14] K. Jüttner, K.-M. Mangold, M. Lange, K. Bouzek, *Russ. J. Electrochem.*, 40 (2004) 317.
- [15] K.M. Mangold, F. Meik, K. Jüttner, *Synt. Met.*, 144 (2004) 221.

- [16] G. Chen, Z. Wang, T. Yang, D. Huang, D. Xia, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4863.
- [17] K. Bouzek, K.M. Mangold, K. Juttner, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 501.
- [18] F. Vork, E. Barendrech. *Synth. Met.* 28 (1989) 121.
- [19] I. Becerik, F. Kadirgan *Synth. Met.* 124 (2001) 379.
- [20] C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal Chem.* 333 (1992) 235
- [21] M.A. Del Valle, F.R. Diaz, M.E. Bodini, T. Pizarro, R. Córdova, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 943.
- [22] P. P. P. Kumar, D.K. Lim, *Pharmaceutics*, 14 (2022), 70.
- [23] J. Wagner, W. Peng, P. Vana *Polymers* 10 (2018), 407.
- [24] S. Malinowska, M. Gniadek, T. Rapecki, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 3049.
- [25] T. Rapecki, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 624.

CHAPITRE II

**Techniques
d'élaboration et de
caractérisation**

II.1. Introduction

Nous décrivons dans ce chapitre la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule utilisée au cours de ce travail. Nous présentons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation électrochimique de nos matériaux à savoir : la voltampérométrie cyclique (VC), la Chronoampérométrie (CA), la chronopotentiométrie (CP), ainsi que les méthodes de caractérisation physico-chimiques des films préparés (DRX et AFM).

II.2. Dispositifs et montage électrochimiques

Tout au long de ce travail, nous avons utilisé le même montage à trois électrodes pour les expériences électrochimiques (figure II.1). Ce montage est constitué d'une contre électrode, d'une électrode de référence et d'une électrode de travail. Le galvanostat-potentiostat utilisé dans ce montage est de type EC-Lab SP 300 muni d'un ordinateur pour le pilotage et le traitement des données. Ce type de montage peut-être à potentiel contrôlé ou à courant contrôlé.

La cellule que nous avons utilisée est en verre PYREX d'une capacité de 50 ml ; volume suffisant pour que les concentrations en espèces électro actives ne varient pas pendant l'électrosynthèse Cette cellule de mesure est munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant le passage des trois électrodes : Travail E_t , auxiliaire E_{aux} et référence E_{ref} .

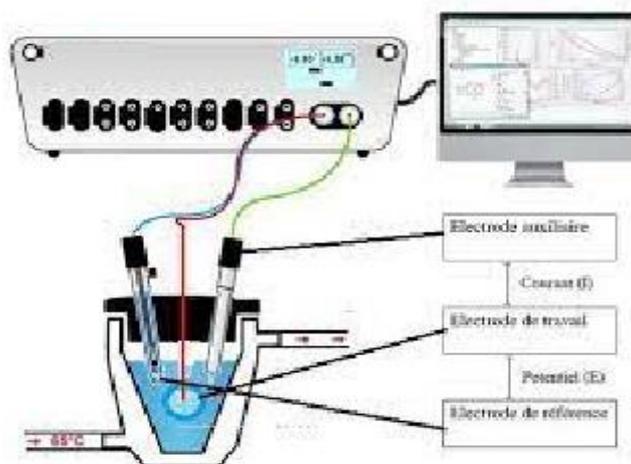


Figure II.1 : Schéma du dispositif électrochimique utilisé pour les essais électrochimiques.

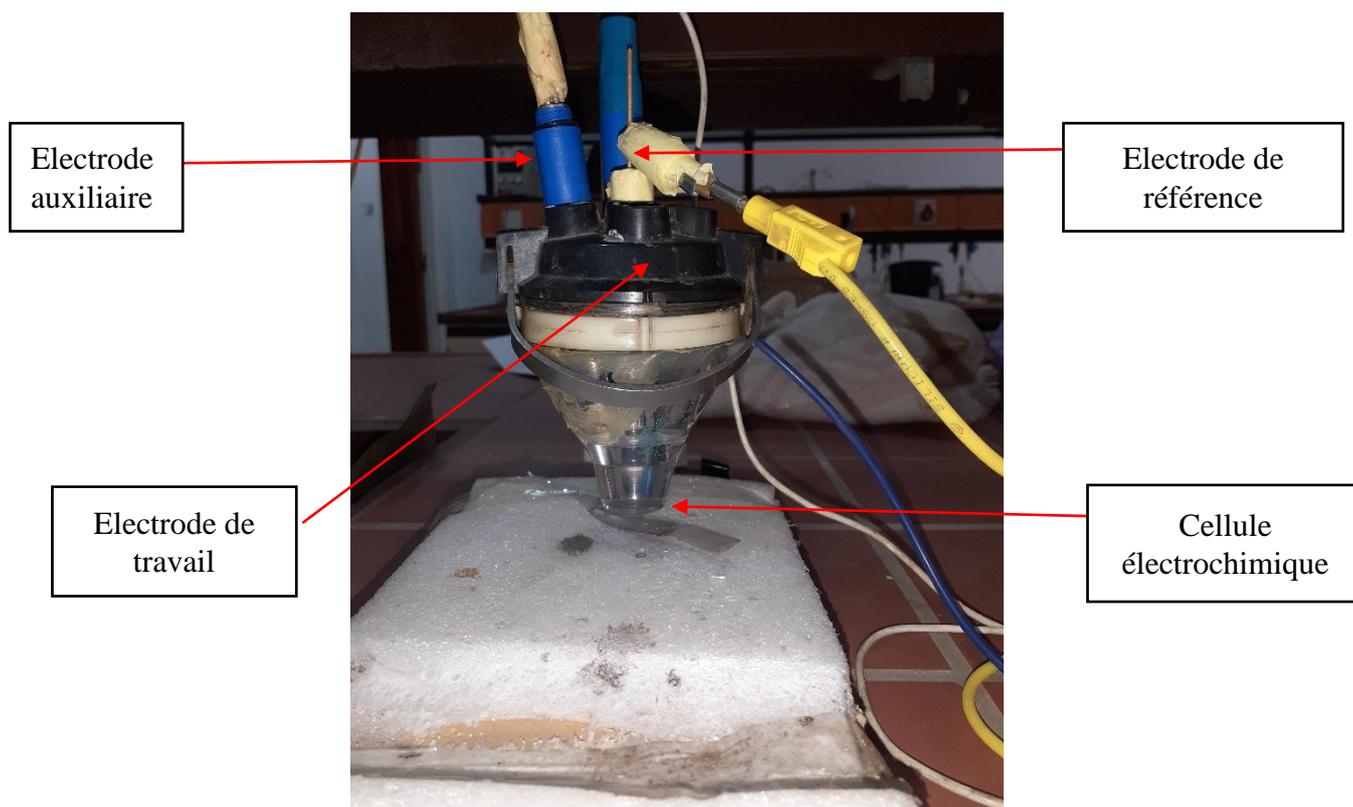


Figure II.2 : Cellule Electrochimique à trois Electrodes.

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

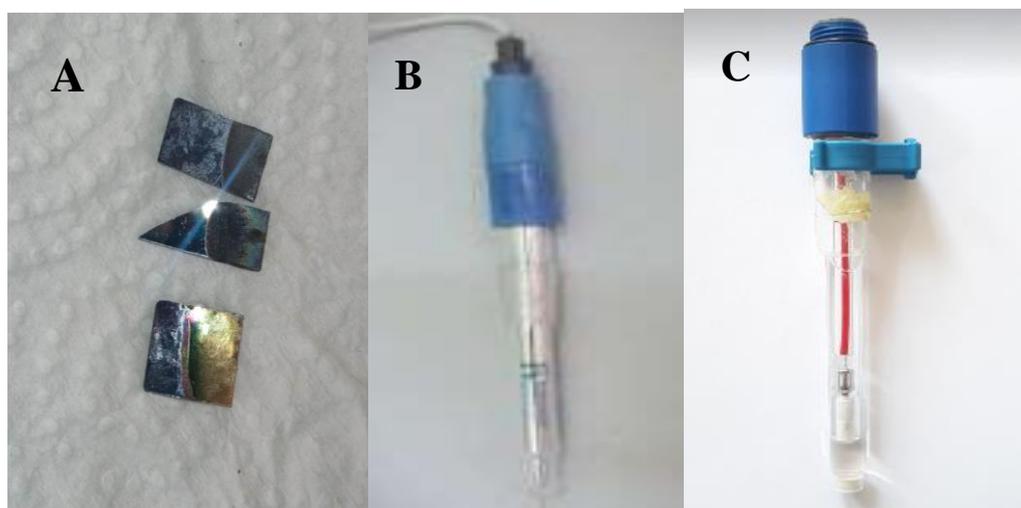


Figure II.3 : les électrodes utilisées (A) l'électrode de travail (B) l'électrode auxiliaire (C) l'électrode de référence (ER)

II.2.1. Traitement chimique et nettoyage de la surface du silicium

La surface du substrat joue un rôle très important dans la détermination de la structure et les propriétés de l'espèce déposée à la surface de l'électrode de travail.

Pour la déposition d'un métal sur un substrat semi-conducteur tel que le silicium, les conditions expérimentales (temps de déposition, traitement de surface, ...etc.) doivent être bien déterminées pour avoir une surface stable durant tout le processus de déposition. Avant chaque expérience électrochimique, nos substrats subissent un traitement préalable.

Les plaques de silicium subissent un traitement chimique par une solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 10%, pendant cinq minutes. Au cours de ce traitement, il est admis que la passivation de la surface du silicium par l'hydrogène est obtenue par l'immersion dans l'HF. Ces plaques sont ensuite dégraissées par l'acétone puis lavées soigneusement avec de l'eau distillée et séchées à l'air libre.

II.3. Solvants et réactifs utilisés pour l'élaboration des matériaux

II.3.1 Solvants

L'électrosynthèse du polypyrrole a été effectuée en milieu organique en utilisant l'acétonitrile (CH_3CN) comme solvant et le tétra éthyle ammonium perchlorate (TEAP) comme sel support (10^{-1} M).

Pour l'électrodéposition des particules d'Or (Au) en milieu aqueux, le solvant c'est l'eau bi-distillée et le sel support utilisé est le chlorure de potassium KCl (10^{-1} M).

II.3.2 Réactifs

Le monomère utilisé pour l'électroformation des films polymériques au cours de ce travail est le pyrrole de formule chimique ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$) d'une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ M. L'acide tétrachloroaurique ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99,99%) est le réactif utilisé pour déposer l'Or sur les couches de polypyrrole.

II.4. Techniques électrochimiques

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques utilisées pendant l'élaboration et la caractérisation de nos matériaux. Ces techniques sont la voltammétrie cyclique, la chronopotentiométrie et la chronoampérométrie

II.4.1. La voltammétrie cyclique

II.4.1.a Définition :

La voltammétrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [1].

La voltammétrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérogramme les courbes d'oxydation et de réduction [2]. L'allure générale de tels voltampérogramme ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure II.3.

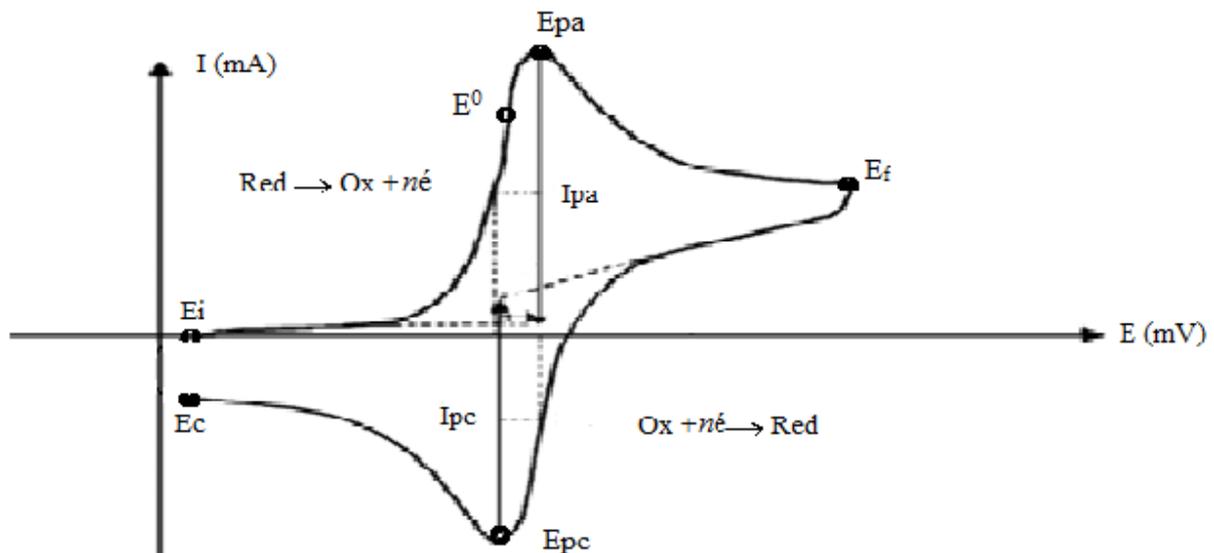


Figure II.4 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [3].

Où :

I_{pa} : Courant de pic anodique

I_{pc} : Courant de pic cathodique.

E_{pa} : Potentiel de pic anodique

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique.

$E_{pa}/2$: Potentiel à mi-hauteur de pic anodique.

$E_{pc}/2$: Potentiel à mi-hauteur de pic cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pe} et E_{pc} [4].

II.4.1.b Principe de la voltammétrie cyclique

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à appliquer, entre une électrode de travail et une électrode de référence, une tension triangulaire qui varie entre deux valeurs limites de potentiel E_i et E_f et à enregistrer le courant résultant. Le signal électrochimique obtenu est appelé voltammogramme [5]. Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes. La cellule électrochimique est constituée de :

- Une électrode de travail : qui est le siège des réactions électrochimiques. Notons que pour un système à trois électrodes, l'électrode de travail se comporte tantôt comme une cathode, tantôt comme une anode suivant le sens de variation du potentiel [7].

- Une électrode de référence : de potentiel constant et connu, par rapport à laquelle un potentiel est imposé à l'électrode de travail et les résultats des mesures électrochimiques sont donnés par rapport à cette électrode [7].

- Une électrode auxiliaire : encore appelé contre électrode, elle permet le passage du courant vers le circuit extérieur et permet aussi de quantifier le courant électrique généré par la réaction électrochimique [6].

II.4.1.c Avantages de la voltammétrie cyclique

Parmi les principaux avantages de la voltammétrie cyclique, on peut citer :

- La rapidité de mesures ;
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel ;
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés sur les électrodes ;
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes ;
- La possibilité d'étudier des réactions inverses [8].

II.4.2. La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une mesure du potentiel E en fonction du temps t . Cependant, d'après les recommandations de l'IUPAC (International union of pure and applied chemistry), elle se limite aux techniques pour lesquelles : d'une part, le signal d'excitation (courant i) est constant ou variable avec le temps t et non nul (ce qui implique au moins une réaction électrochimique) ; et d'autre part, le transfert de matière est assuré par la seule diffusion.

Dans le cas considéré, c'est-à-dire dans celui de l'existence d'une réaction électrochimique en régime de diffusion pure, la modification transitoire des espèces électroactives qui en résulte entraîne une variation temporelle de la réponse à toute excitation électrique appliquée à l'électrode indicatrice. C'est ainsi que la chronopotentiométrie à courant constant conduit à des réponses $E = f(t)$ appelées chronopotentiogrammes .

II.4.3. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie (CA) consiste à imposer un potentiel à l'électrode de travail et suivre la réponse en courant 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 métalliques.

La courbe courant en fonction de temps pour la germination tridimensionnelle (Figure II.5) peut être divisée en trois zones :

- **Zone 1** : correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.
- **Zone 2** : correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.
- **Zone 3** : traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.

Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps s'exprime de manière simple selon la relation dite de Cottrell [10] :

$$i = n \times F \times C (D / \pi t)^{1/2}$$

i : densité du courant, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday : concentration, D : coefficient de diffusion, t : temps.

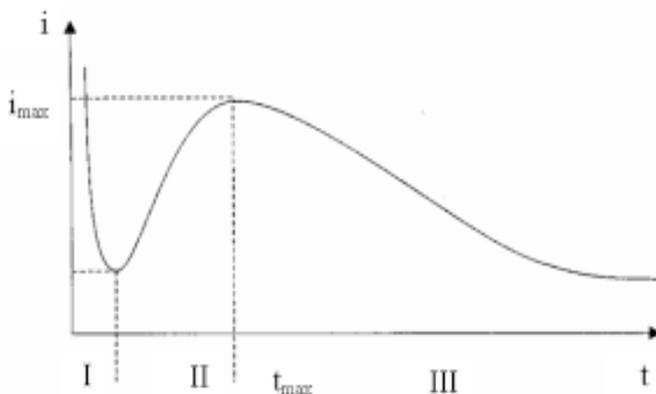


Figure II. 5 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination Tridimensionnelle [10, 11].

II.5. Techniques de caractérisation

Il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base. Nous présentons ci-après les techniques de caractérisation que nous avons utilisées au cours de notre travail.

II.5.1. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie AFM permet la détection des forces d'interaction entre l'extrémité d'une pointe et la surface des matériaux. Ces interactions qui dépendent beaucoup de la distance pointe-échantillon sont de type de Van der Waals. Ces forces sont faibles et trouvent leur origine dans les interactions instantanées entre les dipôles électriques des atomes ou des molécules. Si ces derniers ne sont pas polaires, les fluctuations de la densité électrique donnent naissance à des dipôles instantanés et les forces de Van der Waals apparaissent.

La pointe de l'AFM est supposée être terminée par quelques atomes ce qui permet d'étudier l'interaction interatomique.

II.5.1.a Schéma de principe et fonctionnement de l'AFM

Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la topographie de surface comme elle permet d'étudier aussi d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes), mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse. La figure II.6) montre le schéma de principe de l'AFM.

L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième d'angström. La sonde de l'AFM est une pointe ultrafine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques.

Ces interactions peuvent être des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique. Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées, le plus souvent par une détection optique

Un faisceau laser est focalisé sur le micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en deux ou quatre quadrants. Le signal différentiel donne la déformation du levier et donc la force d'interaction si on connaît la constante de raideur du micro-levier. Dans le mode de fonctionnement standard (en mode contact), la force est maintenue constante durant le balayage (XY) à l'aide d'une boucle de régulation qui ajuste la position Z de l'échantillon.

La force mesurée F_m est comparée à une force de référence F_c . Un correcteur électronique permet d'annuler l'erreur $\Delta F = F_m - F_c$, en modifiant la position Z de l'échantillon pour maintenir la force d'interaction désirée [12].

La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z en fonction des coordonnées XY permet de reconstituer la topographie de la surface étudiée.

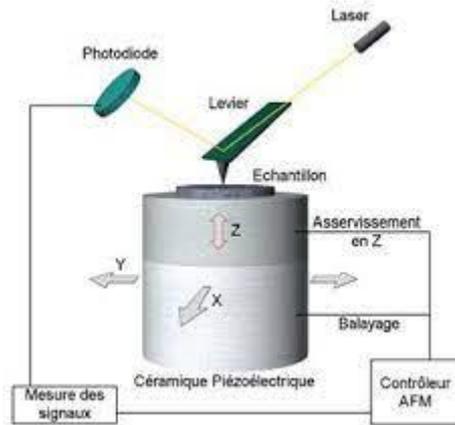


Figure II.6 : Principe d'un microscope à force atomique [13].

II.5.2. Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi [14]. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut :

$$2d \sin \theta = n \lambda \text{ (relation de Bragg)}$$

Où : d est la distance des plans réticulaires, λ la longueur d'onde et n l'ordre de la réflexion. Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif [15].

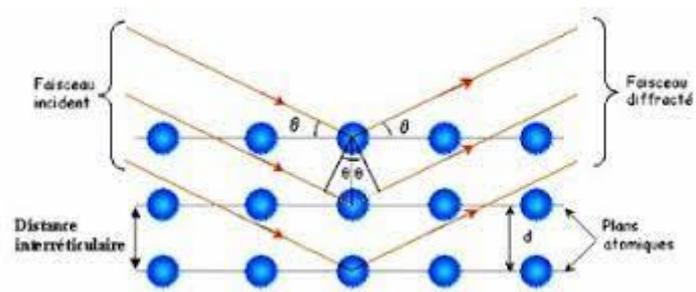


Figure II.7 : Principe de la loi de Wulff-Bragg.

Références bibliographiques

- [1] A. H. Mahan, J. Carapella, B. P. Nelson, R. S. Crandall, I. balberg, J. Appl. Phys. 69 (1991) 6728
- [2] B. Bouzidi , « Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces », Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas – Sétif 1 (2018).
- [3] <https://www.researchgate.net/figure/Allure-generale-de-la-courbe-voltamperometrique-et-ses-grandeurs-caracteristiques>
- [4] M. Bouaoud, « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn/Sn sur acier inoxydable », Mémoire de master, Université de Ferhat Abbas – Sétif 1 (2014).
- [5] M. R. Meena, and V. Sethi, J. Food. Science .Technology 31 (1994) 68.
- [6] S. Lankiang, « Synthèse, caractérisation et évaluation électro catalytique de catalyseurs pluri métalliques pour la cathode de la pile à combustible », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France (2016).
- [7] K. Khennous, « Elaboration d'un matériau électrode à base d'Or/polyaniline/Bioxyde de Manganèse », Mémoire de Master, Université de Ourgla (2018).
- [8] L. Lamiri, « Synthèse, caractérisation et analyse des propriétés électrochimique et spectroscopiques des films de copolymères issus du : bi thiophène et méthyle-2furanne », Thèse de Doctorat, Université de Ferhat Abbas – Sétif 1 (2017).
- [9] J. Szymczak, « Contribution à l'électrodéposition en milieu liquide ionique de tellure de bismuth en vue de son dopage », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2013.
- [10] J. Wang, "Analytical electrochemistry", 3ème Edit, Edit. Wiley-VCH 2006.
- [11] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. L. Brisset, « Electrochimie: principes, méthodes et applications », ed. Masson. (1983).

[12] I. Bayouli, « Application de la spectrométrie de fluorescence X a l'analyse in-situ des métaux dans les sols contaminés », Mémoire de maîtrise électronique, Montréal, École de technologie supérieure (2016).

[13] <https://www.photoniques.com/articles/photon/pdf/2018/01/photon201890p45>.

[14] S. Andreia, J. Popescu, « Films Minces De Dioxyde De Titane Déposés Sur Titane Par Mocvd : Microstructure Et Biocompatibilité », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2008).

[15] A. Bouhali, « Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Strontium », Mémoire de Magistère, Université de Constantine (2005).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Ce chapitre décrit le développement d'un matériau d'électrode fonctionnel pour l'oxydation de l'éthanol pour application dans les piles à combustible. Le matériau est composé de polypyrrole électrosynthétisé sur un substrat en silicium dopé n, et il contient des particules d'or métallique. La préparation du matériau se déroule en deux étapes : tout d'abord, un film de polypyrrole est déposé sur la surface en silicium par électrodéposition directe à partir d'un milieu organique. Ensuite, l'électrode obtenue est traitée avec des particules métalliques d'or (Au) en milieu aqueux. Le matériau final est ensuite soumis à différentes techniques de caractérisation.

III.2. Electropolymérisation du pyrrole sur Si

III.2.1. Etude du comportement électrochimique du Py sur n-Si

Des dépôts de PPy ont été préparés par voie potentiodynamique. Les figures III.1(a) et III.1(b) montrent les courbes de voltammétrie obtenues lors du premier cycle et 10 cycles continus, respectivement. Le domaine de potentiel choisi s'étale entre -1 et 1,2 V/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Comme on peut le voir dans Fig. 1(a), un fort courant anodique est observé autour de 1,0 V/ECS qui est attribué à l'irréversible oxydation du monomère (Py) donnant lieu à la formation des premiers radicaux cationiques, puis à la formation d'un film polymérique fortement adsorbé à la surface de l'électrode. Au balayage retour, le croisement observé entre les branches anodique et cathodique indique la formation d'une nouvelle phase et est souvent attribuée aux phénomènes de nucléation-croissance du PPy [1]. La vague de réduction observée à environ 0,3 VECS est relative à la réduction du polymère formé lors du balayage direct.

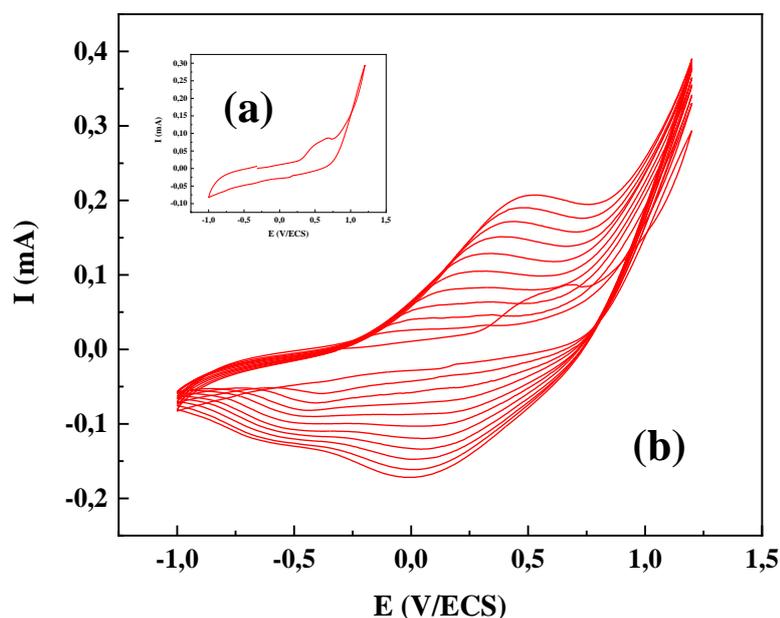


Figure III.1 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur n-silicium dans CH_3CN , 10^{-1}M TBAP contenant 5 mM de pyrrole. (a) : 1^{er} cycle et (b) : balayages répétitifs de 10 cycles.
Vitesse de balayage = 100 mV/s.

III.2.1.a Etude de la stabilité du film PPy formé

Pour vérifier la stabilité et l'électroactivité du film noir synthétisé à la surface du silicium, nous avons effectué une étude électrochimique de cette électrode (PPy/Si) par voltammétrie cyclique, dans une solution exempte de monomère (10^{-1}M KCl); dans l'intervalle de potentiel compris entre $-0,7$ et $0,6$ V/ECS. La figure III.3 présente les voltammogrammes obtenus à une vitesse de balayage égale à 50 mV/s.

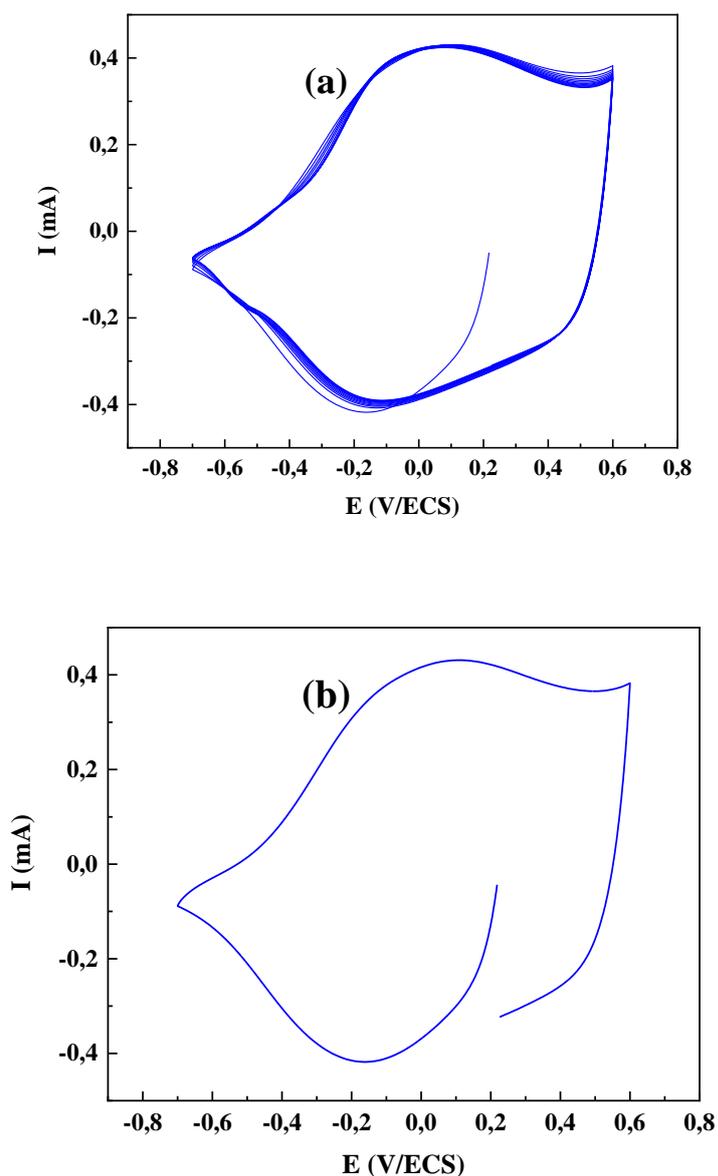


Figure III.2 : Test d'électroactivité du PPy dans une solution de KCl 10^{-1} M Exempte de Py.

(a) : (1^{er} cycle) et (b) : 10 cycles successifs. Vitesse de balayage 50 mV/s.

Sur la figure (III.3 a), on observe l'apparition de larges vagues anodiques et cathodiques caractéristiques du film PPy déposé sur silicium, ce qui est un indicateur de réactions électrochimiques réversibles et ce qui montre que ce dépôt présente un bon comportement redox (une bonne électroactivité). Ce test fait référence à sa capacité à réagir aux stimuli électriques et à conduire l'électricité.

L'échantillon de polypyrrole est soumis à des cycles répétés de balayage et la figure (III.3 b) montre qu'il n'y a pas de changements dans la forme des pics, ni dans l'intensité des pics anodiques et cathodiques ce qui indique une stabilité du matériau lors du balayage successif.

Ces tests permettent d'évaluer la qualité et la durabilité du polypyrrole en tant que matériau d'électrode, ce qui est important pour son utilisation dans des applications telles que les piles à combustible.

III.2.1.b Caractérisation morphologique par AFM du film PPy préparé par voie potentiodynamique

Les caractéristiques morphologiques du film de PPy obtenu par la méthode potentiodynamique ont été examinées par le microscope à force atomique (AFM), les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.4.

On constate d'après ces images que le PPy s'est déposé sur toute la surface de Si de façon continue et homogène en multi-couches.

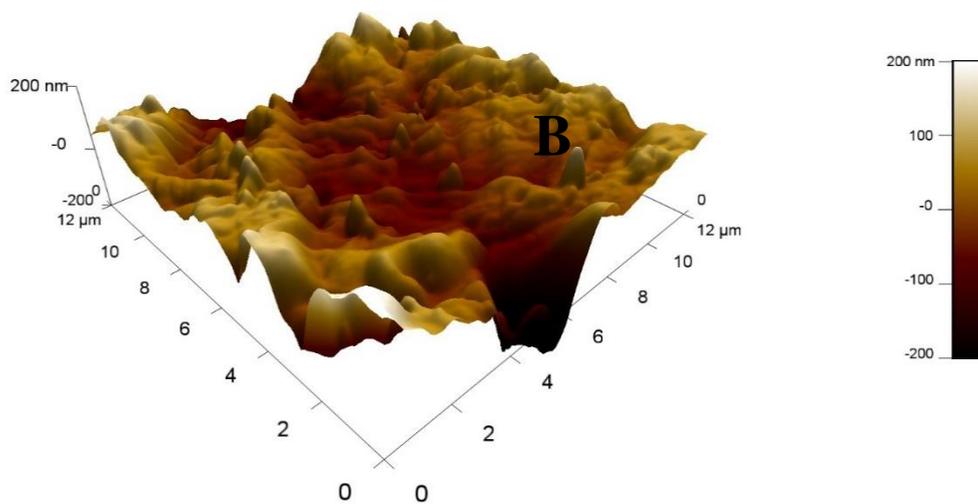
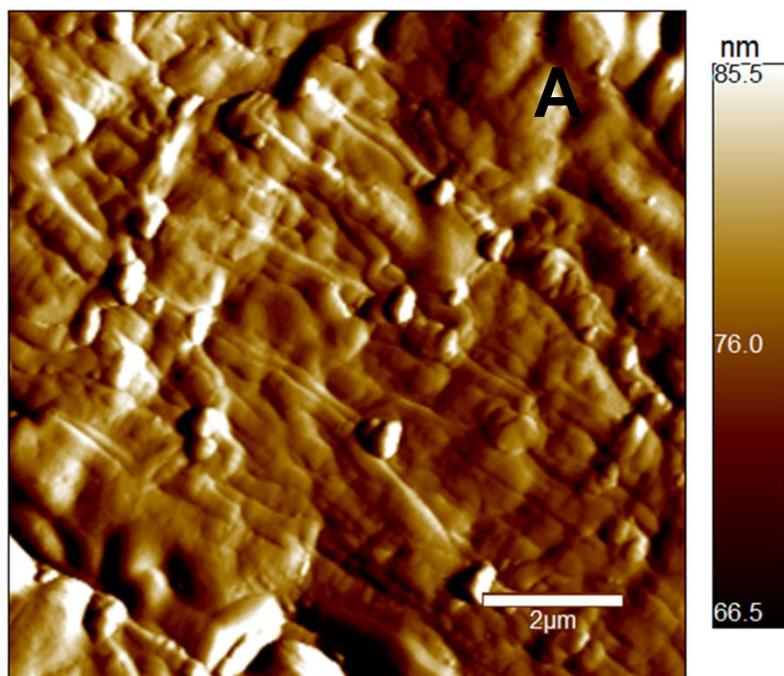


Figure III.3 : Images AFM (A) 2D et (B) 3D ; du film de polypyrrole préparé par voie potentiodynamique (10 cycles de balayage).

III.2.2. Electropolymérisation du Py sur Si par chronoampérométrie

Dans cette section, nous examinerons la formation de dépôts de polypyrrole en appliquant une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Comme nous l'avons déjà abordé dans le chapitre II, nous enregistrerons la variation du courant en fonction du temps lors de ces expériences.

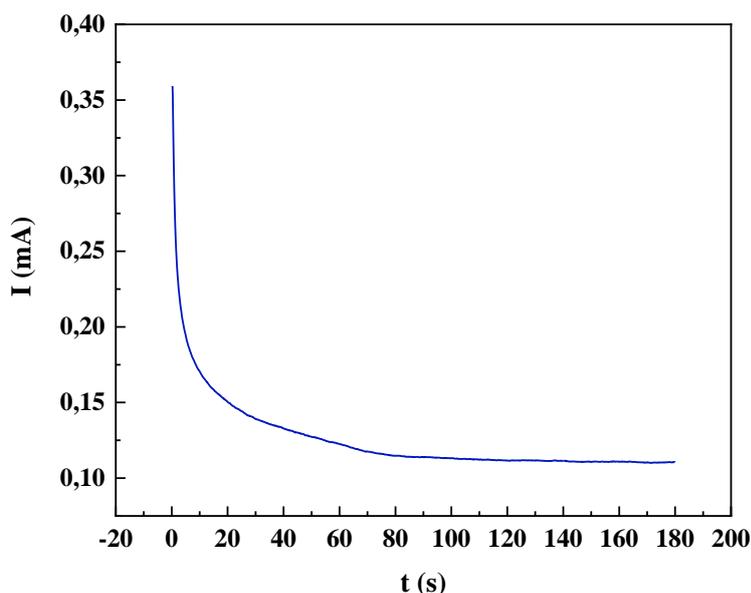


Figure III.4 : Chronoampéromètre l'électrodéposition du PPy sur n-Si. $E_{\text{imposé}} = 1 \text{ V}$.

Le potentiel de déposition que nous avons choisi est de 1 V/ECS. A partir du voltammogramme cyclique de la figure III.1, ce potentiel permet d'oxyder de façon continue le monomère sur silicium.

Nous reportons sur la figure III.5 l'évolution du courant en fonction du temps enregistrée durant l'électropolymérisation en mode potentiostatique du pyrrole sur silicium. Sur la courbe obtenue, on peut distinguer deux zones principales : le courant commence par une valeur maximale $I_{\text{max}} = 0,35 \text{ mA}$, ensuite, il décroît progressivement avec le temps vers un état stationnaire où il se stabilise et reste inchangé.

III.2.2.a Caractérisation morphologique par AFM du film PPy préparé à potentiel constant

L'examen par AFM en 2D (figure III.6.A) du film de polypyrrole déposé sur silicium en utilisant le mode potentiostatique de polymérisation montre que la morphologie du film formé est caractérisée par une structure homogène formée par des grains de taille presque identique et de même orientation.

Sur l'image en 3D (figure III.6.B), on voit que le PPy est formé par des grains à sommets pointus de tailles presque similaires.

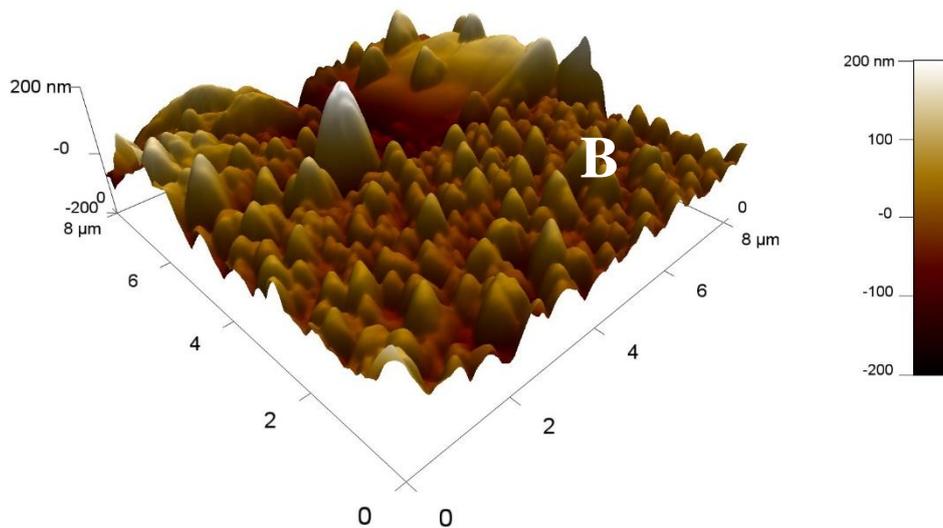
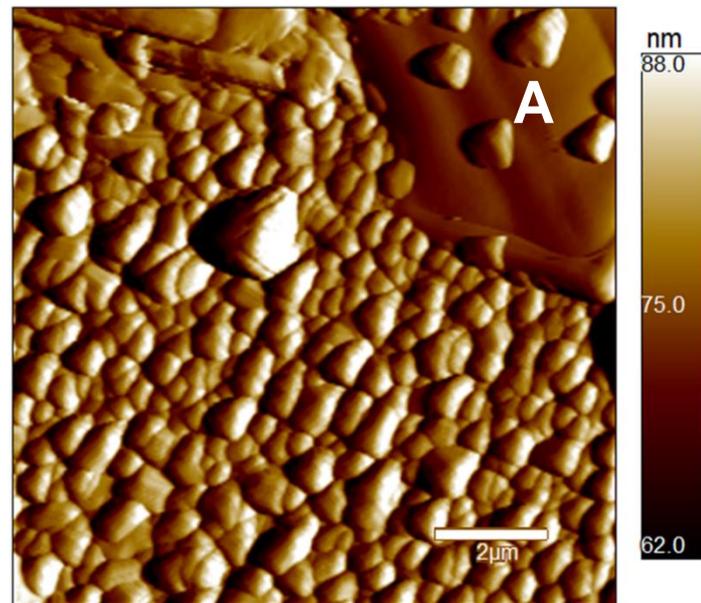


Figure III.5 : Images AFM en 2D et 3D du film PPy préparé potentiostatiquement.

III.2.3. Electropolymérisation du PPy sur Si à courant imposé

La figure III.7 présente le chronopotentiogramme relatif à l'électropolymérisation du pyrrole par la méthode galvanostatique. Le courant appliqué est fixée à 0,5 mA et le temps d'électrodéposition est de 180 s.

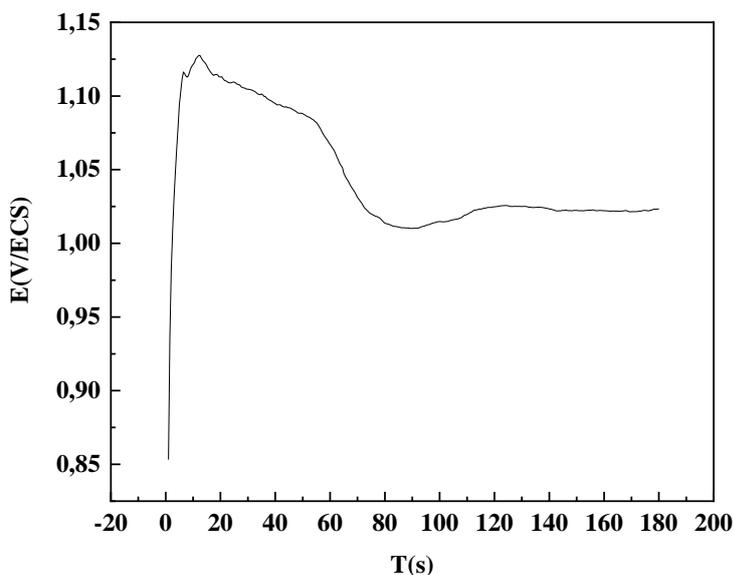


Figure III.6 : Courbe potentiel-temps de l'électrodéposition du PPy sur n-Si à 0,5 mA.

La courbe enregistrée montre un processus à trois étapes : en première étape, le potentiel de l'électrode augmente très rapidement jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale. Cette augmentation de potentiel est attribuable à la charge de la double couche électrochimique. Une fois le potentiel atteint son maximum, c'est-à-dire le potentiel d'oxydation du monomère, la nucléation du polypyrrole débute. Ensuite, le potentiel décroît progressivement et se stabilise stable où l'électrodéposition du polypyrrole continue à se produire sur la surface de l'électrode [1].

III.2.3.1 Caractérisation morphologique par AFM du film PPy préparé galvanostatiquement

La figure III.8 présente les images AFM en 2D et 3D du film de polypyrrole électrodéposé à la surface du silicium selon le mode galvanostatique à $I = 0,5$ mA.

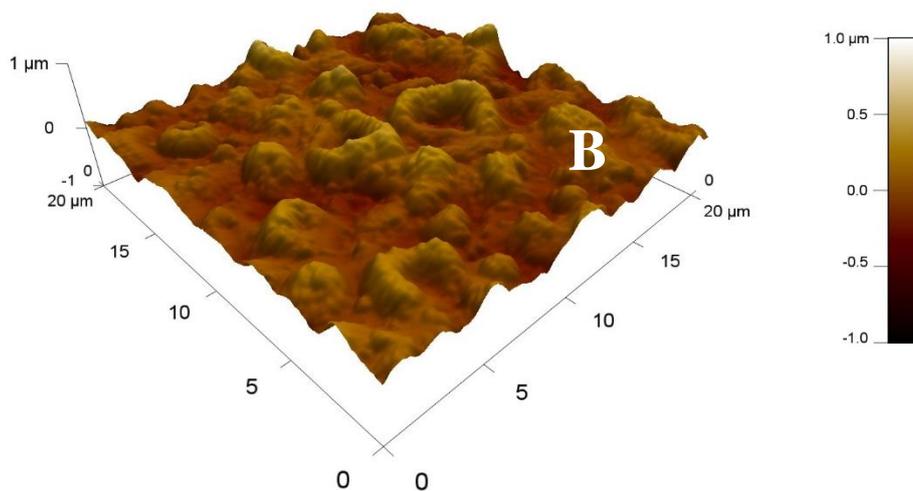
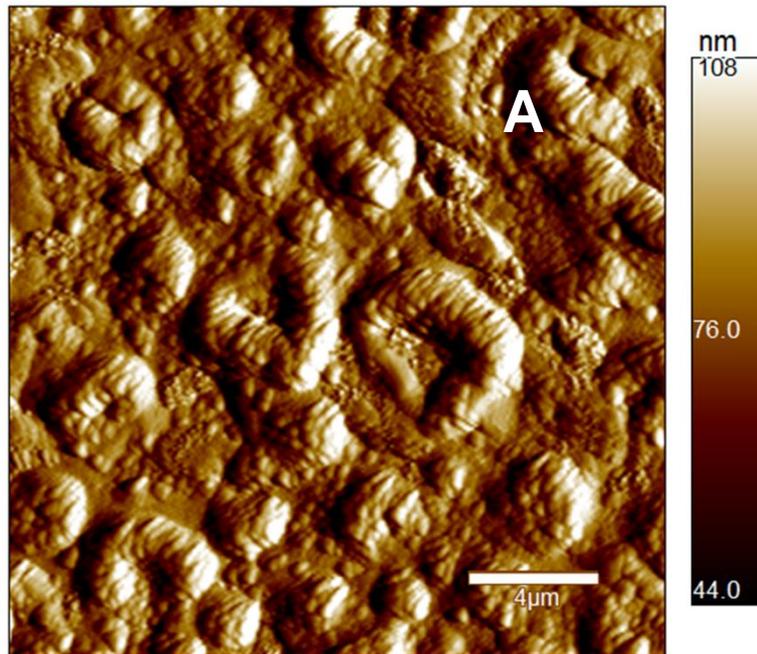


Figure III.7 : Images AFM en 2D et 3D du film de polypyrrole déposé sur Si à 0,5 mA.

On constate que le film de polypyrrole obtenu par cette méthode montre une morphologie de surface homogène caractérisée par une structure toroïdale formée de toroïdes distribuées sur toute la surface du dépôt. Ces structures ne diffèrent pas beaucoup en taille, avec un diamètre extérieur d'environ 2 μm . La majorité de ces structures sont orientées parallèlement à la surface de l'électrode. Il est également possible d'observer que certaines d'entre elles sont regroupées pour former des agglomérats tridimensionnels.

III.2.3.2 Effet du courant imposé sur l'électrodéposition du PPy

Pour mieux comprendre l'influence du courant imposé sur l'électrodéposition du polypyrrole, des expériences ont été effectuées en imposant différents courants anodiques et les résultats obtenus sont regroupés dans la figure III.9.

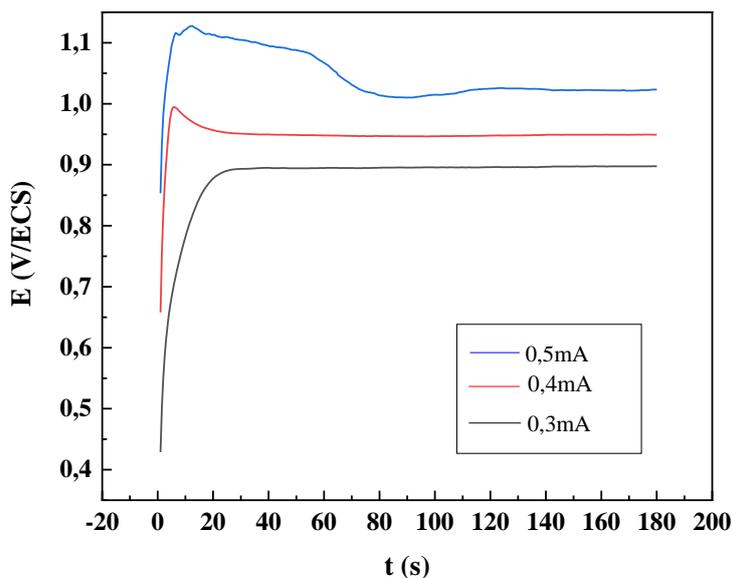


Figure III.8 : Courbes potentiel-temps de l'électrodéposition du PPy sur n-Si à différents courants imposés.

Les courbes obtenues sont semblables en termes d'allure. Après l'augmentation initiale de la tension attribuée à l'étape de nucléation, un plateau de potentiel a été atteint pour les trois courants imposés. En effet, la figure III.9 montre que le potentiel d'oxydation du monomère augmente avec l'augmentation du courant imposé ce qui indique que le courant imposé influence la vitesse à laquelle le PPy est déposé sur l'électrode. Un courant plus élevé peut accélérer le processus de dépôt, tandis qu'un courant plus faible peut le ralentir. Par conséquent, le courant imposé peut également influencer l'épaisseur du film de PPy formé. Un courant plus élevé peut conduire à une croissance plus rapide et à une plus grande épaisseur du film.

III.3 Electrodeposition de l'Or sur l'électrode PPy/Si

Dans cette partie, on va réaliser un dépôt métallique en mode potentiostatique d'Or (Au) sur l'électrode élaborée PPy/Si, par immersion de cette électrode dans une solution d' HAuCl_4 de concentration 2mM avec le sel support KCl à 0,1 M.

Avant de procéder à l'élaboration des matériaux composites à base d'or et du polypyrrole, nous avons effectué une étude par voltammétrie cyclique pour optimiser les conditions de déposition.

III.3.1. Etude du comportement électrochimique de l'Or par voltammétrie cyclique

Nous mettons l'électrode PPy/Si immergée dans une solution acide de (0,5M) H_2SO_4 + (2mM) HAuCl_4 + (0,1M) de KCl. Le voltammogramme cyclique tracé sur l'électrode PPy/Si est montré dans la figure III.10.

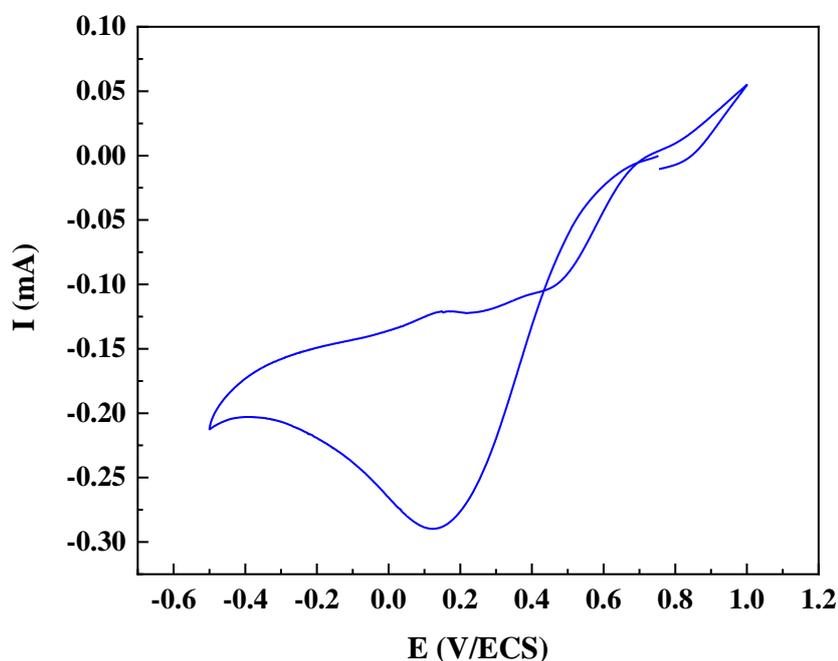
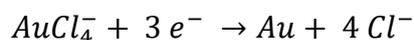


Figure III.9 : Voltammogramme cyclique de l'électrode PPy/Si dans une solution de H_2SO_4 0,5 M contenant HAuCl_4 2 mM et 0,1 M de KCl).

Vitesse de balayage de 50 mV/s.

Le voltampérogramme obtenu (figure III.10) présente un pic de réduction très intense autour de 0,1 V correspondant à la réaction de réduction de l'or trivalent en or métallique qui se dépose sur le polypyrrole pour former une couche métallique suivant la réaction :



Durant le balayage retour, on ne voit aucun pic anodique ce qui indique que le processus d'électrodéposition de l'or est irréversible sur notre matériau d'électrode. Il est à noter que le dépôt de l'or (couleur jaune) est confirmé même à l'œil nu.

III.3.2. Effet de vitesse de balayage sur l'électrodéposition de l'or

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur la réduction des ions Au^{3+} sur l'électrode polypyrrole/silicium, nous avons réalisé une étude par voltammétrie à différentes vitesses de balayage, à savoir : 10, 25, 50, 100 et 150 mV/s. La figure III.11 représente les voltammogrammes cycliques obtenus.

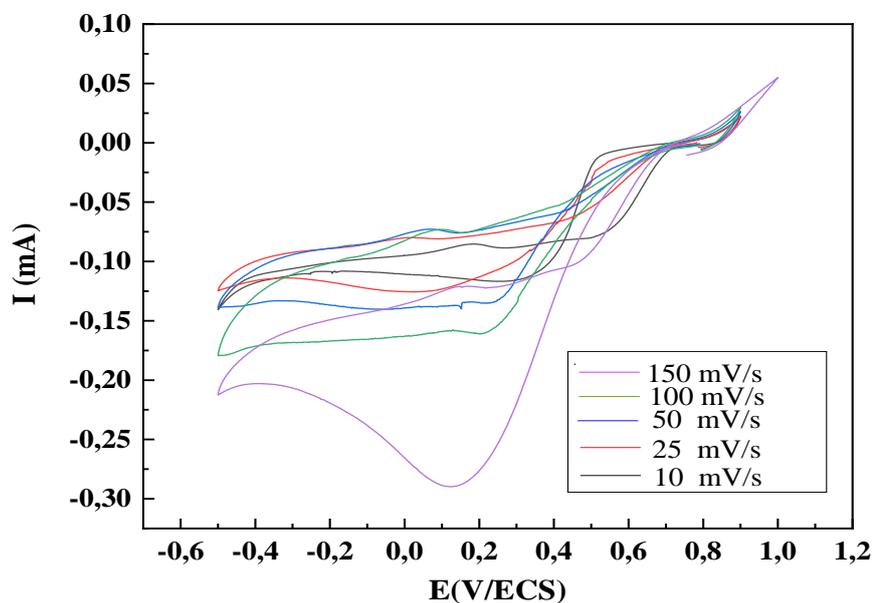


Figure III.10 : Effet de la vitesse de balayage sur la réduction électrochimique de Au^{3+} .

L'ensemble des courbes (figure III.11) est caractérisé par des pics de réduction de l'or dont l'intensité de courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. On constate

aussi, un déplacement du pic de réduction vers des potentiels les plus négatifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

A partir de ces voltammogrammes (figure III.11), nous avons tracé la variation des courants de pics cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III.12).

La variation de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite linéaire qui indique que le régime est diffusionnel.

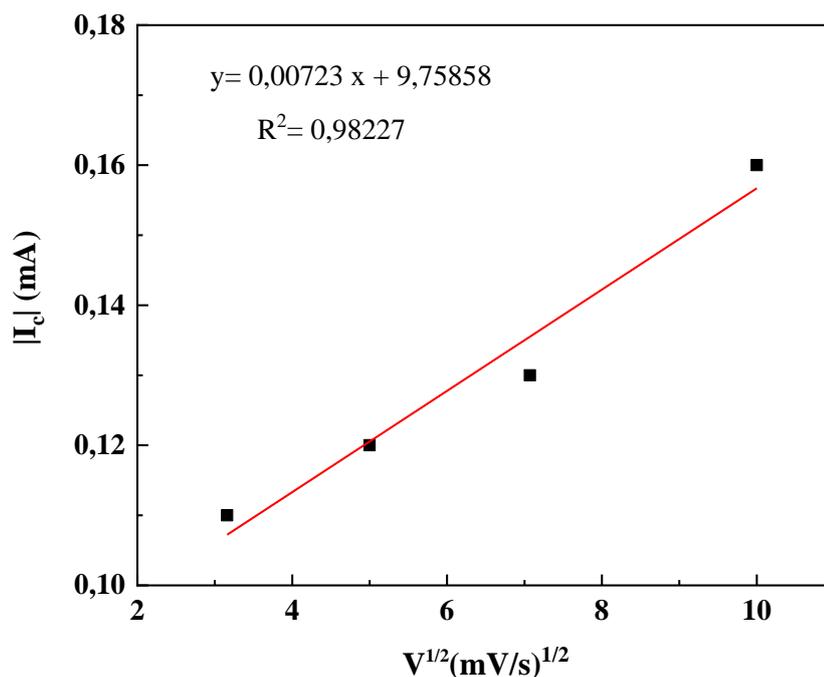


Figure III.11 : Variation des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

III.3.3 Dépôt de Au sur PPy en mode potentiostatique

L'électrodéposition de l'or (Au) sur le film de polypyrrole à été réalisée sous contrôle potentiostatique. L'électrode PPy/Si est soumise à un potentiel de 0,2 V/ECS pendant 1 min. La courbe correspondante est représentée sur la figure III.13. On constate d'après le chronoampérogramme $i = f(t)$ obtenu que le courant commence par une valeur cathodique intense qui correspond à la charge de la double couche, puis croit et atteint un maximum pour enfin se stabiliser conformément à la loi de Cottrell.

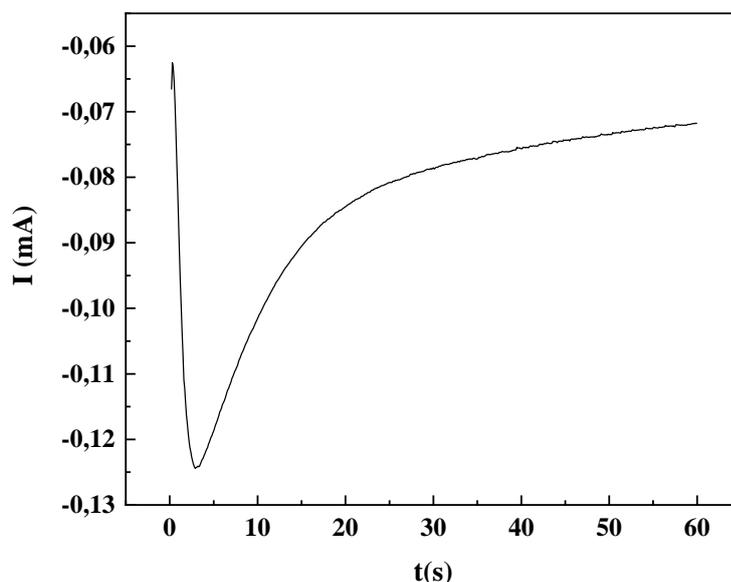


Figure III.12 : Courbe courant-temps de l'électrodéposition d'or (Au) sur l'électrode de PPy/Si à E imposé de 0,2 V/ECS.

III.3.4. Effet du potentiel d'électrodéposition

Pour voir l'influence du potentiel sur l'électrodéposition de Au sur la surface du PPy, nous avons choisi cinq valeurs de potentiels indépendants (tirer du voltammogramme III.10) à savoir : 0,5 ; 0,4 ; 0,2 ; 0,1 et - 0,2 V/ECS. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure III .15 .

Sur cette figure, on remarque que pour toutes les courbes, le courant commence par une valeur cathodique. Puis augmente jusqu'à atteindre un niveau maximum et se stabilise, ceci est dû au dépôt de l'or sur la surface de l'électrode. On peut constater que le potentiel a une influence considérable sur le courant de déposition. En effet, le courant diminue avec l'augmentation des potentiels de dépôt pour les quatre premières valeurs. Il est intéressant d'observer des courbes chronoampérométriques régulières enregistrées pour les potentiels appliqués de 0,2 et 0,4 V avec un courant stable de -0,1 mA jusqu'à 60 s. Cela indique une nucléation uniforme et une croissance continue de l'or sur la surface de PPy/Si.

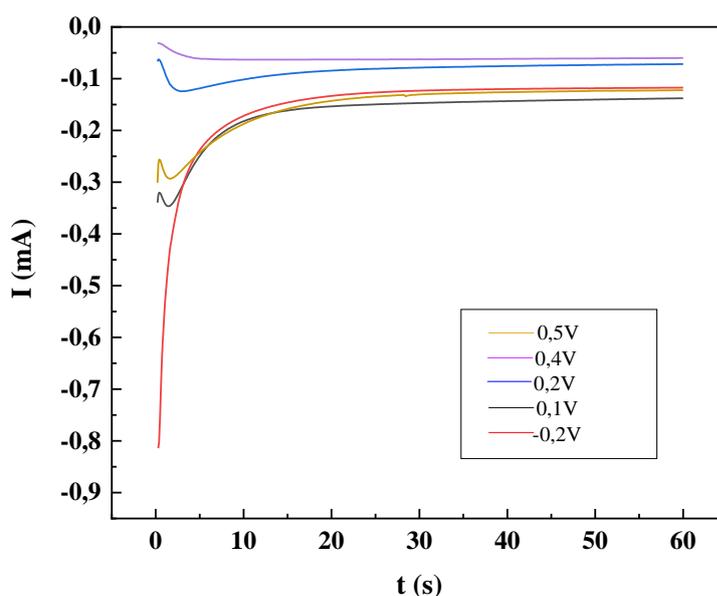


Figure III.13 : Courbes de variation courant-temps de l'électrodéposition de l'or sur l'électrode de PPy/Si à différents potentiels imposés.

III.3.5. Caractérisation de l'électrode modifiée Au/PPy/Si

III.3.5.1. Caractérisation morphologique par AFM

Pour caractériser la morphologie de nos électrodes élaborées (figure III.15), nous avons fait appel à la microscopie à force atomique (AFM).

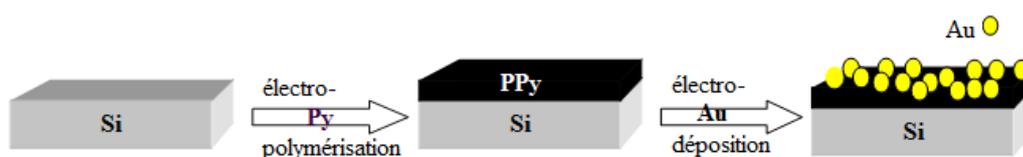


Figure III.14 : Schéma représentatif de l'électrode modifiée finale Au/PPy/Si.

La figure III.16 présente les images AFM des dépôts de Au réalisés à 0,2 et -0,2 V/ECS sur PPy respectivement. Ces images révèlent la présence de microparticules de Au en forme triangulaire dispersées sur toute la surface du film polymérique avec une taille de particule inférieure à 1 μm .

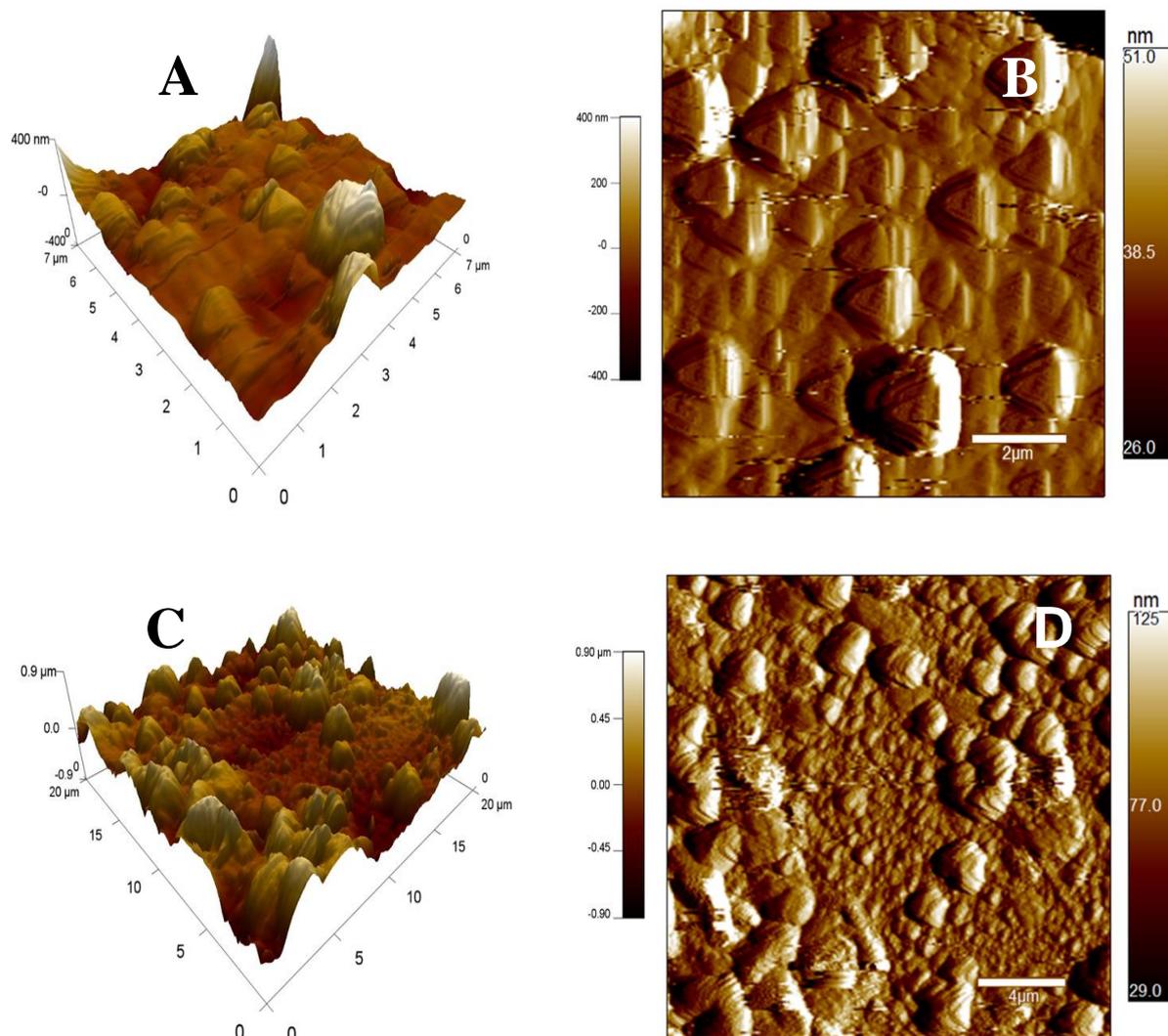


Figure III.15 : Images AFM en 2D et 3D de l'électrodéposition de l'or sur le polypyrrole/silicium à différents potentiels appliqués :

(A) et (B) 0,2 V/ECS ; (C) et (D) - 0,2V.

Cependant, le revêtement d'or de l'échantillon préparé à - 0,2 V (figure III.16 C et D) ne recouvre pas de façon homogène la surface de PPy en raison du faible flux de courant pendant le dépôt, ce qui limite la nucléation et la croissance des microstructures d'or.

III.3.5.2. Analyse structurale aux Rayons X

Notre échantillon Au/PPy/Si a été caractérisé par la technique de la diffraction des rayons X (DRX). L'expérience de DRX a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Philips X'PERTMPD avec un rayonnement produit par une anticathode de l'or AuK α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

La figure III.17 représente le spectre de diffraction des rayons X du film mince de l'or élaboré à un potentiel de 0,2 V/ECS dans une solution de (2 mM Au³⁺ + 0,5 M H₂SO₄ + 0,1 M KCl) à une température de 20°C pendant 1 min sur un substrat de type PPy/Si à pH=1. Nous observons dans ce spectre de DRX la présence de quatre pics qui correspondent au plan (111), (200), (220) et (311) respectivement de la structure cubique à face centré (cfc). Le pic le plus intense est celui relatif à l'orientation (111), qui est situé autour de l'angle 38,3°. Ce plan correspond au plan qui exige la plus faible énergie de formation et où la densité des atomes est très élevée [2].

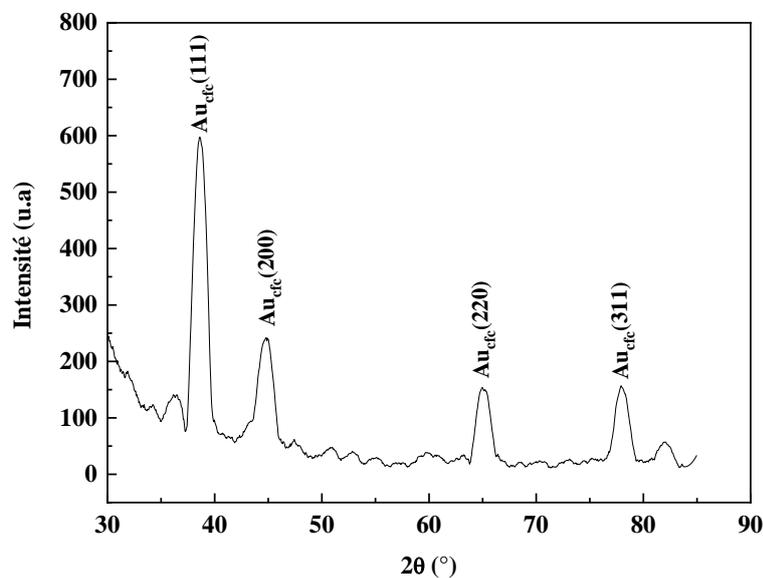


Figure III.16 : Diffractogramme de rayons X de l'électrode Au/PPy/Si obtenus sur PPy/Si.

Nous avons ainsi estimé la taille des cristallites (D), la densité de dislocation (δ). En général, la taille des cristallites, les contraintes et la densité de dislocation sont déterminées en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la formule suivante [3] :

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

D : Taille moyenne des cristallites (nm).

β : Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale (°).

0,9 : Constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

θ : Angle de diffraction ($^\circ$).

Tableau III.1 : Paramètres des DRX de l'électrode Au/PPy/Si tirés de la figure III.17.

E (mV/ECS)	Orientation	2θ ($^\circ$)	B (nm)	D (nm)
0,2	Au (111)	38,6	0,201	83,75
	Au(200)	44,9	0,281	61,18
	Au (220)	64,9	0,320	58,83
	Au (311)	77,9	0,402	50,82

Les résultats obtenus montrent que l'or s'est déposé avec une structure cfc d'une orientation préférentiel selon le plan (111). La taille moyenne des cristallites est de l'ordre de $D_m = 63,64 \text{ nm}$.

III.4. Application de l'électrode Au/PPy/Si pour l'oxydation de l'éthanol

Nous allons au cours de cette section examiner la réactivité électrochimique de l'électrode Au/PPy/Si vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol, un carburant couramment utilisé dans les piles à combustible, notamment dans les piles à combustible directe à éthanol (DEFC). En effet, l'éthanol semble être un carburant prometteur en raison de sa non-toxicité par rapport au méthanol.

III.4.1. Oxydation de l'éthanol par voltammétrie cyclique

La figure III.18 présente la courbe de voltammétrie cyclique enregistrée sur l'électrode Au/PPy/Si dans une solution d'éthanol de 0,1 M + 0,5 M NaOH.

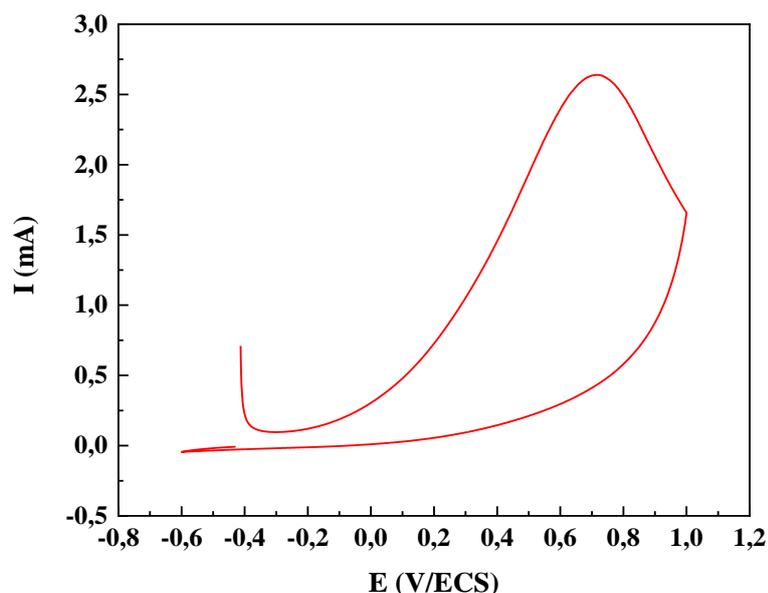
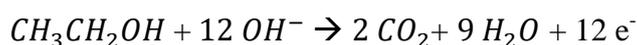


Figure III.17 : voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode Au/PPy/Si dans une solution de NaOH 0.5 M contenant CH₃CH₂OH 1 M. Vitesse de balayage = 20 mV/s.

On constate sur cette figure l'apparition d'un pic anodique intense durant le balayage direct au voisinage de 0,7 V/ECS. Ce pic est caractéristique de la réaction d'oxydation de l'éthanol (EOR) directe (sans intermédiaire) de l'éthanol sur notre matériau d'électrode selon l'équation suivante :



III.4.2 Effet du substrat sur l'oxydation de l'éthanol

La figure III.19 compare les réponses de quatre électrodes vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol, à savoir le carbone vitreux, l'or, le platine et le film composite or-polypyrrole sur silicium (Au/PPy/Si).

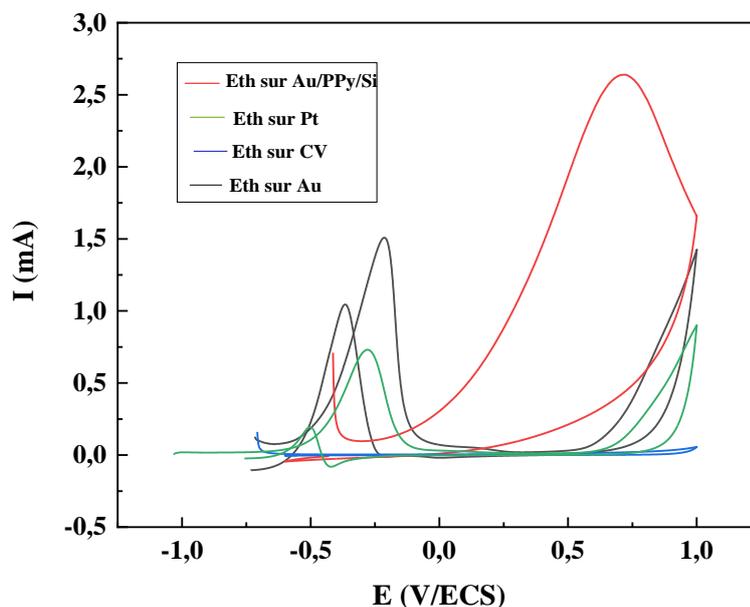


Figure III.18 : Les courbes $I = f(E)$ effectuées par voltammétrie cyclique avec une vitesse de balayage de 20 mV/s sur différents substrats dans une solution de NaOH 0,5 M contenant $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1 M.

On voit clairement que le carbone vitreux ne montre aucune réactivité pour la réaction d'oxydation de l'éthanol (figure bleue).

D'autre part, les voltammogrammes enregistrés sur les substrats en or (Au) seul et en platine (Pt) présentent un premier pic anodique (autour de - 0,4 et - 0,5 V/ECS respectivement) lors du balayage aller. Le second pic d'oxydation lors du balayage retour est lié à l'oxydation des espèces nouvellement chimisorbées et à la désorption ou à l'oxydation des espèces intermédiaire de type CO qui ne sont pas entièrement éliminées lors du balayage direct. Cela veut dire que la réaction d'oxydation de l'alcool est incomplète ce qui peut conduire à un empoisonnement dû à l'accumulation de produits intermédiaires [4].

Comme on peut le voir dans la Figure III.19 (courbe rouge), l'électrode Au/PPy/Si présente un courant faradique anodique I_{fa} plus élevé (2,5 mA) ce qui signifie une grande réactivité pour la réaction d'oxydation d'éthanol. Au balayage retour, on n'observe pas le second pic anodique ce qui montre que l'oxydation de l'éthanol sur notre électrode est complète c'est-à-dire, elle s'effectue directement sans intermédiaire [5].

En comparaison avec les deux précédentes électrodes (Au et Pt), il est clair que l'oxydation de l'éthanol est bien plus favorable sur l'électrode Au/PPy/Si.

III.4.3 Effet de la vitesse de balayage sur le courant d'oxydation de l'éthanol

La figure III.20 montre les courbes de voltammétrie cyclique relatives à l'oxydation de l'éthanol sur l'électrode Au/PPy/Si avec différentes vitesses de balayage. D'après cette figure, on peut constater qu'en augmentant la vitesse de balayage, l'intensité du pic d'oxydation de (EOR) augmente avec un petit déplacement du potentiel d'oxydation vers des valeurs plus positives.

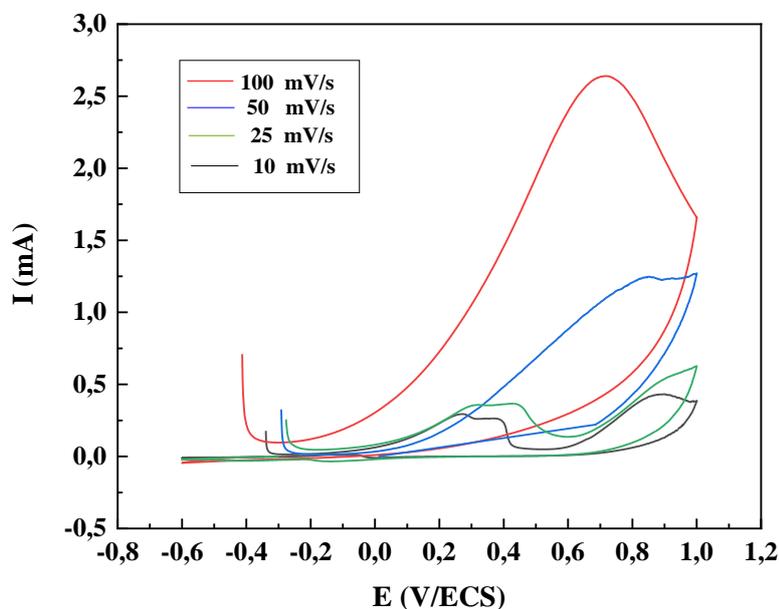


Figure III.19 : Voltammogrammes obtenus sur l'électrode d'Au/PPy/Si à différentes vitesses de balayage en présence de l'éthanol 1 M + NaOH 0,5 M.

La figure III.21 montre le tracé du pic d'oxydation de l'éthanol en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Il est clair que l'augmentation de l'intensité du pic d'oxydation varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, suggérant que la réaction d'oxydation de l'éthanol sur la surface de notre électrode (Au/PPy/Si) est contrôlée par un régime diffusionnel.

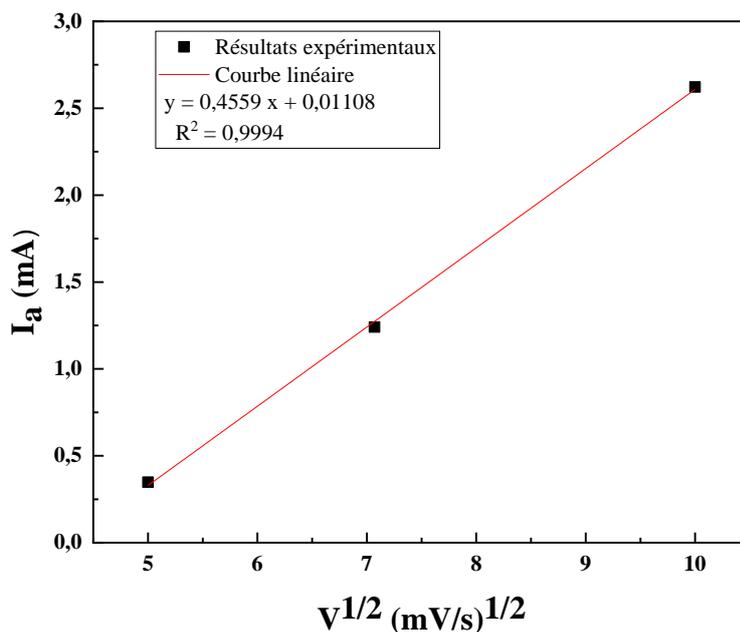


Figure III.20 : variation de la densité de courant du pic anodique obtenu sur l'électrode de Au/PPy/Si en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

III.4.4. Effet de la concentration de l'éthanol

Nous avons effectué pour l'électrode modifiée Au/PPy/Si qui a montré la meilleure activité électro-catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol, l'influence de la concentration sur sa réponse voltammétrique dans une solution 0,5 M NaOH. La figure III.22 illustre l'allure des courbes obtenues par voltammétrie cyclique pour une gamme des concentrations entre 0,1 M et 2 M.

Les voltammogrammes obtenues montrent une augmentation du courant d'oxydation avec la concentration de l'éthanol dans la gamme de concentration entre 0,1 et 1 M. On peut constater que la solution d'éthanol de 1 M a donné le meilleur rendement en termes de courant faradique.

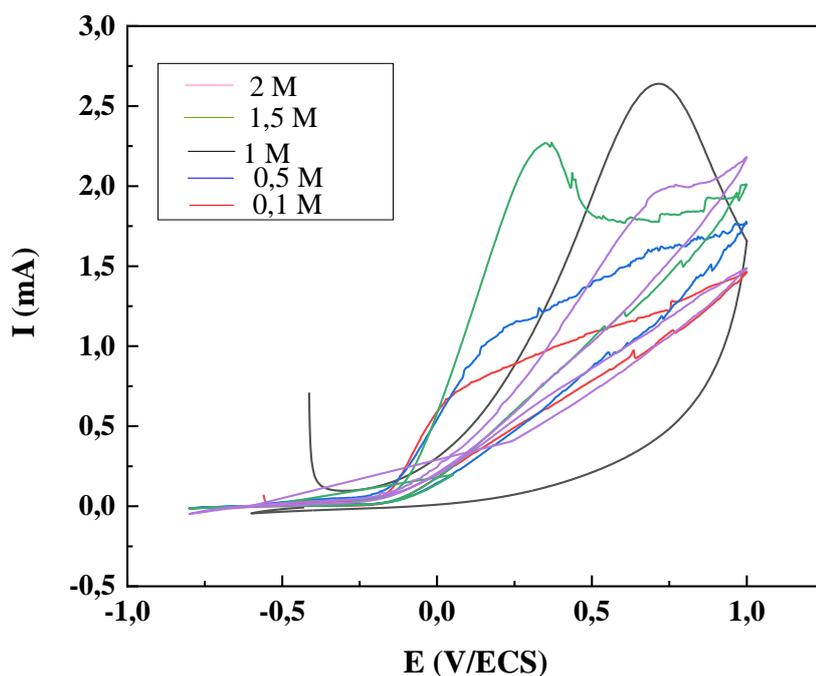


Figure III.21 : Voltammogrammes obtenus sur l'électrode d'au/PPy/Si à différentes Concentrations de l'éthanol. Vitesse de balayage 20 mV/s.

On observe sur cette figure que Lorsque la concentration d'éthanol dépasse 1 M, cela peut entraîner une diminution de la réactivité de l'électrode (baisse remarquable du courant d'oxydation), cela est peut être due à la densité plus élevée des molécules d'éthanol dans la solution ce qui peut réduire la quantité d'éthanol atteignant la surface de l'électrode (diffusion), limitant ainsi la réaction d'oxydation. En effet, pour une concentration de l'éthanol 1,5 M, le courant d'oxydation du $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ est égal à 2,3 mA. En augmentant encore la concentration vers 2 M, le courant d'oxydation baisse vers 1,9 mA.

Cette étude nous a permis de démontrer la possibilité de réaliser des électrodes de silicium modifiées par un film de polypyrrole et contenant des particules métalliques d'or obtenues par électroréduction en milieu aqueux.

Nous avons pu montrer à travers les résultats présentés dans ce chapitre l'efficacité électro catalytique de l'électrode élaborée Au/PPy/Si vis à vis de l'oxydation de l'éthanol.

Références bibliographiques

- [1] I. Chikouche, A. Sahari And A. Zouaoui, J. Surf. Rev. Lett. 21 (2014) 1450082.
- [2] A. Allag, R. Saad, A. Ouahab, H. Attouche And N. Koudri; Chin. Phys. B 25 (2016) 46801.
- [3] P. Dhamodharan, C. Manoharan, S. Dhanapandian, M. Bououdian, S. Ramalingan, J. Mater Sci; Mater Electron. 26 (2015) 4830.
- [4] E. Halim, S. Chemchoub, A. Attar, F. Salih, L. Oularbi And M. Rhazi, Front. Energy Res., 10 (2022) 843736.
- [5] V. Mozafari, J. Basiri Parsa, Synthetic Metals 259 (2020) 116214.

Conclusion générale

Le but de ce travail était de développer un matériau d'électrode modifiée à base d'un film mince composite Or-polypyrrole électrogénéré sur silicium. Nous avons testé ce matériau composite comme anode pour l'oxydation de l'éthanol en milieu alcalin, en vue d'une application future dans une pile à combustible à éthanol direct.

Nous avons élaboré notre matériau d'électrode modifiée par électrodéposition potentiostatique de l'Or sur polypyrrole en deux étapes. La première étape consistait en l'électrosynthèse du polypyrrole par électropolymérisation du monomère, le pyrrole, sur silicium par différentes techniques électrochimiques : potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique. La deuxième étape était la déposition des microparticules de l'Or sur polypyrrole à potentiel appliqué. Les analyses DRX et AFM ont montré une dispersion homogène des microparticules de l'Or sur la surface de polypyrrole avec une orientation préférentielle de plan (111).

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons étudié comment l'électrode Au/PPy/Si réagit à l'oxydation de l'éthanol. Les résultats ont montré que cette électrode peut servir comme une anode pour l'oxydation de l'éthanol. La présence de particules métalliques d'or à la surface de l'électrode a amélioré considérablement sa réactivité. En comparaison avec les électrodes en Au et Pt, l'oxydation de l'éthanol est bien plus favorable sur l'électrode Au/PPy/Si dans une solution alcaline de 0,5 M NaOH contenant 1 M de CH₃CH₂OH.

Notre travail contribue aux futures recherches dans le domaine des énergies renouvelables, en particulier pour les piles à combustible à éthanol direct.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation d'un matériau d'électrode par dépôt de films composites à base d'un polymère conducteur, le polypyrrole, contenant des particules métalliques, l'or dispersé sur sa surface.

Pour l'élaboration de nos matériaux, nous avons adopté un procédé électrochimique en deux étapes séparées : la 1^{ère} consiste à la déposition du film de polypyrrole sur silicium par électropolymérisation du pyrrole en milieu organique, et la 2^{ème} concerne la dispersion des particules d'or dans la matrice polymérique par réduction électrochimique directe des ions Au^{3+} en milieu aqueux. Les dépôts synthétisés sont caractérisés par AFM et DRX. La réactivité électrochimique de l'électrode élaborée, notée Au/PPy/Si, a été examinée par voltammétrie cyclique vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol.

Mots clés : Electrode modifiée, polypyrrole, or, piles à combustible, éthanol.

Abstract

The objective of this work is to develop and characterize a modified electrode by depositing composite films based on a conductive polymer, polypyrrole, containing metallic particles, gold dispersed on its surface.

For the development of our materials, we adopted a two-step electrochemical process: the first step consists of depositing polypyrrole film on silicon by electropolymerization of pyrrole in an organic medium, and the second step involves the dispersion of gold particles in the polymeric film by direct electrochemical reduction of Au^{3+} ions in an aqueous medium. The synthesized deposits are characterized by AFM and XRD. The electrochemical reactivity of the elaborated electrode, denoted Au/PPy/Si, was examined by cyclic voltammetry with respect to ethanol oxidation.

Keywords: Modified electrode, polypyrrole, gold, fuel cell, and ethanol.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير وتوصيف قطب معدل عن طريق وضع أفلام مركبة تستند إلى بوليمر موصل، البولي بيرول، تحتوي على جسيمات معدنية، ذهب متفرقة على سطحها. لتطوير موادنا، اعتمدنا على عملية كهروكيميائية ذات خطوتين: الخطوة الأولى تتكون من وضع طبقة من البولي بيرول على السيليكون عن طريق الترسيب الكهروكيميائي للبيريول في وسط عضوي، والخطوة الثانية تتضمن تفريق جسيمات الذهب في الطبقة البلمرية عن طريق الخفض الكهروكيميائي المباشر لأيونات في وسط مائي AFM, DRX. تم فحص المواد المصنعة عن طريق تقنيات .

كما تم فحص التفاعل الكهروكيميائي للقطب الكهربائي المشار إليه Au-PPy/Si ، عن طريق قياس الفولتامتات الدورية بالنسبة لأكسدة الإيثانول

الكلمات المفتاحية: الكترول معدّل، بولي بيرول، ذهب، خلية وقود، إيثانول