

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 : Science de la Matière  
Spécialité : Chimie Analytique

Intitulé

**Electrodéposition de microparticules d'or sur un polymère  
conducteur**

Présenté Par :

- REZIG Fares
- BOUHCIDA Bouchra

Le : 26/06/2022

**Jury de soutenance :**

Président :	BOUBATRA Mestafa,	MCB,	Univ BBA
Encadreur :	CHIKOUCHE Imen,	MCA,	Univ BBA
Co-Encadreur :	DEHCHAR Charif,	MCB,	Univ SKIKDA
Examineur :	KHELLADI M.Redha,	Professeur,	Univ BBA

# 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 de Sétif 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.

Au terme de notre mémoire nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à nos chers parents pour leur aide et leur soutien tout au long de notre cycle.

Chère encadreur madame **CHIKOUCHE Imen**, c'est un grand honneur pour nous de réalisé 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 suis pour toute notre vie professionnelle. Vos conseils et remarques nous étions un grand apport pour la réalisation de ce travail.

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

Que tout le personnel du Département **SM** (Enseignants, Administrateurs) ayant attribué à notre formation trouvent ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

# Dédicaces

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

À mes très chères sœurs et frères

À ma collègue de ce travail et leur famille

À ma directrice de ce projet M<sup>me</sup> CHIKOUCHE Imen pour m'avoir offert l'encadrement scientifique.

Au département de Science de la matière, enseignants (es) et étudiants (es) qui ont été très compressifs et à tous mes amis.

**REZIG Fares**

# Dédicace

Aujourd'hui, marque la fin ce cycle et le départ d'un  
autre, En Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis  
Jour et nuit, nous mène vers le bonheur fleuri et en  
Espérant des lendemains épiques et Un avenir glorieux et  
magique.

Je dédie ce modeste travail à Mes chers parents, vous qui avez su donner sans  
reprendre, Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce  
que vous méritez pour tous les sacrifices toute ma vie. Puisse ce travail  
témoigner de mon profond amour et vous honorez. Puisse ALLAH, vous  
préservez et vous accordez santé, longue vie et bonheur.

Notre encadreur M<sup>me</sup> Chikouche Imen, Je vous remercie du fond de cœur

Mon camarade : REZIG Fares

Mes amis : Chaïma, Houda, Ahlam, Hadjer et Azhar.

Et bien sûr à tous nos collègues de la filière chimie et  
plus particulièrement ceux de la spécialité chimie  
d'analytique 2021/2022.

A tous les enseignants du département SM qui nous ont  
accompagnés durant nos études.

Leur présence dans les moments les plus délicats de cette  
vie. Je vous souhaite un avenir glorieux et joyeux ;  
Puisse ce travail être une source d'inspiration et de  
motivation pour tous

**BOUHCIDA Bouchra**

# Table des Matières

## Liste des Figures

## Liste des Tableaux

## Liste des abréviations

## Introduction Générale..... 01

### Chapitre I : Etude Bibliographique

#### I.1 Introduction..... 04

#### I.2 Généralités sur les Electrodes modifiés..... 04

##### I.2.1 Introduction..... 04

##### I.2.2 Définition..... 05

##### I.2.3 Les différents types des Electrodes modifiées..... 05

###### I.2.3.1 Les électrodes modifiées par un film métallique ..... 05

###### I.2.3.2 Les électrodes modifiées par un film polymère..... 05

###### I.2.3.3 Les électrodes modifiées par un film polymère contenant des particules métallique..... 05

#### I.3 Généralités sur les polymères organiques conducteurs..... 06

##### I.3.1 Historique..... 06

##### I.3.2 Les grandes familles des polymères conducteurs organiques..... 07

##### I.3.3 Types des polymères conducteurs..... 07

###### I.3.3.1 Polymère conducteur électronique..... 07

###### a. Polymère conducteur extrinsèques (PCE)..... 07

###### b. Polymère conducteur intrinsèque (PCI)..... 08

###### I.3.3.2 Polymères conducteurs ionique..... 08

##### I.3.4 Méthodes de synthèse des polymères..... 09

###### I.3.4.1 Méthodes chimique..... 09

###### I.3.4.2 Méthodes électrochimique..... 09

###### a. Par voie anodique..... 09

###### b. Par voie cathodique..... 10

##### I.3.5 Le choix du mode de synthèse..... 10

##### I.3.6 Les facteurs qui influence sur la polymérisation..... 11

###### I.3.6.1 Nature des Electrodes..... 11

###### I.3.6.2 Milieu Electrolytique..... 11

###### I.3.6.3 Potentiel de formation..... 12

##### I.3.7 Application des polymères conducteurs..... 12

<b>I.4 Le Polypyrrole</b> .....	13
I.4.1 Généralités.....	13
I.4.2 Synthèse du polypyrrole.....	14
a. Synthèse chimique.....	14
b. Synthèse Electrochimique.....	15
<b>I.5 Les Electrodes Modifiés à base de polymère-particule d'Or</b> .....	16
I.5.1 Choix du métal d'Or.....	16
I.5.2 l'Or (Au).....	17
<b>I.6 Le Glucose et son application dans les piles à combustibles</b> .....	17
I.6.1 Le Glucose.....	17
I.6.2 Application du Glucose dans les piles à combustibles.....	18
Références Bibliographiques.....	20

## **Chapitre II : Partie Expérimentale**

<b>II.1 Produits Chimiques</b> .....	24
II.1.1 Solvant et Electrolyte support.....	24
II.1.2 Réactifs.....	24
<b>II.2 Matériels utilisés</b> .....	24
II.2.1 Cellule Electrochimique.....	24
II.2.2 Electrodes utilisés.....	25
II.2.3 EC-Lab SP300.....	26
<b>II.3 Techniques d'Analyse et caractérisation</b> .....	27
II.3.1 Techniques d'Analyse Electrochimiques.....	27
II.3.1.1 La Voltammétrie cyclique.....	27
a. Définition.....	27
b. Principe de la voltammétrie cyclique.....	28
c. Avantage de la voltammétrie cyclique.....	29
II.3.1.2 La Chronoampérométrie.....	29
II.3.2 Techniques de Caractérisation .....	31
II.3.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	31
II.3.2.2 Microscopie à force Atomique (AFM).....	32
II.3.2.3 La spectrométrie de fluorescence X.....	33
Références Bibliographiques.....	35

## Chapitre III : Résultats et Discussions

<b>III.1 Introduction</b> .....	37
<b>III.2 Elaboration du matériau d'Electrode</b> .....	37
III.2.1 Dépôt du film de polypyrrole sur Silicium.....	37
III.2.1.1 Essai à Blanc.....	37
III.2.1.2 Etude de comportement électrochimique de PPy par VC.....	38
III.2.1.3 Etude de l'électroactivité du film de PPy obtenu.....	40
III.2.1.3.1 Effet de la vitesse sur comportement PPy.....	42
III.2.1.4 Polymérisation du pyrrole par Chronopotentiométrie.....	44
III.2.1.4.1 Effet de I imposé sur l'électropolymérisation.....	45
III.2.1.5 Caractérisation morphologique de film PPy formé.....	46
III.2.2 Electrodeposition de l'Or sur PPy/Si.....	47
III.2.2.1 Etude Electrochimique par VC.....	47
III.2.2.2 Electrodeposition d'Or sur PPy/Si par Chronoampérométrie.....	49
III.2.2.3 Caractérisation morphologique d'Or sur PPy/Si.....	50
<b>III.3 Application de l'électrode Au/PPy/Si comme anode a l'oxydation de Glucose</b> .....	55
III.3.1 Comportement d'Electrode en absence et présence de Glucose.....	55
III.3.2 Comportement d'Electrode en absence et présence d'Or.....	56
III.3.3 Effet de la vitesse de Balayage sur comportement de Glucose.....	57
III.3.4 Effet de temps sur l'oxydation de Glucose.....	59
<b>III.4 Conclusion</b> .....	59
<b>Conclusion Général</b> .....	61

## Liste des Figures

<b>Figure I.1 :</b> Structures chimiques des polymères conducteurs.....	07
<b>Figure I.2 :</b> Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs.....	08
<b>Figure I.3 :</b> coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole PPy/Zn sur acier.....	13
<b>Figure I.4 :</b> La structure du polypyrrole.....	14
<b>Figure I.5 :</b> Réaction de polymérisation du PPy par voie chimique en présence de FeCl <sub>3</sub> .....	15
<b>Figure I.6 :</b> Mécanisme redox du polypyrrole.....	15
<b>Figure I.7 :</b> Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole.....	16
<b>Figure I.8 :</b> Les isomères de glucose.....	18
<b>Figure II.1 :</b> Cellule Electrochimique à trois Electrodes.....	25
<b>Figure II.2 :</b> Les électrodes utilisées.....	25
<b>Figure II.3 :</b> EC-Lab SP300.....	26
<b>Figure II.4 :</b> L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.....	28
<b>Figure II.5</b> Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.....	30
<b>Figure II.6 :</b> Le microscope électronique à balayage (MEB).....	32
<b>Figure II.7 :</b> Principe d'un microscope à force atomique.....	33
<b>Figure II.8 :</b> Principe de fonctionnement d'un XRF.....	34
<b>Figure III.1 :</b> Voltamétrie cyclique sur l'électrode de Si dans la solution de CH <sub>3</sub> CN/TEAP 0,1 M. Vitesse de balayage = 100 mV/s.....	38
<b>Figure III.2 :</b> VC sur l'électrode de Si dans le milieu Acétonitrile/TEAP 10 <sup>-1</sup> M contenant 5×10 <sup>-3</sup> M de PPy. Vitesse de balayage = 100 mV/s a. premier cycle b. Cycles successifs.....	39
<b>Figure III.3 :</b> Electroactivité du PPy dans une solution de KCl 10 <sup>-1</sup> M exempte de Py.	40
<b>Figure III.4 :</b> 20 Cycles successif d'électroactivité de PPy dans une solution exempte de pyrrole KCl 10 <sup>-1</sup> M.....	41
<b>Figure III.5 :</b> Réaction de dopage du polypyrrole et formation d'un radical cation (a), deux radicaux cations (b) et d'un bipolaron (c).....	42

<b>Figure III.6 :</b> Voltammogramme cyclique d'électropolymérisation du pyrrole à vitesse de balayage : 10, 20, 50, 100,150 mV/s.....	43
<b>Figure III.7 :</b> Variation de l'intensité des pics anodiques et cathodiques du dopage/dédopage de PPy en fonction de racine de vitesse au carré.....	44
<b>Figure III.8 :</b> CP d'électrodéposition du PPy sur n-Si à I = 0.5 mA.....	45
<b>Figure III.9 :</b> Electropolymérisation du pyrrole par chronopotentiométrie à I imposé	46
<b>Figure III.10 :</b> Image AFM du polypyrrole.....	46
<b>Figure III.11 :</b> Images MEB du film de polypyrrole.....	47
<b>Figure III.12 :</b> Voltammogramme cyclique d'électrodéposition d'Or (solution d'Or 0.1 M/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) sur électrode PPy/Si à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	48
<b>Figure III.13 :</b> Effet de substrat sur comportement d'Or.....	49
<b>Figure III.14 :</b> Courbe courant-temps de l'électrodéposition d'Or (Au) sur l'électrode de PPy/Si à partir d'une solution d'Or 0.1 M /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . (E = -0.3 V/ECS)....	50
<b>Figure III.15 :</b> Images AFM du film Au/PPy/Si à 10.70.90s.....	50
<b>Figure III.16 :</b> Spectre XRF des électrodes Au/PPy/Si préparés à différents temps d'électrodéposition.....	52
<b>Figure III.17 :</b> Images MEB des films Au/PPy/Si préparés en mode potentiostatique pendant : 0.1, 0.5 et 1 s d'électrodéposition d'Or respectivement.....	53
<b>Figure III.18 :</b> voltammogrammes cyclique enregistrés sur l'électrode Au/PPy/Si en présence et en absence du glucose. Vitesse de balayage = 20 mV/s.....	55
<b>Figure III.19 :</b> Voltammogramme cyclique enregistré de l'oxydation du glucose sur électrode avec et sans présence d'Or, vitesse de balayage 20 mV/s.....	56
<b>Figure III.20 :</b> Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Au/PPy/Si à différentes vitesses de balayage (v) dans KOH 0.1M, contenant le glucose.....	57
<b>Figure III.21 :</b> Variation de l'intensité du pic d'oxydation du glucose en fonction de la racine carrée de v.....	58
<b>Figure III.22 :</b> Voltammogramme cyclique enregistré de l'oxydation du glucose sur l'électrode Au/PPy/Si à différents temps.....	59

## Liste des Tableaux

<b>Tableau III.1</b> : Résultats de l'analyse élémentaire par fluorescence X (XRF) des trois échantillons préparés à différentes durées de déposition.....	52
<b>Tableau III.2</b> : Résultats de calcul de rayon des trois échantillons préparés à différentes durées de déposition.....	54

## Liste des Abréviations

- EM** : Electrode modifié
- PPy** : polymère polypyrrole
- Pan** : polymère Polyaniline
- PTh** : Polymère Polythiophène
- PPp** : Polymère polyparaphénylène
- PCE** : Polymère conducteur Extrinsèques
- PCI** : Polymère conducteur Intrinsèques
- CV** : Voltamétrie cyclique
- ET** : Electrode de travail
- PANI** : Polymère polyaniline
- PAC** : pile à combustible
- CA** : Chronoampérométrie
- CP** : Chronopotentiométrie
- TEAP** : Tétra éthyle Ammonium perchlorate
- KCl** : Chlorure de potassium
- CH<sub>3</sub>CN** : solution d'Acétonitrile
- HF** : Acide Fluorhydrique
- C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N** : Monomère de Pyrrole
- E<sub>ref</sub>** : Electrode de Référence
- E<sub>aux</sub>** : Electrode Auxiliaire
- ECS** : Electrode saturé au Calomel
- Si** : Silicium
- MEB** : Microscopie Electronique à Balayage
- AFM** : Microscopie à Force Atomique
- XRF** : Spectrométrie de fluorescence X

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

# Introduction Générale

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'utilisation des matériaux composites à base de polymères conducteurs modifiés par des particules métalliques dans diverses applications, telles que : la protection contre la corrosion, comme électrode dans les piles ou les capteurs électrochimiques. Ils sont constitués d'une matrice polymère au sein de laquelle sont dispersées des charges conductrices. La nature de ces charges est diverse et variée selon l'usage et l'application ciblés, les objets dérivés de carbone (nanotubes, fibres, ...etc) ou bien les objets métalliques (cuivre, l'Or, zinc....etc.) [1]. Ces matériaux sont caractérisés par leur faible poids, une bonne stabilité chimique et une grande souplesse de préparation [2].

La pile à combustible (PAC) est un système énergétique qui permet de convertir de l'hydrogène (énergie chimique) en énergie électrique en ne rejetant que de l'eau. Cette transformation s'effectue avec un très bon rendement et ne produit pas de pollution lors de son utilisation, donc, c'est une solution future pour la production d'électricité. Les catalyseurs à base de platine sont couramment utilisés comme matériaux d'électrode pour les réactions d'oxydation et de réduction. Dans de tels catalyseurs, la surface élevée des particules métalliques maximise la surface disponible pour les réactions. Des progrès significatifs ont été accomplis ces dernières années dans le domaine des matériaux d'électrodes afin d'améliorer les conductivités effectives ainsi que la surface spécifique et/ou de diminuer les températures de fonctionnement. Les électrodes modifiées, fabriquées à partir de polymères organiques conducteurs et des métaux nobles, peuvent permettre de répondre à la double préoccupation des performances électrochimique et mécanique pour catalyser les réactions de conversion de l'énergie chimique en énergie électrique [3, 4].

Malheureusement, l'hydrogène utilisé en tant que combustible pose des problèmes de stockage au sens énergétique en raison de sa rare disponibilité dans la nature ainsi que les méthodes de sa production couramment utilisées sont coûteuses. Ainsi, il est nécessaire de faire appel à des combustibles stockables sous forme liquide à température ambiante et facilement produits dans l'industrie. Le glucose est un combustible idéal pour les piles à combustible car il est abondant dans la nature, renouvelable, non toxique et facile à produire.

L'objectif de ce mémoire est donc de contribuer à l'élaboration d'un matériau d'anode pour l'oxydation du glucose en vue d'une application dans les piles à combustible alcaline à glucose directe, en développant un film composite or-polypyrrole sur un support semi-conducteur de silicium, et étudié ensuite son activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du glucose en milieu alcalin.

Le manuscrit est devisé en trois chapitres déclinés comme suit :

Le premier chapitre porte une étude bibliographique sur les électrodes modifiées et leurs applications, les polymères organique conducteurs et leur synthèse. On est intéressé en détail sur le polymère conducteur polypyrrole qui fait partie d'objectif de notre étude.

Le deuxième chapitre définit les techniques expérimentales et les méthodes de caractérisation utilisées au cours de ce travail telles que la voltammétrie cyclique, la chronopotentiométrie, la Chronoampérométrie, la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique et la fluorescence à rayons X.

Le troisième chapitre présente les résultats associés à l'élaboration et la caractérisation de notre électrode produite, ainsi que l'examen de la réactivité pour l'oxydation du glucose.

En final, les principaux résultats de ce travail seront résumés dans une conclusion générale et nous proposons quelques perspectives à ce travail.

## Références Bibliographiques

- [1] Ramachandran, L. « Comportement électrique large Bande des composites polymère-Fils submicroniques d'Or : Corrélation avec la structure et les propriétés mécaniques », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, France 2017.
- [2] Gari, O. « Amélioration des propriétés physico-chimiques et anticorrosives du revêtement de polypyrrole électrodéposé sur l'acier inoxydable 304 », Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 2015.
- [3] Roussel, D. « Optimisation d'architecture d'électrode poreuse pour pile à combustible à oxyde solide », Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [4] Gaudillere, C. « Développement de matériaux d'électrodes pour pile à combustible SOFC dans un fonctionnement sous gaz naturel / biogaz. Applications dans le cadre des procédés "pré-reformeur" et mono-chambre ». Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, France 2010.

# CHAPITRE I

## **I.1 Introduction**

L'objectif de ce chapitre est de donner une recherche bibliographique sur les électrodes modifiées à base de polymères conducteurs contenant des microparticules métalliques. Il est axé sur trois parties principales :

Tout d'abord, des notions sur les électrodes modifiées et leurs applications, les polymères organiques conducteurs, leur synthèse et leurs applications sont décrits. Une attention particulière est apportée au polymère conducteur utilisé dans notre étude, le polypyrrole.

La seconde partie donne une description générale du métal de transition utilisé dans notre travail, l'or (Au).

Nous clôturons ce chapitre par quelques exemples des électrodes modifiées à base de polymères conducteurs et l'or et leurs modes de synthèse.

## **I.2 Généralités sur les Electrodes modifiées**

### **I.2.1 Introduction**

La structure de la surface de l'électrode joue un rôle déterminant dans l'orientation des réactions électrochimiques et le contrôle des propriétés physico-chimiques de l'interface électrochimique (électrode/électrolyte) permet l'amélioration de la sélectivité et le développement de nouvelles réactions [1].

Au cours des premières décennies du vingtième siècle, l'étude des réactions électrochimiques était limitée à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques.

Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par Lane et Hubbard [2]. Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques.

## **I.2.2 Définition**

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface, qui confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques, mécaniques et optiques, des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée.

## **I.2.3 Les différents types des électrodes modifiées**

### **I.2.3.1 Electrode modifiée par un film métallique**

Un groupe de chercheurs dont D. Pletcher en 1986 [3,4], ont remplacé le nickel de Raney par une électrode de carbone vitreux sur laquelle ils déposèrent du nickel métallique par voie électrochimique. Il est à signaler que tout au long de la réaction d'hydrogénation, le renouvellement de la couche de nickel qui se déroule en même temps est constant, ainsi que la reproductibilité de la surface active de l'électrode qui se fait par un dépôt uniforme du nickel, ce qui présente un grand avantage pour la réalisation de cette nouvelle électrode.

### **I.2.3.2 Electrode modifié par un film polymère**

L'immobilisation irréversible d'espèces chimiques à la surface d'un polymère conducteur permet de réaliser des électrodes modifiées. Les supports organiques utilisés dans la modification de l'électrode sont essentiellement des polymères qui sont préalablement formés par électropolymérisation d'un monomère [4].

Le premier stade électrochimique (E) de l'électrosynthèse consiste à oxyder le monomère en un radical cation. La seconde étape est moins bien connue. Pour certains auteurs le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomérique [5].

### **I.2.3.3 Electrode modifiée par un film de polymère contenant des microparticules métalliques**

L'incorporation de nanoparticules ou de microparticules au sein d'un film de polymère, élaborés par des méthodes électrochimiques, permet de modifier, d'une manière radicale, leurs propriétés telles que les propriétés optiques et électriques, et par conséquent leur champ d'application [6].

On peut citer deux méthodes :

#### **I.2.3.3.1 Réduction directe de l'EM dans une solution de sel métallique**

Dans ce procédé, l'incorporation du métal dans le film de polymère s'effectue par réduction directe de l'électrode modifiée à potentiel imposé dans une solution aqueuse de sel métallique, sans passer par une étape indépendante d'échange d'ions.

#### **I.2.3.3.2 Echange d'ions puis réduction électrochimique**

Cette méthode consiste en une simple immersion de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse de sel métallique. Les ions s'échangent avec les contre ions initialement présents dans le film de polymère, après rinçage à l'eau pour éliminer l'excès des ions non retenus dans le film, puis une réduction électrochimique en milieu aqueux exempt de ions métalliques permet de précipiter le métal dans le film de polymère [7].

### **I.3 Généralités sur les polymères organiques conducteurs**

#### **I.3.1 Historique**

La découverte des matériaux plastiques dit polymères à été au XX<sup>ème</sup> siècle, obtenus par enchaînement d'unités structurellement identiques appelé monomères, tout en offrant une résistance et une plasticité souvent comparables à celles des métaux.

La première synthèse électrochimique d'un polymère organique conducteur et sa caractérisation a été réalisée en 1862, sur l'aniline. L'oxydation de cette molécule dans l'acide sulfurique dilué conduit à la formation d'un dépôt bleu-noir sur l'électrode. Ce dépôt est insoluble dans l'eau, l'alcool et autres solvants organiques [8].

En 1977, Heeger et Mac Diarmid [8,9], ont montré que le dopage d'un polymère par l'iode donne un polymère ayant des propriétés métalliques, conduisant ainsi à une augmentation de la conductivité d'un ordre de grandeur de 10.

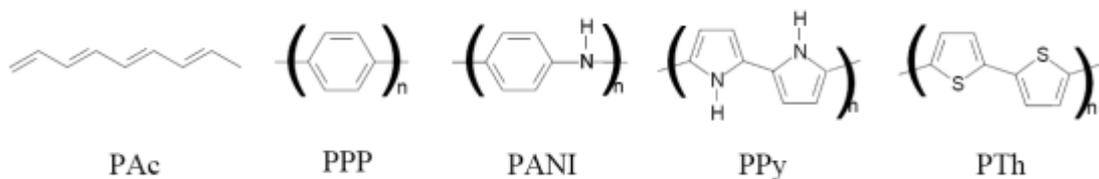
En 1979 Diaz et ses collaborateurs [10], ont produit le premier film flexible et stable, le polypyrrole (PPy) ayant une grande conductivité électrique (100 S/cm). Le réactif se polymérise sur l'électrode de platine lors de l'oxydation anodique du monomère dans l'acétonitrile.

### I.3.2 Les grandes familles des polymères conducteurs organiques

Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs [11].

Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées.

Depuis la synthèse du polyacétylène par Shirakawa [34], d'autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent la polyaniline (PAN), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et ses dérivés, le polyparaphénylène (PPp) (**Figure I.1**). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions.



**Figure I.1 :** Structures chimiques des polymères conducteurs

### I.3.3 Types des polymères conducteurs

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs : les polymères conducteurs électroniques et les polymères conducteurs ioniques.

#### I.3.3.1 Polymères conducteurs électronique

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

##### I.3.3.1.a Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

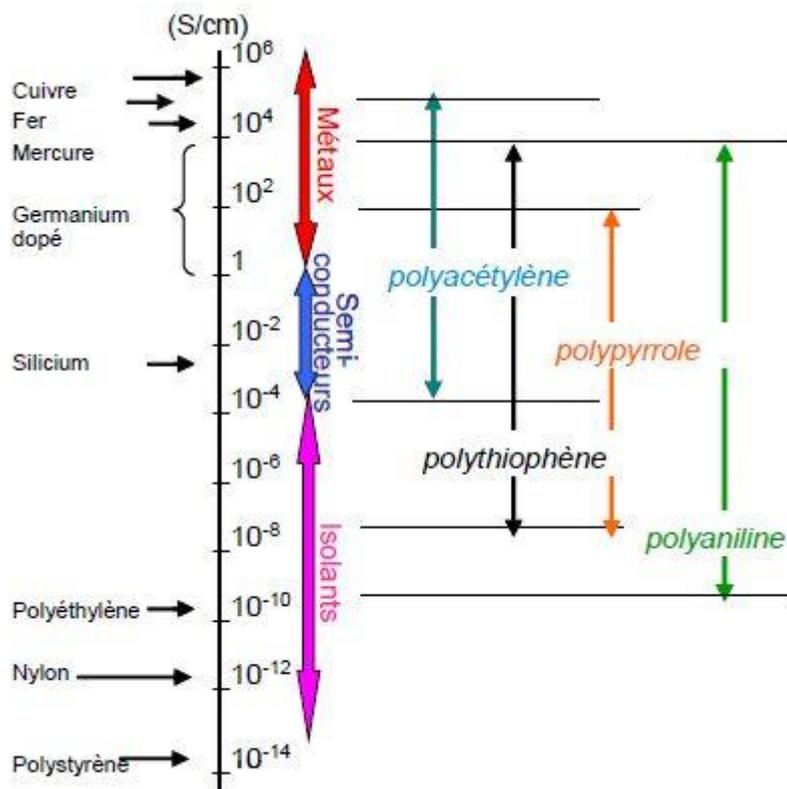
Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "charger" [12,13], la conduction étant assurée par les charges des particules introduites.

### I.3.3.1.b Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique [14].

### I.3.3.2 Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymères / sels. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation du sel et une bonne mobilité des macromolécules. [12]



**Figure I.2** : Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs.

### **I.3.4 Méthodes de synthèse des polymères**

#### **I.3.4.1 Méthode chimique**

Un grand nombre de polymères conducteurs peuvent être synthétisés par oxydation catalytique. Le chlorure de fer (III) est un réactif couramment utilisé pour produire du polypyrrole (PPy) et du polythiophène (PTh) sous leur forme oxydée (dopée). Pour les monomères à fort potentiel d'oxydation, tels que le poly (3,4-éthylènedioxythiophène), le sulfate de cérium (IV) a été utilisé comme oxydant. Cependant, le contrôle de la morphologie du polymère est extrêmement limité, la purification peut être problématique et le traitement est complexe. Virtuellement impossible. Pour atténuer ces problèmes, un certain nombre de voies de synthèse alternatives ont été développées qui impliquent des espèces polymères précurseurs solubles. Par exemple, Le poly (2,5-thiénylène-vinylène) est généralement produit via une méthode du précurseur méthoxy soluble [15].

#### **I.3.4.2 Méthode Electrochimique**

La synthèse électrochimique de polymères conducteurs offre de nombreux avantages par rapport à la synthèse chimique, notamment le dépôt in situ du polymère à la surface de l'électrode, éliminant ainsi les problèmes de transformabilité et le contrôle de l'épaisseur, de la morphologie et du degré de dopage du polymère par le contrôle de la quantité de polymère charge passée [16].

L'électropolymérisation peut se faire soit par voie anodique soit par voie cathodique, bien que la majorité de polymères préfèrent la première voie. L'électrochimie permet l'obtention d'un film de polymère directement dopé et adhérent à la surface de l'électrode ainsi que le contrôle de son épaisseur par coulométrie en imposant la quantité de charge nécessaire [17].

##### **I.3.4.2.a Synthèse Electrochimique par voie anodique**

La polymérisation anodique consiste en une oxydation électrochimique d'une solution contenant le monomère. Elle permet d'avoir le polymère directement à l'électrode sous forme dopée ou à l'état neutre. De nombreuses études ont été réalisées pour tenter de comprendre et d'optimiser ce processus. Les premières étapes de l'électropolymérisation du pyrrole ont pu être explicitées, mais de nombreux problèmes se rencontrent dans

l'élucidation des étapes suivantes principalement à cause de la rapidité de la polymérisation et du fait qu'il est très difficile de suivre la croissance in-situ à l'interface électrode/solution. Par ailleurs, le dopage des polymères conducteurs est généralement difficile à analyser. Il est important de déterminer les limites de potentiels pour les différents degrés d'oxydation des polymères afin d'éviter leur dégradation [18].

#### **I.3.4.2.b Synthèse Electrochimique par voie cathodique**

Cette technique est initiée par la réduction d'une molécule ciblée, et implique l'utilisation d'une anode consommable généralement en zinc et de catalyseurs à base de Ni ou Pd.

Ce type de synthèse correspond aux couplages chimiques obtenus par transmétallation ou au couplage de polycondensation par dé-halogénéation. Comme dans ces réactions chimiques, les précurseurs de l'électrosynthèse cathodique sont les molécules halogénées, méthode appliquée par Perichon sur les thiophènes et de nombreux cycles aromatiques [35]. D'autres types d'électropolymérisation cathodiques sont réalisés sur le tétrabromo-p-xylène pour former du PPV sans catalyseur.

Les polymères obtenus dans ces conditions sont déposés sur l'électrode à l'état neutre. Cet état isolant passive les électrodes qui doivent être régulièrement régénérées pour pouvoir reformer du polymère [19].

#### **I.3.5 Le choix du mode de synthèse**

La méthode utilisée pour l'électrosynthèse dépend par les propriétés physico-chimiques des polymères. La technique la plus utilisée est la chronopotentiométrie c'est-à-dire à courant fixe imposé et on observe la variation du potentiel E en fonction de temps, on parle de phénomène de la diffusion, elle présente l'avantage d'être rapide et facile.

La voltammétrie cyclique CV par balayage linéaire est aussi utilisée couramment dans la formation des films polymères, elle repose sur la réponse du courant I mesuré à un intervalle de potentiel imposé.

En raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi donner de l'information sur le taux de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, et

sur la stabilité de l'analyte dans les états d'oxydation électrolysés (soit s'ils dépendent d'une quelconque réaction chimique).

### **I.3.6 Les facteurs qui influence sur la polymérisation**

#### **I.3.6.1 La natures des Electrodes**

- **Electrode de travail (ET)**

C'est l'électrode opérative sur laquelle se fait le transfert d'électrons. Son potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, placée très près pour minimiser la chute ohmique. La différence de potentiel que l'on fait varier est établie entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire ou contre-électrode. Le courant  $I$  circule ainsi entre ces deux électrodes. En pratique, on a recours aux électrodes de platine malgré leur coût élevé parce que le platine est le métal qui satisfait le mieux aux exigences formulées aussi bien en oxydation qu'en réduction [19].

- **Auxiliaire ou Contre Electrode**

Généralement en platine ou en carbone vitreux, elle sert à fermer le circuit d'électrolyse.

- **Electrode de Référence**

Elle est isolée de la solution étudiée par une jonction électrolytique de même composition. Une électrode de référence idéale doit avoir les propriétés suivantes : être réversible et obéir à l'équation de Nernst et son potentiel doit rester stable au cours du temps [19].

#### **I.3.6.2 Le milieu électrolytique**

Le substrat de départ doit être soluble dans le solvant et le radical-cation électroformé du monomère doit être le plus réactif possible afin d'éviter sa diffusion en solution et de favoriser la formation d'oligomères [18].

L'effet du milieu électrolytique sur la polymérisation électrochimique de quelques composés aromatiques a été discuté en termes de nucléophilie du solvant ainsi que de forces d'interaction entre le radicalcation et le solvant. Si le pyrrole ou l'aniline peuvent être polymérisés en milieu aqueux ou non aqueux, certains polymères nécessitent des conditions très anhydres comme les polyfluorènes. L'effet de l'électrolyte-support est

également important puisqu'il intervient comme anions ou cations dopants dans la matrice du polymère [19].

### **I.3.6.3 Potentiel de formation**

La voltammétrie cyclique est la méthode efficace pour déterminer le potentiel optimal de formation du polymère. Cette formation dépend de la limite du potentiel lors des balayages répétés.

### **I.3.7 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.

#### **I.3.7.1 Application générale**

Les polymères sont largement utilisés comme matériaux d'emballage. Or, s'ils sont isolants, leur application dans certains domaines, tels que l'emballage de pièces électroniques, est limitée, car le film polymérique se charge statiquement, ce qui peut endommager les circuits ou les composants électroniques. La parade consiste à rendre le polymère conducteur par l'incorporation d'une matière ou d'une charge conductrice qui permet d'évacuer cette électricité statique. Le noir de carbone ou des inclusions de métal finement divisé sont utilisés dans ce but. Cependant, le polymère joue alors un rôle passif de support, mais n'est pas intrinsèquement devenu conducteur. De plus, on rencontre parfois une diminution des propriétés mécaniques du polymère résultant [20].

#### **I.3.7.2 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 [21]. 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.

### I.3.7.3 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 [22]. Un exemple de couche protectrice est montré dans la figure I.3.

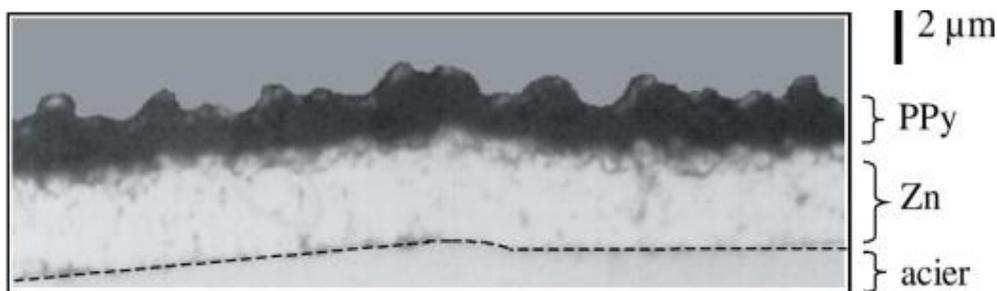


Figure I.3 : Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole PPy/Zn sur acier [35]

### I.3.7.4 Blindage Electromagnétique

La multiplication d'appareils électroniques voit émerger la nécessité de réaliser des blindages de protection contre les interférences électromagnétiques. Cette fonction est généralement assurée par des métaux comme le cuivre. Cependant avec la miniaturisation des dispositifs, il est parfois difficile de déposer du cuivre entre les composants [23].

De plus, les blindages métalliques sont peu flexibles et surtout ont une masse assez élevée. Les polymères conducteurs peuvent présenter une bonne conductivité et une bonne permittivité électrique tout en possédant des propriétés mécaniques intéressantes. Ils peuvent de ce fait répondre à ce besoin tout en étant moins dense, plus flexible et moins sujet à la corrosion [24].

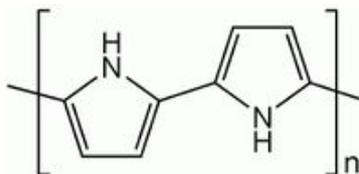
## I.4 Le polypyrrole

### I.4.1 Généralités

Le pyrrole est un hétérocycle aromatique à cinq atomes, dont un atome d'azote. La formule moléculaire pour un pyrrole est  $C_4H_5N$ , l'énergie de résonance est de 24 Kcal/mol, le pyrrole fut isolé pour la première fois à partir du goudron d'os en 1934 par RENGE,

purifié et analysé quelque temps après par ANDERSON, puis viennent d'autres qui constatèrent la facilité avec laquelle le pyrrole s'oxyde à l'air, ainsi que la formation d'un trimère, tripyrrole en milieu acide [25].

Comme tout polymère conducteur électronique (PCE), le polypyrrole (PPy) est un semi-conducteur constitué de chaînes organiques conjuguées comportant une alternance de simples et doubles liaisons (**figure I.4**). Le recouvrement des orbitales  $\pi$  de chaque monomère entraîne la formation d'une super orbitale où les charges peuvent circuler dans la chaîne et ainsi assurer sa conductivité, qui peut atteindre celle des métaux entre  $10^{-2}$  et  $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , cependant cette conductivité n'apparaît que lorsque des dopants, espèces chimiques, sont insérés dans le PPy, ces derniers induisent un excédant ou un défaut de charge sur la chaîne. [11,26]



**Figure I.4 :** La structure du polypyrrole

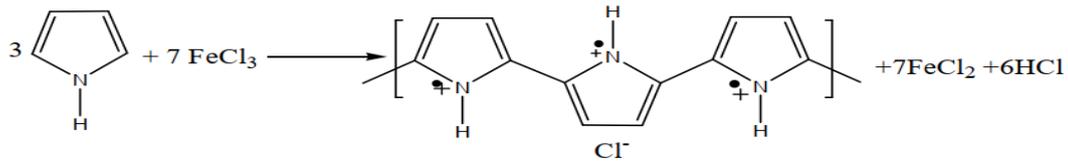
## I.4.2 Synthèse du polypyrrole

### I.4.2.a Synthèse chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol, acide sulfonique, ...), en y ajoutant un agent oxydant tel que  $\text{FeCl}_3$ , persulfate d'ammonium,  $\text{Cu}_2^{2+}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Ag}_2^+$ ,  $\text{Ce}_4^+$ , etc.) [27].

Le premier polypyrrole a été synthétisé par Angeli et Alessandri en 1916 [28], par oxydation chimique du pyrrole en présence du peroxyde d'hydrogène. Le produit obtenu est amorphe. Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole polymérise en se liant par la position  $\alpha$  en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est directement sous sa forme dopée [29].

Les mécanismes de polymérisation chimique du pyrrole sont complexes. Ci-dessous un exemple d'un schéma simplifié de l'oxydation du pyrrole par le  $\text{FeCl}_3$  [28] :

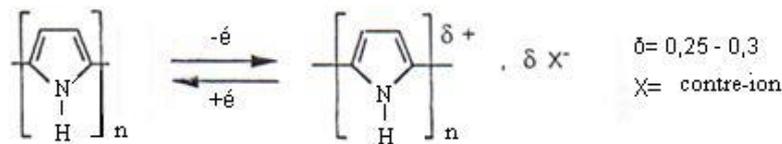


**Figure I.5 :** Réaction de polymérisation du PPy par voie chimique en présence de  $\text{FeCl}_3$  [27].

### I.4.2.b Synthèse Electrochimique

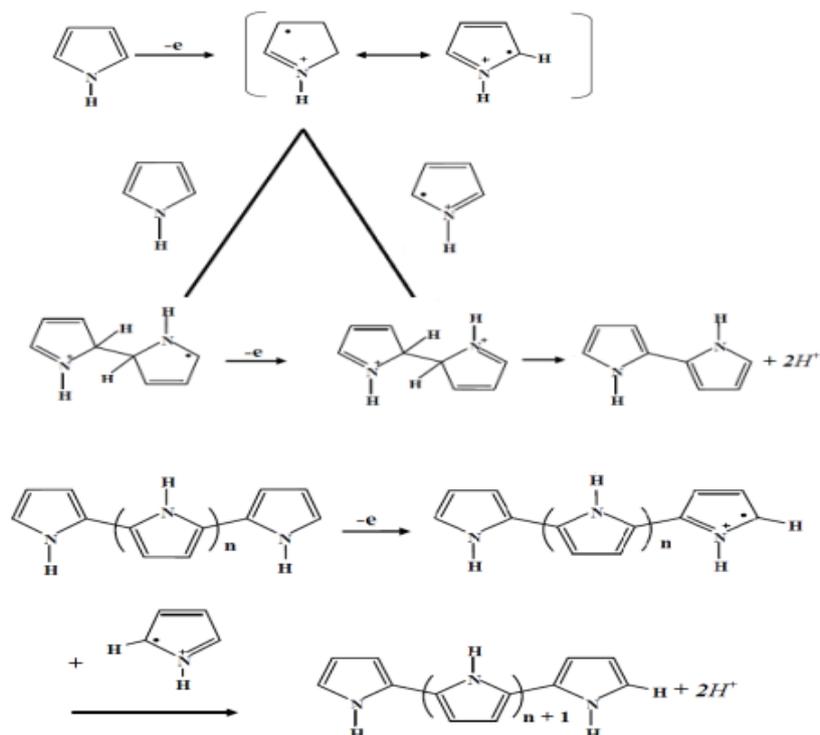
La première électropolymérisation du pyrrole a été effectuée par Dall'Olio et al. En 1968 [28]. La synthèse du polypyrrole par oxydation électrochimique des monomères de pyrrole conduit à la formation d'un film électroactif uniforme sur la surface de l'électrode. La solution électrolytique contient simplement le monomère et un sel ou acide servant d'électrolyte support.

Ce film de polymère peut être réversiblement commuté entre un état oxydé (forme conductrice) et un état réduit (forme isolante) [27].



**Figure I.6 :** Mécanisme redox du polypyrrole [30].

Plusieurs mécanismes ont été proposés. Ils diffèrent, généralement par leur étape d'initiation qui peut être soit un transfert d'électrons, soit de protons ou encore la formation d'un radical. De plus, d'autres facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la température, le pH... peuvent avoir une influence sur le mécanisme de la réaction d'électropolymérisation du pyrrole [31]. Le mécanisme le plus probable et le plus fréquemment rencontré dans la littérature est le mécanisme proposé par A. F. Diaz [32].



**Figure I.7 :** Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole [31,33]

## I.5 Les électrodes modifiées à base de polymère-particules d'or (Au)

La manipulation chimique de la surface d'une électrode est une étape importante vers le contrôle de la structure de l'interface électrode/électrolyte avec, comme objectifs améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques. Une réaction d'électrode peut être orientée dans le sens souhaité grâce à l'immobilisation à sa surface de l'espèce catalytique appropriée [36]. En d'autres termes, il est possible de construire sur mesure une électrode modifiée pour l'application envisagée. A côté des propriétés catalytiques qui sont d'un intérêt général lorsqu'on s'adresse à des processus de transfert d'électron, il est également envisageable de doter une surface conductrice, par le bon choix d'un métal conducteur, dans notre cas on a utilisé l'or (Au) comme métal déposé sur le polymère.

### I.5.1 Choix du métal d'or (Au)

Les nanostructures d'or (Au) ont suscité une grande attention au cours de la dernière décennie en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et électroniques. Ils présentent également une excellente conductivité et activité électrochimique. La réduction de la taille du matériau à l'échelle du nanomètre améliore les propriétés susmentionnées. Les

propriétés uniques des nanostructures d'or sont fortement régies par leur taille et leur morphologie [36].

### **I.5.2 L'Or (Au)**

C'est un métal noble historiquement employé pour ces propriétés esthétiques, l'utilisation de l'or pour ses propriétés électriques a connu un essor avec le développement de l'industrie électronique, en tant que connecteurs électriques, câblage, circuits hybrides et soudures.

Sa conductivité électrique à température ambiante est de l'ordre de  $4,5 \times 10^7$  S.m<sup>-1</sup>, l'une des plus élevées connues parmi les métaux. L'or est commercialisé sous différentes formes (particules sphériques, bâtonnets, fils, poudres) qui peuvent être fonctionnalisées pour différentes applications. [37]

Les propriétés électriques au sein d'un composite dépendent de la taille et la forme des particules car elles influent sur la dispersion des particules dans la matrice polymère. Une distribution homogène permet d'éviter la formation d'agrégats macroscopiques, c'est-à-dire améliorer la conduction électrique sans pour autant diminuer les propriétés mécaniques.

L'or est connu pour son coût élevé mais possède de nombreux avantages et propriétés intéressantes comparativement à d'autres métaux : conductivité thermique et électrique élevée, résistance à la corrosion et l'oxydation, comportement inerte aux agents chimiques et malléabilité. [37]

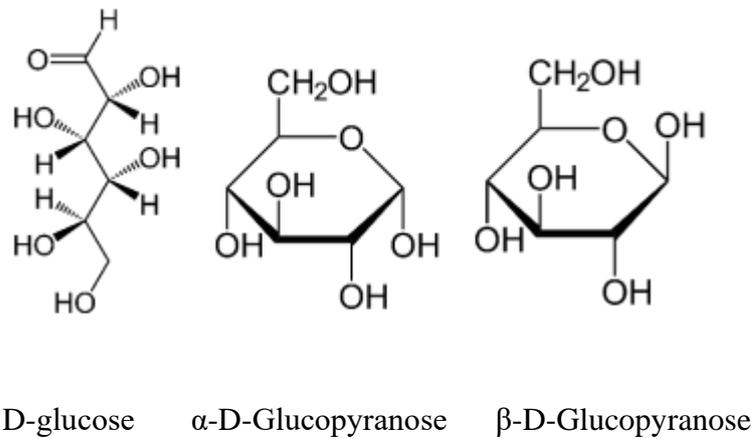
## **I.6 Le glucose et son application dans les piles à combustibles**

### **I.6.1 Le glucose**

La désignation « glucose » a été attribuée au sucre se trouvant dans le raisin et isolé pour la première fois en 1747 par Andreas Marggraf. [38]

Cette molécule est la source d'énergie essentielle pour les cellules vivantes. Le glucose est un monosaccharide qui a pour formule brute C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Les cinq atomes de carbones portant chacun une fonction alcool et celui portant une fonction aldéhyde en font un Aldo hexose qui possède deux énantiomères. Le dextrose, qui est l'énantiomère D, est le plus répandu. L'énantiomère L est quant à lui quasi inexistant [38]. Le glucose peut se

présenter sous forme linéaire ou cyclique et présenter plusieurs isomères, dont ceux de la figure I.8.



**Figure I.8** : Les isomères de glucose [38]

### I.6.2 Application du Glucose dans les piles à combustibles (PAC)

Les piles à combustible (PAC) convertissent directement en électricité l'énergie chimique de combustibles divers (sans combustion), avec de multiples avantages : une grande modularité permettant des montages très variés avec une très grande facilité d'insertion (y compris dans des unités préfabriquées), une flexibilité d'installation très forte quel que soit l'emplacement d'utilisation, de grandes facilités de maintenance dues à l'absence de pièces mobiles et à la facilité de remplacement in situ des composants, une absence quasi-totale de dégagement de polluant (de CO<sub>2</sub> en particulier) le seul rejet étant celui d'eau très pure, un rendement élevé de production d'électricité (très supérieur à celui des solutions classiques), un rendement pratiquement indépendant de la charge, l'équipement pouvant facilement être très voisin du point d'utilisation, des temps de réponse extrêmement courts, un fonctionnement très silencieux. Le seul obstacle significatif est le coût. [39]

Le cœur d'une PAC est constitué de trois éléments, dont deux électrodes : une anode oxydante (émettrice d'électrons) ; une cathode réductrice (collectrice d'électrons) séparées par un électrolyte. L'électrolyte a la propriété de conduire directement d'une électrode à l'autre des molécules ionisées et de faire barrage aux électrons en les obligeant à passer par le circuit extérieur de la pile ou leur énergie électromotrice peut être exploitée. [40]

La première pile à combustible alcaline (Alkaline Fuel Cell, AFC) est réalisée par Pratt et Whitney en 1964 et utilisée lors des missions Apollo [41]. Un des principaux

avantages de ce système réside dans le large choix possible de combustibles répandus et souvent peu onéreux : acides organiques [42,43], alcools [44] ou sucres [45].

Le glucose est un combustible idéal pour les piles à combustible car il est abondant dans la nature, renouvelable, non toxique et facile à produire.

Les facteurs clés dans la conception des piles à combustible au glucose comprennent le choix des matériaux catalyseurs, le transfert d'électrons et les propriétés des électrodes de la pile à combustible [46,47]. Bien qu'elles soient actuellement limitées à la recherche, les piles à combustible au glucose sont prometteuses en tant que source d'énergie renouvelable.

## Références bibliographiques

- [1] F. SEBBA, S. OULDKADA, N. NEMICHE, « Elaboration d'électrodes métalliques divisées et d'électrodes modifiées par un polymère conducteur », 1<sup>st</sup> International Days of Organometallic Chemistry and Catalysis JICOC, Université de Ouargla (2012).
- [2] J. Org. Chem. 1990, 55, 23, 5823–5832
- [3] Y. Shao, et al., « Nanocomposite polymer électrolyte for rechargeable magnésium batteries », Nano Energy (2015).
- [4] LEMAIRE, A. « Modification de surfaces d'électrode pour la détection de composés aromatiques nitrés », Thèse de Doctorat, Université de Rennes, France (2018).
- [5] A. BEUTARA, A. JEDIDI, « Elaboration d'un matériau d'électrode à base de silicium/polymère/métal », Mémoire Master, Université de Ouargla (2018).
- [6] KHANICHE, B. « Préparation et caractérisation d'un matériau d'électrode à base d'un semi-conducteur modifié par un film de polymère fonctionnalisé et contenant des particules métalliques », Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif (2018).
- [7] Bockris, J. Conway, B E. Electrochemical Acta, 3(1961), 340p.
- [8] Shirakawa, H. Louis, E. J. MacDiarmid, A. G. Chiang, C. K. Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers - Halogen derivatives of polyacétylène, (CH) X. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications 1977, 578.
- [9] Chioug, C K. Heeger, A F. Park, Y W. Shirakawa, H. et Louis, E J MacDiarmid, A. G. Journal chem-phys, 69,5098.
- [10] Diaz, A. F. Kanazawa, K. K. et Gardini, G. P, journal chem. Soc. Chem. Commun, (1979)635.
- [11] LAMIRI, L. « Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) », Thèse de magister, Université de Sétif (2011).
- [12] S. ETIENNE, L. DAVID, Introduction à la physique des polymères, Dunod, Paris (2002).

- [13] H. H. KAUSCH, N. C. J. HEYMANS, P. DECROLY, *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques*, presser polytechniques et universitaires romandes Lausanne (2001).
- [14] O. STEPHAN, J. C. VIAL, T. OUISSE, S. PAUZO, *Physico-chimie des polymères semi-conducteurs : Application au dispositif organiques électroluminescents*, Disponible sur : <http://www.Isp.Utf-grenoble.fr/vie-scientifique / LSPLOOL>.
- [15] S. A. Campbell, Y. Li, S. Breakspear, F. C. Walsh and J. R. Smith: *Trans. Inst. Met. Finish.*, 2007, **85**, 237–244.
- [16] R. B. Kaner: in « *Electrochemical science and technology of polymers* », (ed. R. G. Linford), Vol. 2, 97; 1990, Essex, Elsevier Applied Science.
- [17] RAIES, A. « *Elaboration des fils Mince électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone* », Thèse de Doctorat, Université de Paris, France (2015).
- [18] GUERGOURI, M. « *Synthèse, étude et application potentielles de nouveaux polymères* », Thèse Doctorat, Université de Constantine (2012).
- [19] A. JEDDIDI, A. BOUTARA, « *Elaboration d'un matériau d'électrode à base silicium* », Mémoire Master, Université de Ourgla (2018).
- [20] Kausch, H. H, Heymans, N. Pluner, C. J. Decroly, P. *Traité des matériaux Tome 14*, presse polytechniques et universitaires Romandes (2001) 275-388.
- [21] CHENGHUA, L. « *Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz)* », Thèse Doctorat, Université de France (2010).
- [22] P.H. Handel: "1/f Noise - an 'Infrared' Phenomenon", *Phys. Rev. Letters* **34**, p.1492 - 1494 (1975).
- [23] Vandamme, L.K.J, Hooge, F.N, What Do We Certainly Know About 1/f Noise in MOST, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, Volume 55, Issue 11, (2008), pp. 3070 – 3085.

- [24] Vandamme, L.K.J., Noise as a diagnostic tool for quality and reliability of electronic devices, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, Volume 41, Issue 11, (1994), pp. 2176 – 2187.
- [25] R. Koner, M. Diarmid, Des plastiques conducteurs, *Pour la science* ; (1988) 56.
- [26] V. Patapov et Tatarintchik, *Chimie organique*, ed. Mir, Moscou ; (1976).
- [27] BIDEAU, B. « Développement d'un composite Polypyrrole-nano cellulose », Thèse de Doctorat, L'Université du QUÉBEC à TROIS-RIVIÈRES (2012).
- [28] B. François, « Les polymères conducteurs : Synthèse et dopage par voie chimique » GFP 987-135 (1993).
- [29] FAYAD, E. « Caractérisation optiques, Morphologiques et électriques d'oligoanilines : application pour les capteurs », Thèse de doctorat, Université de Nantes (2002).
- [30] AMRANE, R. « Synthèse du polypyrrole en présence de sels de cérium », Mémoire Master, Université de Tizi Ouzou (2016).
- [31] BEN MOUHOU, C. « Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de film de polypyrrole et de nanoparticules d'oxyde de cérium (PPy/CeO<sub>2</sub>), Application du fer contre la corrosion », Thèse de Doctorat, Université de TIZI OUZOU (2015).
- [32] A.M.S. CHAMLAN, M. BOUGGA, « Etude électrochimique du tétrathiafulvalène organique conducteur, le polythiophène, Mémoire Master, Université de Ouargla (2012).
- [33] MELKI, T. « Développement de Matériaux d'électrode composites par incorporation de particules métalliques dans des films de polymères complexant, application en électro catalyse », Thèse de Doctorat, Université de Sétif (2013).
- [34] Shirakawa, H and Ikeda, S. *journal polymer Sci.*2:3(1971).
- [35] Perichon. J, « Possibilités offerts par l'électrochimie en synthèse organométalliques et à la génération in situ d'espèces catalytiques », *L'actualité chimique*.1982, 25-28p.
- [36] Jean-Claude, M. *Matériaux moléculaires d'électrode ; catalyse et analyse. L'actualité chimique*, 1998, 63-86p.

- [37] RAMACHANDRAN, L. « Comportement électrique Large bande des composites polymères fils submicroniques d'or : corrélation avec la structure et les propriétés mécaniques », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2017).
- [38] THIBAUT, R. « Etude de l'activation électrocatalytique de composé issu de la biomasse », Thèse de Doctorat, Université de France (2019).
- [39] R. CADIERGUES, « les piles à combustibles », Mémocad nB42.a[en ligne] Disponible sur : [https://media.xpair.com/auxidev/nB42a\\_PilesComb.pdf](https://media.xpair.com/auxidev/nB42a_PilesComb.pdf).
- [40] MAEL, D. « Pile à combustible », Connaissance des énergies [en ligne] (modifié le : 15/01/2014). Disponible sur : <https://www.connaissancedesenergies.org/notre-ambition>.
- [41] Andujar. J, M, Segura. F, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13, 2309.
- [42] Chandran, P. Ramaprabhu, S. «Catalytic performance of non-platinum-based hybrid carbon heterostructure for oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions in proton exchange membrane fuel cell», International Journal of Hydrogen Energy, 2018. 43, 18477.
- [43] H.Q. Xia, K. Sakai, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Takagi, K. Kano, Carbon-nanotube-caged microbial electrodes for bioelectrocatalysis, Enzyme and Microbial Technology, 2018. 117,
- [44] A. Ramanavicius, A. Kausaite, A. Ramanaviciene, Enzymatic biofuel cell based on anode and cathode powered by ethanol, Biosens. Bioelectron., 2008. 24, 761.
- [45] Y. Kamitaka, S. Tsujimura, N. Setoyama, T. Kajino, K. Kano, Fructose/dioxygen biofuel cell based on direct electron Transfer-type bioelectrocatalysis, Phys. Chem. Chem. Phys., 2007. 9, 1793.
- [46] S. D. Minter et al., "New Materials for Biological Fuel Cells," Materials Today 15, No. 4, (April 2012).166p.
- [47] A. Zebda et al, "Single Glucose Biofuel Cells Implanted in Rats Power Electronic Devices,"Sci. Rep. 3, 2013. 1516.

# CHAPITRE II

Nous décrirons 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 les méthodes de caractérisation des films préparés.

## II.1 Produits Chimiques

### II.1.1 Solvant et Electrolyte support

Dans le milieu organique, nous avons utilisé l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) comme solvant, et le tétra éthyle ammonium perchlorate (TEAP) comme sel support ( $10^{-1}\text{M}$ ). Ces composés sont des produits (Aldrich) purs pour analyse.

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

Pour électrodéposer l'Or sur le polypyrrole, nous avons utilisé :

### II.1.2 Réactifs

Le monomère utilisé pour l'électrosynthèse 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  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ .

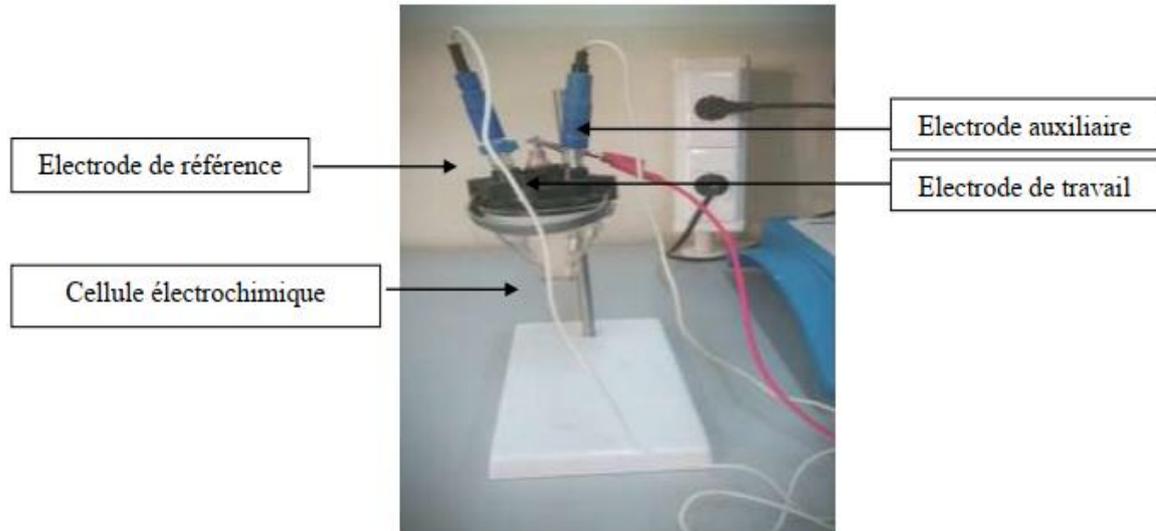
L'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , 99.99%) est le réactif utilisé pour déposer l'Or sur les couches de polypyrrole.

## II.2 Matériels utilisés

### II.2.1 Cellule Electrochimique

L'électropolymérisation du pyrrole, l'électrodéposition de l'Or ainsi que les tests électrochimiques ont été effectués en utilisant un système à trois électrodes (**Figure II.1**). La cellule d'électrolyse est en verre pyrex, d'une capacité de 50 ml, volume suffisant pour que les concentrations en espèces électroactives 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  $E_{\text{aux}}$  et référence  $E_{\text{ref}}$ .

Le nettoyage des électrodes est effectué avant chaque manipulation.



**Figure II.1** : Cellule Electrochimique à trois Electrodes.

## II.2.2 Electrodes Utilisés

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

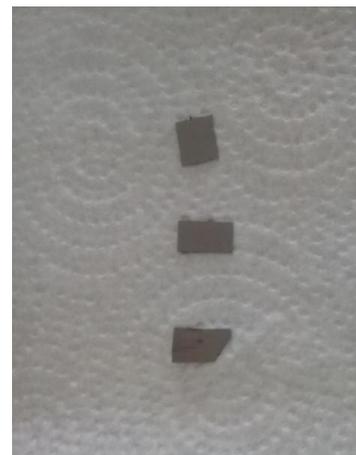
- L'électrode de travail ( $E_T$ ) est une plaque de Silicium de  $1 \text{ cm}^2$  de surface.
- L'électrode auxiliaire ( $E_A$ ) est constituée d'un fil de platine.
- L'électrode de référence ( $E_R$ ) est une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS).



Electrode de référence



Electrode auxiliaire



Electrode de travail

**Figure II.2** : Les électrodes utilisées.

- **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 et l'éthanol, respectivement, pendant 10 minutes et puis lavées soigneusement avec de l'eau distillée et séchées à l'air libre. Nous avons utilisé l'ultrason pour nettoyer la surface (éliminer les impuretés) de la plaque de silicium [1].

### II.2.3 EC-Lab SP300

C'est un potentiostat-galvanostat composé de deux circuits : le premier composé d'un voltmètre connecté avec une électrode de référence et une électrode de travail pour mesurer le potentiel d'une chaîne électrochimique ; et le second composé d'un ampèremètre connecté avec une électrode de référence et une électrode auxiliaire pour mesurer l'intensité de courant passée dans la cellule électrochimique [2].



**Figure II.3 :** EC-Lab SP300.

## **II.3 Techniques d'analyse et de caractérisation**

Dans cette partie, nous allons décrire successivement la technique d'élaboration d'un matériau d'électrode à base Au/PPy/Si, puis les techniques expérimentales utilisées pour sa caractérisation.

### **II.3.1 Techniques d'analyse électrochimiques**

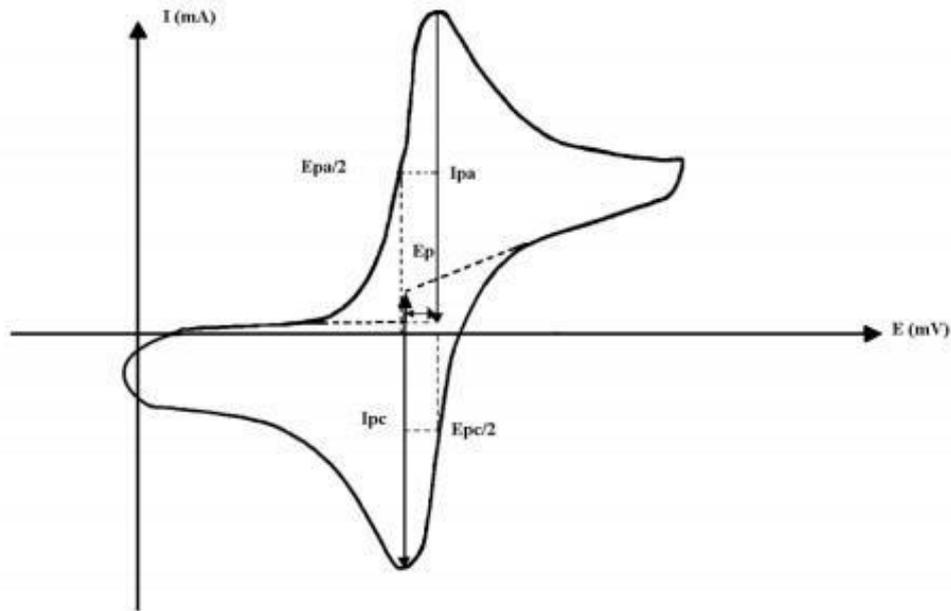
Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même. Les techniques utilisées sont la voltammétrie cyclique, la chronopotentiométrie et la Chronoampérométrie.

#### **II.3.1.1 La voltammétrie cyclique (VC)**

##### **II.3.1.1.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 [3].

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 [4]. L'allure générale de tels voltampérogramme ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure II.4.



**Figure II.4 :** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [5].

Où :

$I_{pa}$  : courants de pic anodique

$I_{pc}$  : courants de pic cathodique.

$E_{pa}$  : potentiels de pic anodique

$E_{pc}$  : potentiels de pic cathodique.

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

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

$\Delta E_p$  : différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  [6].

### II.3.1.1.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 [7]. 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. [9]

• **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. [9]

• **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 [8].

### II.3.1.1.c Avantage de la voltamétrie cyclique

Parmi les principaux avantages de la voltamétrie 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 réoxydation 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 [2].

### II.3.1.2 Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes [transitoires] de nucléation, puis de croissance cristalline [10]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit :

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

Où :

**i** : Densité du courant appliquée.

**n** : Nombre d'électrons d'échangés.

**F** : Constante de Faraday : 96500 C.

**D** : Coefficient de diffusion.

**C** : Concentration de l'espèce électroactif.

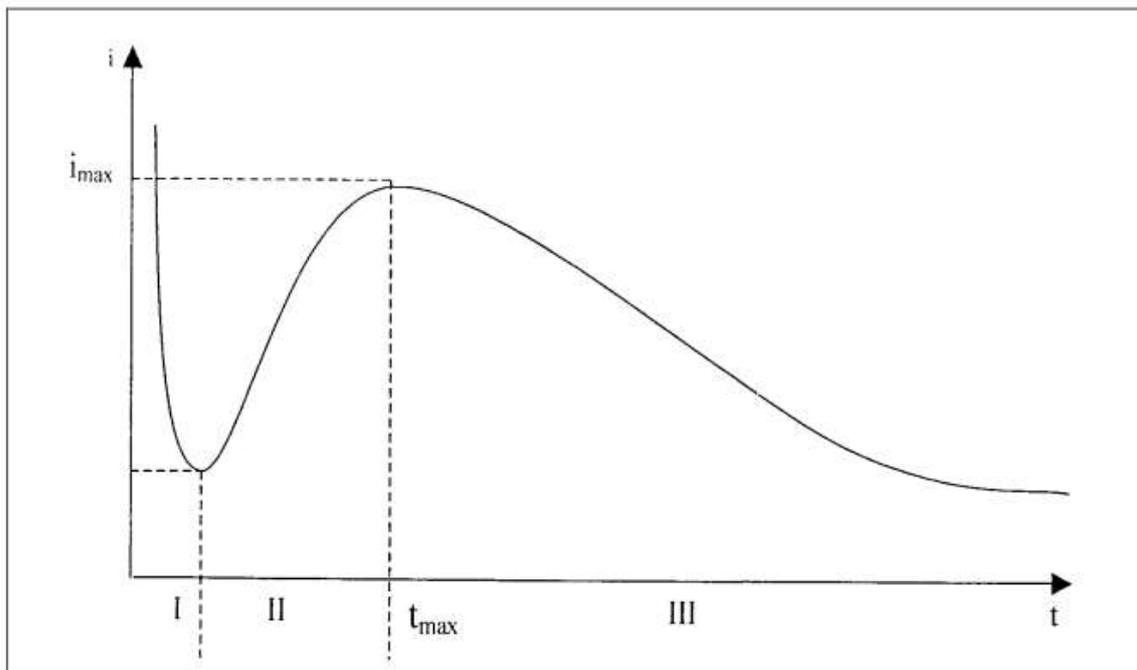
**t** : Temps [11].

Le schéma théorique (**Figure II.5**) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

**Zone I** : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

**Zone II** : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

**Zone III** : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé.



**Figure II.5** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [12].

## II.3.2 Techniques de caractérisation

### II.3.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

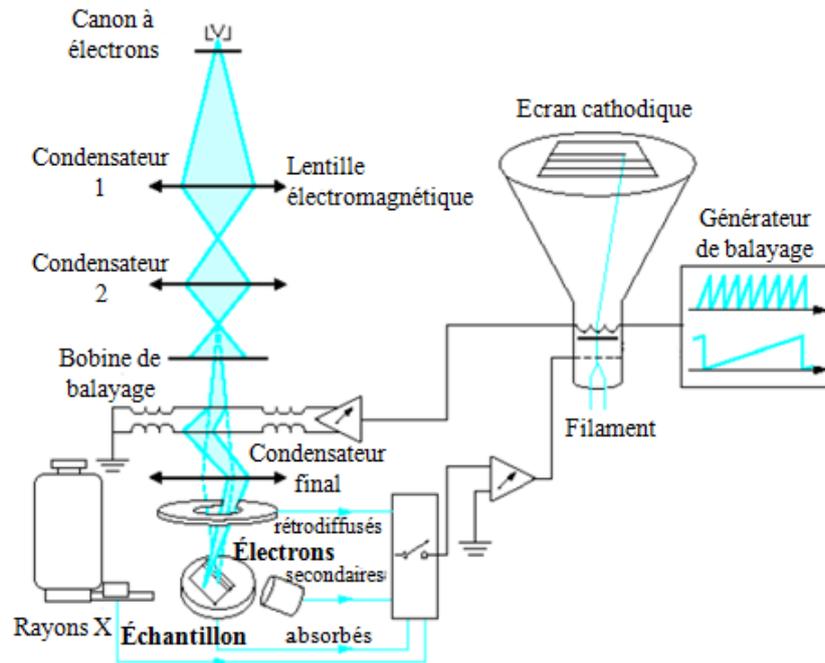
L'étude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou SEM (Scanning Electron Microscope) présente un avantage dans l'étude des matériaux utilisant une sonde électronique. La surface ou souvent les couches sub-surfaciques sont caractérisés en MEB, des images reflètent l'aspect de la surface exploré. [14]

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection des signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons de grande énergie  $E$  (5 à 25 KeV) qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction [13].

Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau. [13]

Certains électrons subissent des chocs élastiques avec la matière et ressortent donc de l'échantillon sans avoir perdu d'énergie, ce sont les électrons rétrodiffusés. Ce type d'électrons est sensible à la densité du matériau et pénètre à une profondeur de 20 à 100 nm, qui dépend de la composition du matériau et de l'énergie cinétique  $E_0$ . La détection et l'analyse de ces électrons réémis donne donc des informations sur la densité en chaque point de l'échantillon et permet de reconstituer une image de contraste chimique.

D'autres électrons interagissent fortement avec la matière, en extrayant des électrons des couches K, L, M par exemple. Ces électrons ressortent alors de l'échantillon avec une énergie beaucoup plus faible (de 5 à 50 eV), ce sont des électrons secondaires, dont la profondeur d'émission ne dépasse pas une dizaine de nm de profondeur. En détectant ce type d'électrons on obtient des informations topographiques, ce sont eux qui permettent de visualiser la surface de l'échantillon et d'obtenir des clichés de microscopie. [13]



**Figure II.6 :** Le microscope électronique à balayage (MEB) [15].

### II.3.2.2 La microscopie à force atomique (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.7 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 [16].

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.

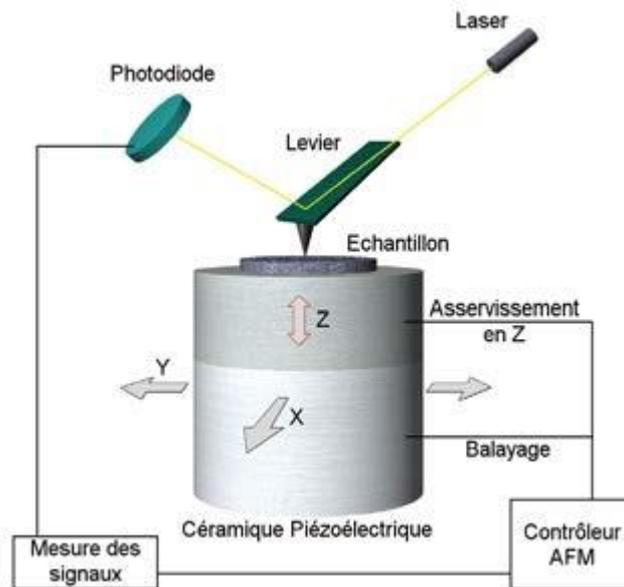


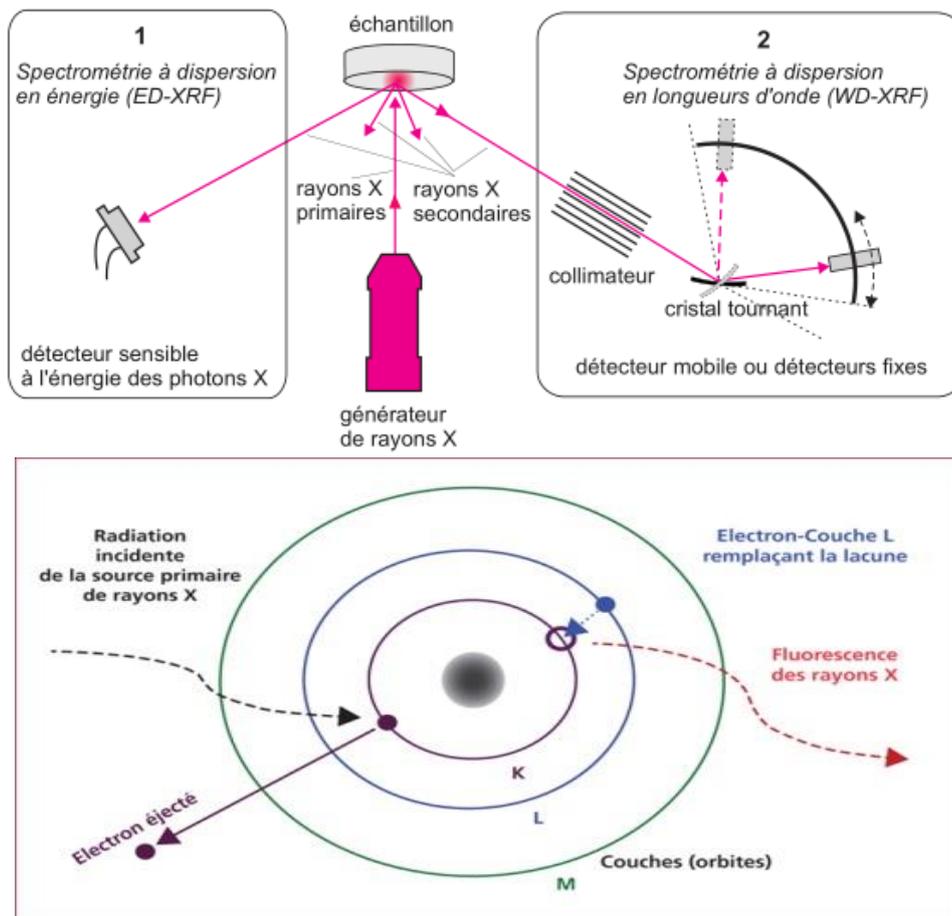
Figure II.7 : Principe d'un microscope à force atomique [17].

### II.3.2.3 La spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou XRF en anglais) est une méthode d'analyse élémentaire utilisant une propriété physique de la matière : « La fluorescence de rayons X ». En effet, lorsqu'un échantillon est bombardé par un rayonnement primaire émis par une source d'excitation énergétique, un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés de leurs orbitales atomiques (ou couches électroniques). Ainsi, un électron d'une couche électronique supérieure vient remplacer l'électron éjecté et libère à son tour de l'énergie

sous forme de rayons X. Ce rayonnement secondaire constitue le phénomène de « Fluorescence ».

Chaque élément chimique est caractérisé par un spectre de fluorescence X spécifique. L'analyse de ce spectre permet d'identifier les éléments présents dans un échantillon et de déterminer leurs concentrations [16].



**Figure II.8 :** Principe de fonctionnement d'un XRF [18].

## Références Bibliographiques

- [1] CHIA, A. CHEROURA, A. « Développement d'une électrode a base du palladium déposé sur un polymère conducteur. Application dans les piles », Mémoire Master, Université El Bachir El Ibrahimy – BBA (2021).
- [2] LAMIRI, L. « 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 (2017).
- [3] A. H. Mahan, J. Carapella, B. P. Nelson, R. S. Crandall, I. balberg, J. Appl. Phys.69 (1991) 6728-6730.
- [4] BOUZIDI, B. « Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces », Thèse de Magister, Université de Ferhat Abbas – Sétif (2018).
- [5] D. L. Staebler, C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31 (1997) 292-294.
- [6] BOUAOUD, M. « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn/Sn sur acier inoxydable », Thèse Magister, Université de Ferhat Abbas – Sétif 1 (2014).
- [7] M.R Meena, and V. Sethi, «Antimicrobial activity of essential oils from spices». Journal of Food Science Technology, 31 : 68-70 (1994)
- [8] LANKIANG, S. « 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).
- [9] KHENNOUS, K. « Elaboration d'un matériau électrode à base d'Or/polyaniline/Bioxyde de Manganèse », Mémoire Master, Université de Ourgla (2018).
- [10] Hamza, D. « Electrodeposition et électro polymérisation de monocouches organiques conductrices », Thèse de Doctorat, Université de Ferhat Abbas – Sétif 1 (2018).
- [11] BELGACEM, S. « Etude Des Propriétés Photoélectrochimiques D'oxyde de Zinc Electro-Synthétises », Thèse de Magister, Université de Mohamed Boudiaf – Oran (2012).

- [12] Zouggar, S & Fourar, A. « Elaboration des couches minces de ZnO modifiées par Mn, Ni, Cu et étude de leur activité électro catalytique », Mémoire Master, Université de A. MIRA - Bejaïa (2016).
- [13] BOURICHE, O. « Synthèse par voie électrochimique du poly (N-vinyl carbazole/TiO<sub>2</sub>) et du copolymère (N-vinyl carbazole/aniline/TiO<sub>2</sub>) et caractérisation morphologique, optique et étude de leur comportement électrochimique », Thèse de Doctorat, Université de Ferhat Abbas – Sétif 1 (2018).
- [14] TOUAA, Z. « Caractérisation par microscope à Force Atomique de nanoagrégats d'argent métallique formés sur substrat de Silicium et sur des couches minces d'Alumine», Thèse Magister, Université d'Oran (2012).
- [15] Dupaigne, P., Lavelle, C., Justome, A., Lafosse, S. Mirambeau, G., Lipinski, M., Piétrement, O. and Le Cam, E. (2008). Rad51 polymerization reveals a new remodeling mechanism. *PLoS ONE* 3(11) : e3643
- [16] BAYOULI, I « Application de la spectrométrie de fluorescence X a l'analyse in-situ des métaux dans les sols contaminés », Université de Québec, (2016).
- [17] ALBERTINI, D. PIDNOIR, A. Acheter un microscope à force atomique (AFM). Photoniques 90 [en ligne]. 45-48p. Disponible sur : <https://www.photoniques.com/articles/photon/pdf/2018/01/photon201890p45.pdf>
- [18] Vincent Hibou, Spectrométrie de fluorescence X. **In** : Toxicité des substances chimiques, Analyse Toxicologique [en ligne]. (Publier le 10/04/2017). Disponible sur : <https://www.analyticaltoxicology.com/spectrometrie-de-fluorescence-x/>

# CHAPITRE III

### **III.1 Introduction**

Ce chapitre présente dans sa première partie les résultats de l'élaboration et la caractérisation physico-chimique d'une électrode modifiée à base d'un film de polypyrrole contenant des microparticules d'or. L'élaboration de cette électrode a été faite par voie électrochimique en utilisant la voltammétrie cyclique et la Chronoampérométrie à différentes durées de dépôt pour les particules d'or. La caractérisation physico-chimique a été menée par fluorescence X (XRF) pour l'analyse élémentaire et par microscopie électronique à balayage (MEB) ou microscopie à force atomique (AFM) pour l'analyse morphologique.

La seconde partie présente l'étude électrocatalytique de cette électrode pour l'oxydation du glucose pour une application dans les piles à combustible.

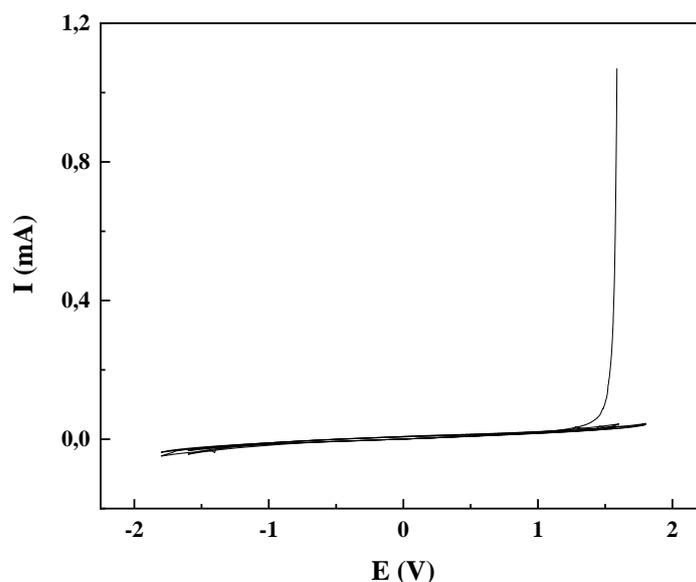
### **III.2 Elaboration du matériau d'électrode**

L'électrode de travail (plaque de silicium), subit un traitement avant chaque manipulation, dégraissage avec l'acétone pour éliminer toute matière étrangère présente à la surface, suivi d'un trempage dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) à 10% pendant cinq minutes, puis elle est lavée avec l'acide chlorhydrique 0.1M et rincée à l'eau distillée.

#### **III.2.1 Dépôt du film de polypyrrole sur silicium**

##### **III.2.1.1 Essai à blanc**

Avant de commencer notre élaboration, nous avons tout d'abord fait une étude par voltammétrie cyclique dans la solution exempte d'espèces électroactives (acétonitrile + tétraéthylammonium TEAP 0.1 M). L'essai à blanc est effectué pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte. La courbe obtenue est représentée sur la figure III.1.



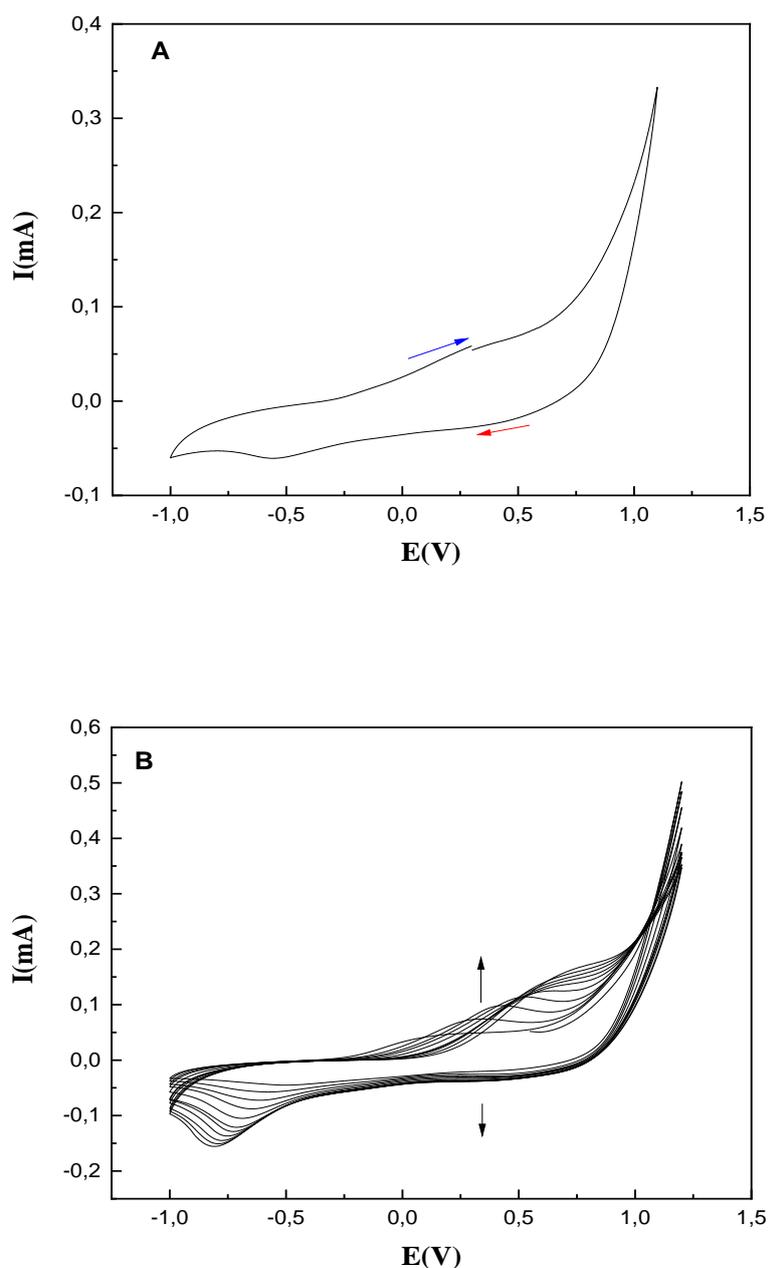
**Figure III.1** : Voltammétrie cyclique sur l'électrode de Si dans la solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEAP}$  0,1 M. Vitesse de balayage = 100 mV/s.

Le voltampérogramme cyclique obtenu (Figure III.1) montre un large domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte utilisés (- 1.8 V a + 1.8 V/ECS). Ce domaine de travail est favorable à l'étude électrochimique du monomère.

### III.2.1.2 Etude du comportement électrochimique du pyrrole par voltammétrie cyclique

L'électrodéposition d'un film de polymère à la surface d'un matériau (dans notre cas, le silicium), exige des conditions opératoires, pour cette raison on a étudié le comportement électrochimique de notre monomère en milieu organique par voltammétrie cyclique, sur une électrode de Silicium.

L'électropolymérisation du monomère s'effectue par oxydation anodique, donc on s'intéresse sur la zone anodique. La figure III.2 montre le voltampérogramme relatif à une solution organique de  $\text{CH}_3\text{CN}+\text{TEAP}$  0.1M contenant  $5 \cdot 10^{-3}$  M de pyrrole, sur une électrode de silicium, enregistré sur un intervalle de potentiel compris entre -1 et + 1.2 V/ECS, et une vitesse de balayage de 100mV/s.



**Figure III.2 :** Voltampérogrammes cycliques sur l'électrode de Si dans le milieu acétonitrile/TEAP  $10^{-1}$  M contenant  $5 \times 10^{-3}$  M de pyrrole. Vitesse de balayage = 100 mV/s.  
a : premier cycle et b : 10 cycles successifs.

Nous observons lors du balayage aller un courant anodique intense au voisinage de 1 V/ECS qui correspond à l'oxydation du monomère (Py) en radical cation qui conduit à la formation du dimère adsorbé sur la surface de l'électrode.

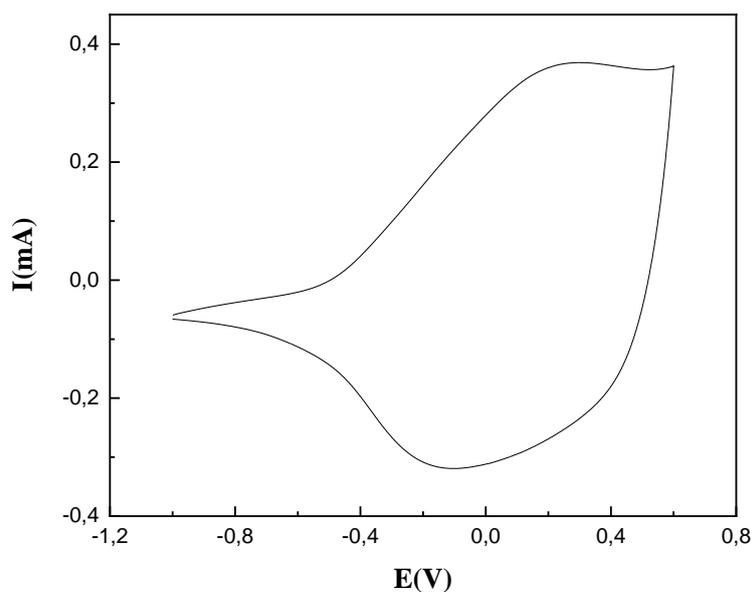
Au balayage retour, nous constatons un croisement caractéristique des phénomènes de nucléation et de croissance du polypyrrole, ce qui explique l'épaulement situé à - 0.5 V/ECS relatif à la réduction du polymère formé au cours de la polymérisation.

L'enregistrement successif des voltampérogrammes, comme il est présenté dans la figure III.2, présente une augmentation de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction, ce phénomène s'explique par la croissance du film de polypyrrole à la surface de l'électrode de silicium.

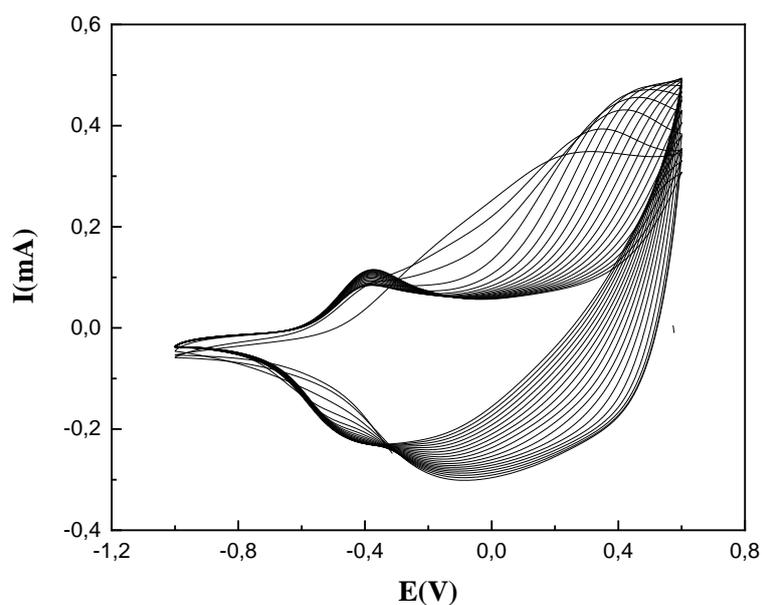
### III.2.1.3 Etude de l'électroactivité du film de PPy obtenu

La formation d'un film noir synthétisé sur la surface de silicium, fait appel à une étude électrochimique de cette électrode (PPy/Si) par voltammétrie cyclique, dans une solution exempte de monomère ( $\text{KCl } 10^{-1} \text{ M}$ ) pour vérifier l'électroactivité et l'électro stabilité du film obtenu ; dans l'intervalle de potentiel compris entre -1 et +0.6 V/ECS. La figure III.3 présente le voltamogramme obtenu à une vitesse de balayage égale à 100 mV/s.

Sur cette figure, on remarque l'apparition de larges vagues anodiques et cathodiques caractéristiques du film PPy déposé sur silicium, ce qui montre que ce dépôt présente un bon comportement redox.

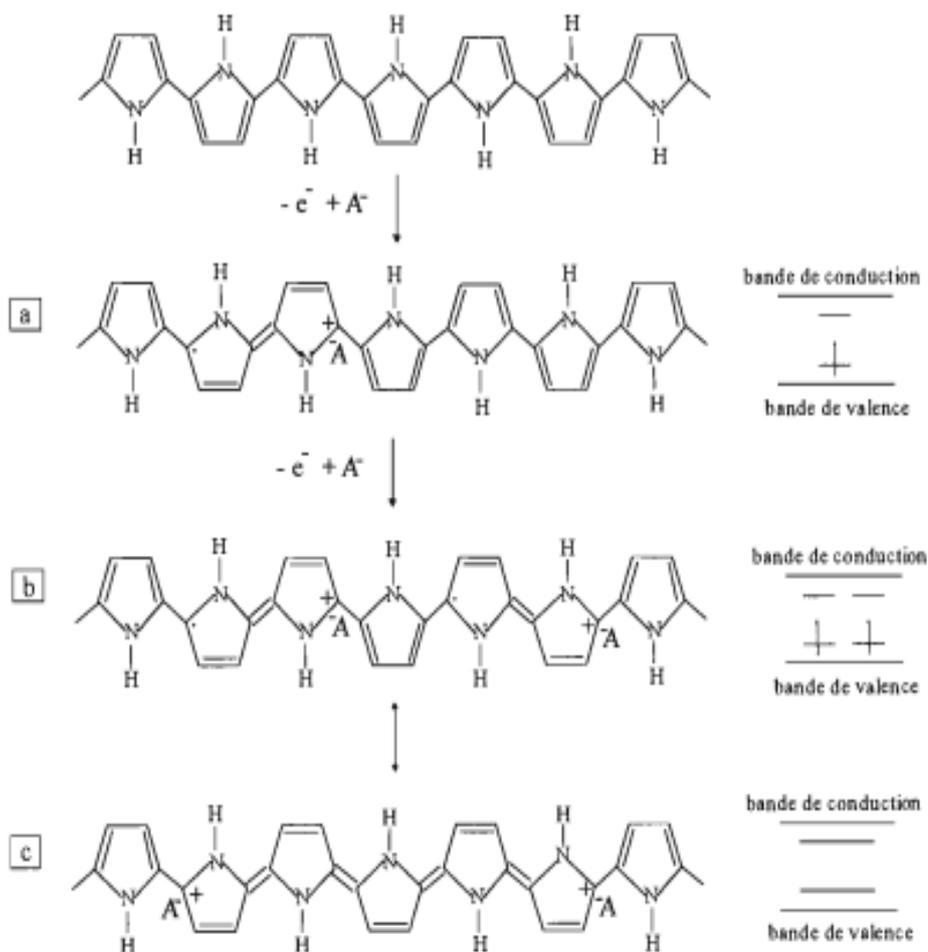


**Figure III.3 :** Electroactivité du PPy dans une solution de  $\text{KCl } 10^{-1}\text{M}$  exempte de Py.



**Figure III.4** : 20 Cycles successifs d'Electroactivité du PPy dans une solution KCl  $10^{-1}$ M exempte de Py

En effet, lors de l'oxydation du film polymérique processus de dopage p, on observe un transfert électronique à l'interface électrode/polymère (**Figure III.5**). C'est à dire, la charge positive portée par les chaines formées est neutralisée, par l'insertion d'anions. Au cours de la vague de réduction, il se produit le processus de dédopage du film [1, 2].

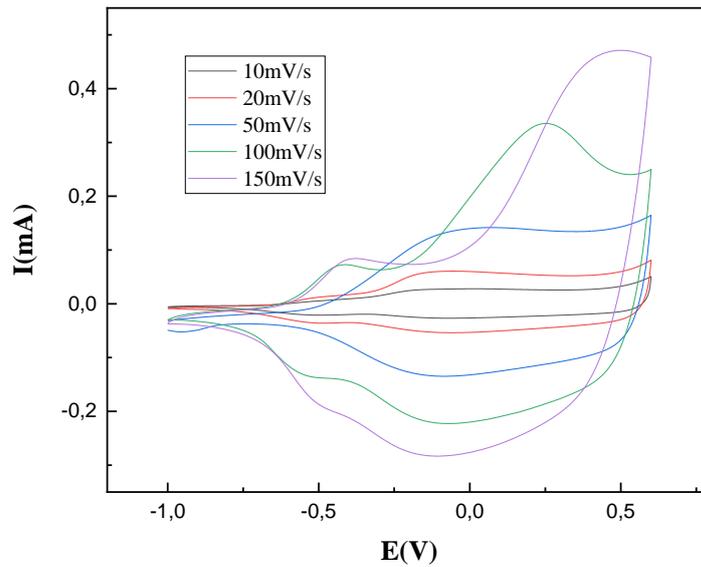


**Figure III.5 :** Réaction de dopage du polypyrrole et formation d'un radical cation (a), deux radicaux cations (b) et d'un bipolaron (c) [1].

Notons par ailleurs que ce film de PPy conserve une bonne stabilité lorsqu'il est soumis à des cyclages continus (plusieurs cycles).

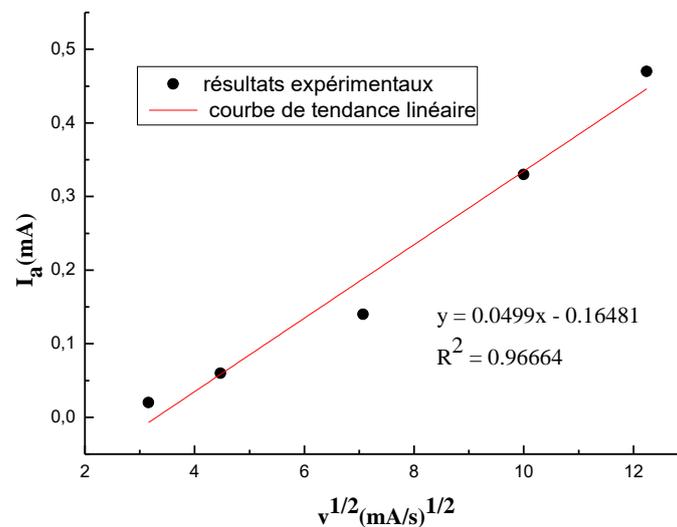
### III.2.1.3.1 Effet de la vitesse sur comportement du film polypyrrole

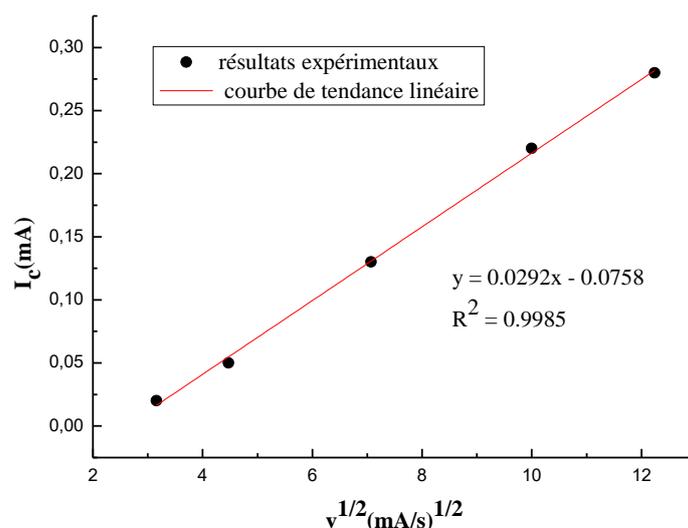
L'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique du polypyrrole a été étudiée dans une solution de  $KCl\ 10^{-1}\ M$  exempte de Py, par voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir 10, 20, 50, 100 et 150 mV/s. les courbes obtenues sont représentées dans la figure III.6.



**Figure III.6 :** Voltammogrammes cycliques de l'électroactivité du polypyrrole à différentes vitesses de balayage : 10, 20, 50, 100,150 mV/s.

Nous observons sur ces voltammogrammes que l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage de potentiel avec un déplacement du potentiel des pics anodiques vers des valeurs plus positives.





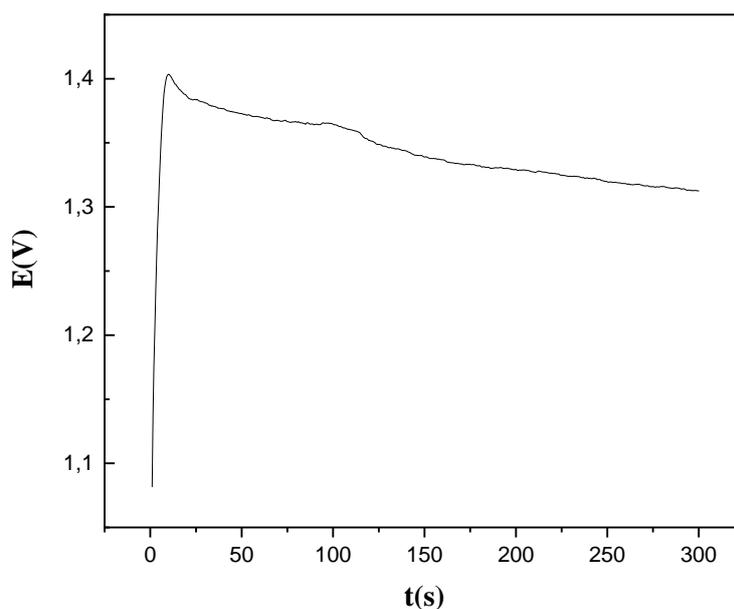
**Figure III.7 :** Variations de l'intensités des pics anodique et cathodique du dopage/dédopage de PPy en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

La cinétique du dopage/dédopage du PPy a été également étudiée pour avoir des informations sur l'étape limitante dans ces processus. Nous avons tracé les courbes de variations des intensités des pics anodique et cathodique du dopage/dédopage de PPy en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (**Figure III.7**). Les courants d'oxydation et de réduction varient linéairement avec la vitesse de balayage ce qui montre que les processus de dopage et dédopage du polymère sont contrôlés par les réactions de transfert de charge puis par la diffusion des espèces électroactives.

### III.2.1.4 Polymérisation du pyrrole par chronopotentiométrie

Dans cette partie, nous allons étudier la formation du film de polypyrrole par imposition d'un courant fixe entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, et observer ensuite la variation de potentiel au cours du dépôt.

L'étude de polymérisation par voltammétrie cyclique nous a donné des informations sur le courant d'oxydation du monomère. L'intervalle du courant est compris entre 0.1 et 0.5 mA, pour cette raison on a choisi dans notre étude la valeur de 0.5 mA pour la formation de nos dépôts de PPy. La courbe de variation du potentiel en fonction du temps dans cette expérience obtenue est présentée sur la figure III.8.

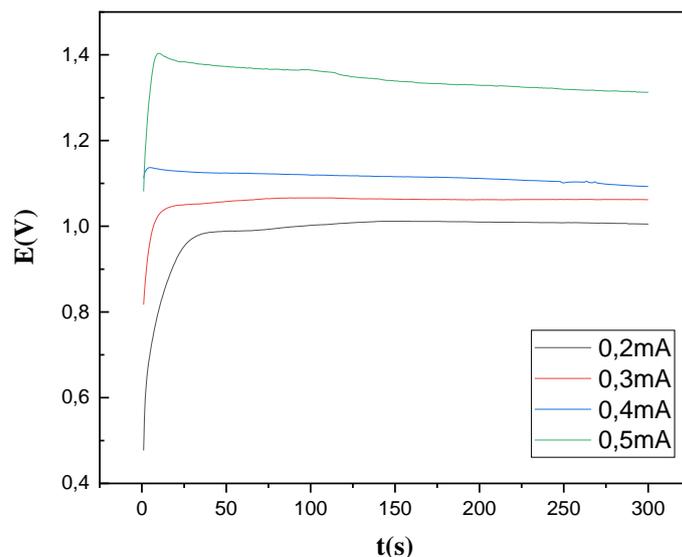


**Figure III.8 :** Chronopotentiogramme de l'électrodéposition du PPy sur n-Si à  $I = 0.5 \text{ mA}$

On peut distinguer sur la figure III.8 trois zones : au début on observe une augmentation rapide du potentiel jusqu'à une valeur maximale  $E_{\text{max}}$  au bout d'un très court temps ( $t < 1\text{s}$ ), ceci est due à la croissance d'une nouvelle phase et l'augmentation du nombre de nucléés formés à la surface de l'électrode. A la suite on remarque une décroissance progressive du potentiel avec le temps jusqu'à un état stable.

#### III.2.1.4.1 Effet de courant imposé sur l'électropolymérisation

Afin d'étudier l'influence du courant appliqué sur la croissance des dépôts de polypyrrole, nous avons suivi l'évolution du potentiel en fonction du temps après l'application des valeurs de courant suivantes : 0.2, 0.3, 0.4, et 0.5 mA. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure III.9.



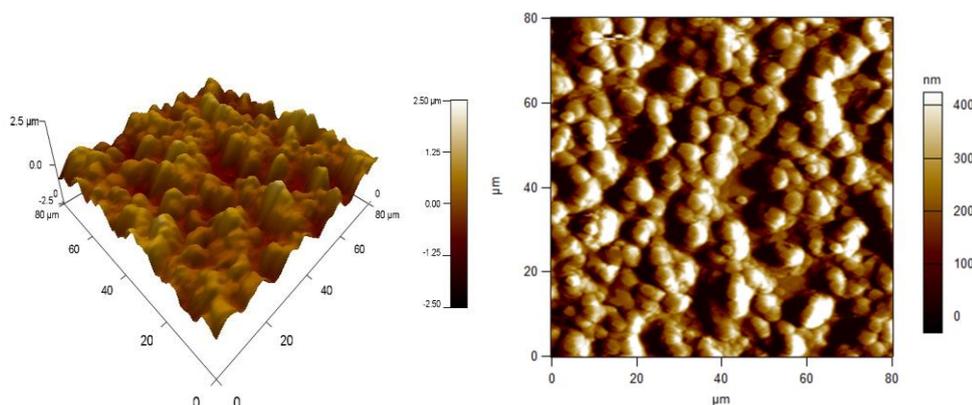
**Figure III.9 :** Electropolymérisation du pyrrole par chronopotentiométrie à différentes valeurs de  $I$  imposé.

D'après la figure on remarque que le potentiel  $E_{\max}$  augmente avec l'augmentation du courant imposé, qui influence directement sur la quantité du film du polymère déposé sur la surface d'électrode. En effet, en augmentant le courant imposé, la quantité de charge d'électricité augmente et le film de PPy déposé devient plus épais.

### III.2.1.5 Caractérisation morphologique de film PPy formé

#### III.2.1.5.1 Caractérisation morphologique par AFM

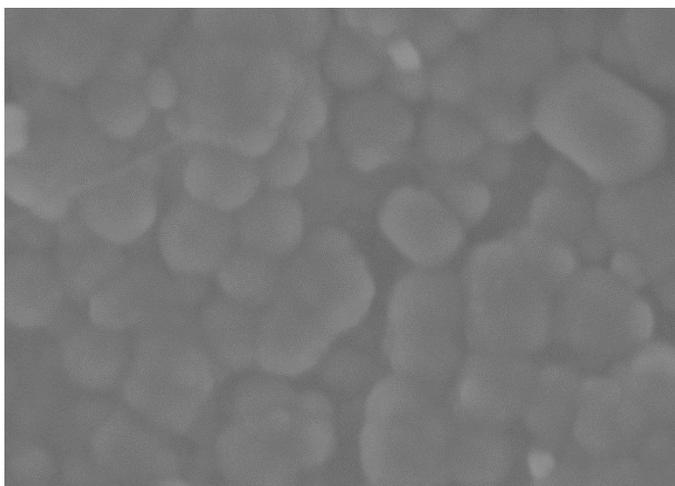
Les caractéristiques morphologiques du film de PPy obtenu ont été examinées par le microscope à force atomique (AFM), présenté dans la figure III.10.



**Figure III.10 :** Images AFM 3D et 2D du film de polypyrrole.

L'examen du film de polypyrrole (**Figure III.10**) révèle un dépôt globulaire homogène de PPy recouvrant toute la surface du silicium. Nous observant que les globules de PPy ont presque tous la même taille.

#### III.2.1.5.2 Caractérisation morphologique par MEB



**Figure III.11** : Images MEB du film de polypyrrole.

Les films polymériques ont été observés au Microscope Electronique à Balayage (**Figure III.11**).

La micrographie MEB du film de polypyrrole déposé sur silicium en utilisant le mode galvanostatique confirme la structure globulaire du PPy trouvée déjà par AFM. Une morphologie de surface homogène caractérisée par des globules homogènes de diamètre compris entre 2 et 3  $\mu\text{m}$  distribués sur toute la surface du dépôt.

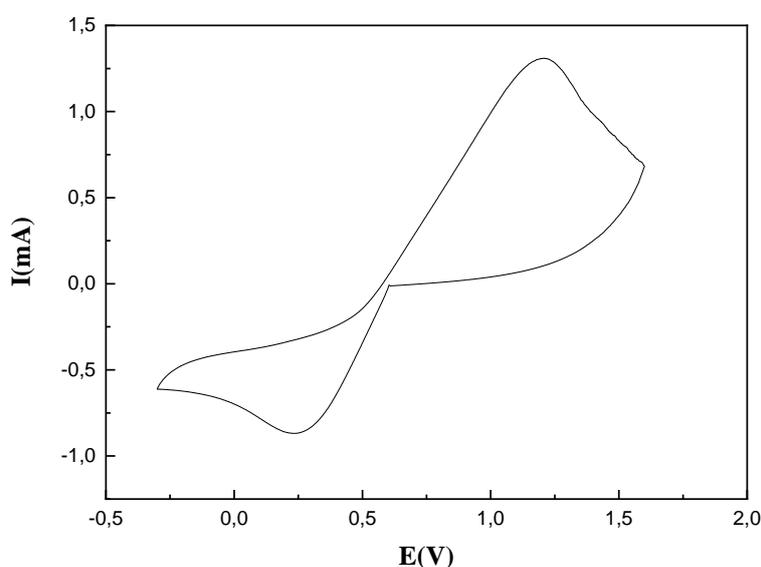
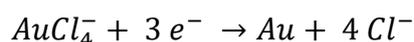
### III.2.2 Electrodeposition de l'Or sur l'électrode PPy/Si

Dans cette partie, on va réaliser un dépôt métallique d'Or (Au) sur l'électrode élaborée PPy/Si, par immersion de cette électrode dans une solution d'Au de concentration 0.01 M avec le sel support KCl à 0.1 M.

#### III.2.2.1 Etude électrochimique par Voltammétrie Cyclique

Nous commençons tout d'abord par l'étude du comportement électrochimique de l'or sur l'électrode préparée PPy/Si par la technique de voltammétrie cyclique.

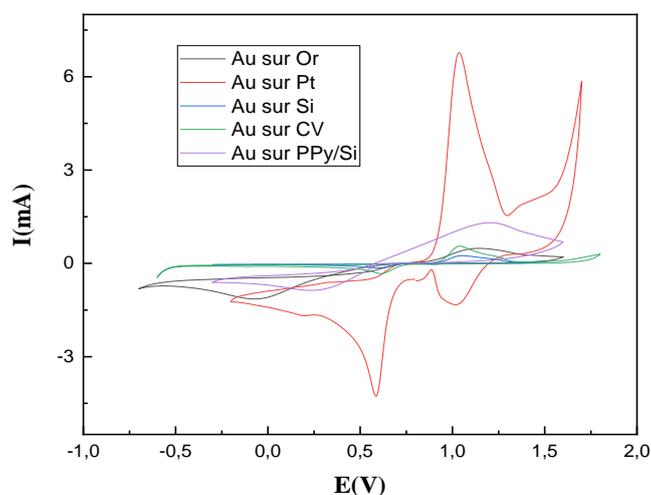
La figure III.12 présente le voltammogramme cyclique sur l'électrode PPy/Si immergée dans une solution acide de  $H_2SO_4$  0.5 M contenant  $HAuCl_4$  2 mM et 0.1 M de KCl. Elle montre que lors du balayage cathodique, on observe un courant de réduction intense qui apparaît à un potentiel d'environ + 0.25 V/ECS, qui est caractérisé par un dépôt des particules d'or à la surface de l'électrode PPy/Si selon la réaction de réduction suivante :



**Figure III.12** : Voltammogramme cyclique de l'électrodéposition d'au ( $H_2SO_4$  0.5 M contenant  $HAuCl_4$  2 mM et 0.1 M de KCl) sur l'électrode PPy/Si à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Durant le balayage retour, on voit l'apparition d'un pic anodique correspondant à l'oxydation des particules d'or déposées sur l'électrode PPy/Si.

- **Effet de substrat sur le comportement électrochimique de l'Or**



**Figure III.13** : Effet du substrat sur le comportement électrochimique d'Au.

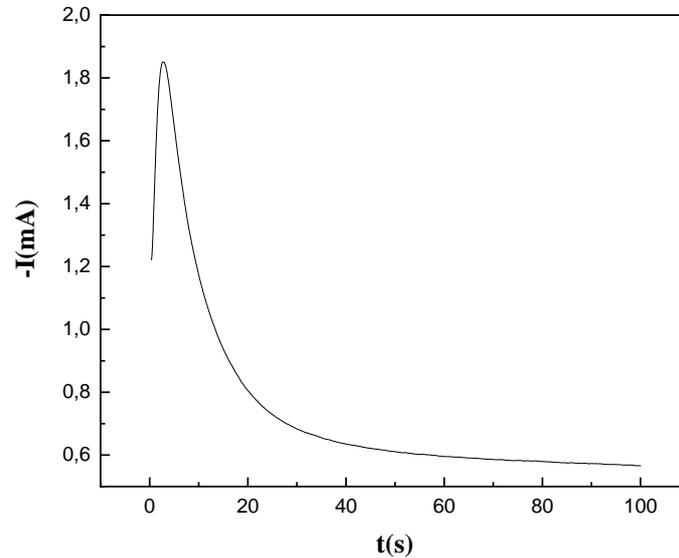
La figure III.13 présente les courbes  $I = f(E)$  effectuées en voltammétrie cyclique avec une vitesse de balayage de 100 mV/s sur différents types de substrats dans une solution de  $H_2SO_4$  0,5 M contenant  $HAuCl_4$  2 mM et 0,1 M de KCl, à savoir : l'Or (Au), le platine (Pt), carbone vitreux (CV), silicium (Si) et polypyrrole/silicium (PPy/Si). Les courbes enregistrées présentent presque des formes identiques, seules diffèrent les intensités de courant mises en jeu.

On observe sur cette figure, que l'évolution du courant de réduction de l'Or est rapide et plus importante sur le substrat le plus conducteur, le platine, avec l'apparition d'un second pic cathodique indiquant que la formation du film métallique d'Au se fait en deux étapes sur Pt. Sur les autres substrats, la réduction d' $AuCl_4^-$  se fait à des potentiels plus cathodiques. Sur l'Or par exemple, le courant cathodique débute à -0,1 V et sur Si nu, la réduction a lieu au potentiel. Quant à l'électrode PPy/Si, on peut voir un courant de réduction important associé à la réduction de l'Au sur la surface de cette électrode. Ceci est nettement moins important sur Si et Au.

### III.2.2.2 Électrodéposition d'Au sur PPy/Si par Chronoampérométrie

L'électrodéposition d'or (Au) sur le film de polypyrrole a été réalisée sous contrôle potentiostatique, la valeur de potentiel imposé à l'électrode PPy/Si est de valeur - 0,3

V/ECS pendant une durée de temps de 100s. La courbe correspondante est représentée sur la figure III.14.

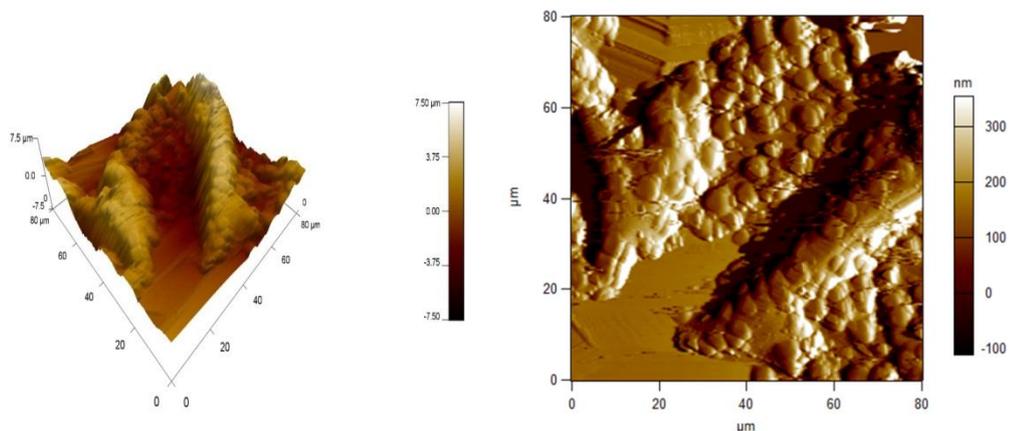


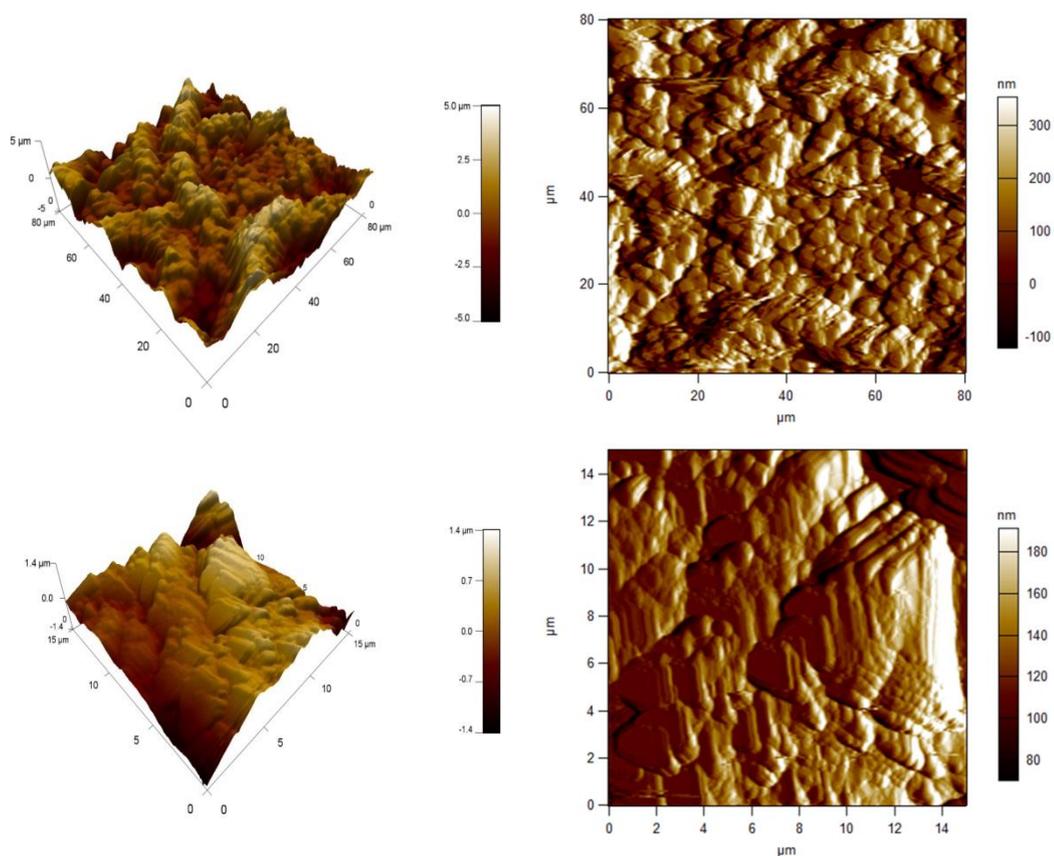
**Figure III.14** : Courbe courant-temps de l'électrodéposition d'Or (Au) sur l'électrode de PPy/Si à E imposé de -0.3 V/ECS.

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 croît et atteint un maximum pour enfin se stabiliser conformément à la loi de Cottrell.

### III.2.2.3 Caractérisation morphologique des électrodépôts d'or

#### III.2.2.3.1 Caractérisation par AFM





**Figure III.15 :** Images AFM des films Au/PPy/Si préparés en mode potentiostatique pendant : 10, 70 et 90s d'électrodéposition d'Or respectivement.

Les caractéristiques morphologiques du film de Au/PPy/Si élaboré à différents temps de déposition des particules d'Or sont examinées par microscopie à force atomique (AFM).

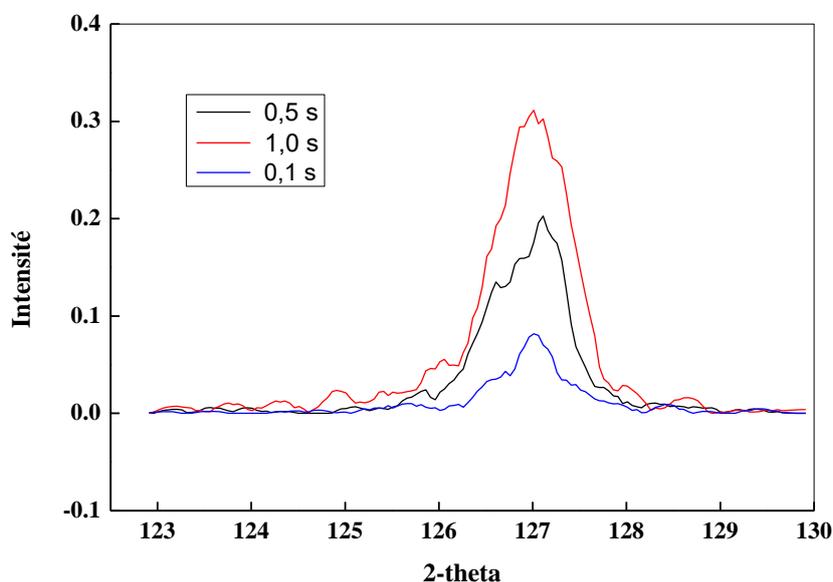
Les images AFM des différents échantillons illustrent une dispersion homogène des particules d'Or déposé sur la couche de PPy, au fur et à mesure les particules d'Or deviennent plus denses et grandes avec le temps. En effet, les surfaces de polypyrrole sont plus occupées pour une durée d'électrodéposition de 90 secondes. L'accumulation des particules d'Or s'observe avec l'augmentation du temps, ce qui explique une formation des agrégats d'Or par agrégation des particules adjacents.

On a procédé une analyse semi-quantitative des différents échantillons (différent duré de temps de déposition) par spectroscopie de fluorescence X (XRF), les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.1 suivant :

**Tableau III.1** : Résultats de l'analyse élémentaire par fluorescence X (XRF) des trois échantillons préparés à différentes durées de déposition.

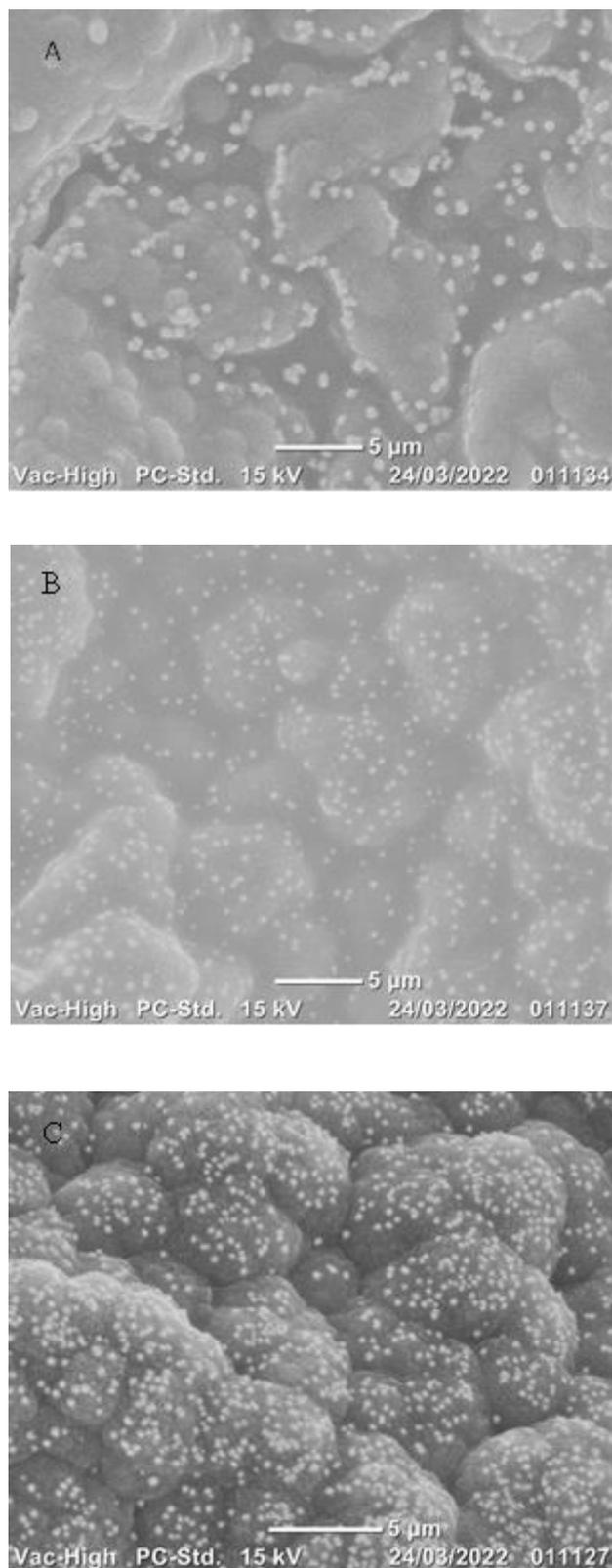
Temps de déposition	Composant	Composition (w%)	Intensité
0.1s	Si	89.7	8.0661
	Au	10.3	0.1781
0.5s	Si	80.8	5.2797
	Au	19.2	0.2994
1s	Si	70.7	8.2558
	Au	29.3	0.6565

Les résultats obtenus nous confirment que la quantité du métal déposé sur le film polymère augmente avec l'augmentation du temps, cela justifie les images AFM des différents échantillons analysés.



**Figure III.16** : Spectre XRF des électrodes Au/PPy/Si préparés à différents temps d'électrodéposition.

### III.2.2.3.2 Caractérisation par MEB



**Figure III.17** : Images MEB des films Au/PPy/Si préparés en mode potentiostatique pendant : 0.1, 0.5 et 1 s d'électrodéposition d' Au respectivement.

Afin de mieux comprendre l'influence de la durée d'électrodéposition de l'Or sur la morphologie, nous avons préparé trois échantillons de Au/PPy/Si à des temps d'électrodéposition inférieurs ou égal à une seconde. Les échantillons ainsi préparés ont été caractérisés par MEB et les images obtenues sont présentées dans la figure III.17.

Ces images montrent les deux morphologies bien distinctes l'une de l'autre : une morphologie globulaire conférée au polypyrrole avec des globules de tailles presque identiques et une autre morphologie concernant les particules sphériques d'Or dispersées clairement en surface sur les globules du polypyrrole. On constate également que les surfaces de polypyrrole sont plus occupées pour une durée d'électrodéposition de 1 seconde (Image C). Ceci est bien évident car la quantité de charge consommée est proportionnelle à la quantité de l'Or déposée.

En supposant que les particules d'Or sont des sphères, la taille moyenne des particules est donnée par la formule suivante [3] :

$$r = \left( \frac{3QM}{4\pi nF\rho} \right)^{1/3}$$

Où  $r$  est le rayon de la sphère,  $Q$  est la charge transmise par particule (dérivée en reliant la charge intégrale de la courbe  $i(t)$ ),  $M$  et  $\rho$  sont la masse molaire et la densité de la particule Au,  $339.79 \text{ g mol}^{-1}$  et  $19,30 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivement,  $n (=3)$  est le nombre d'électrons passés pour la décharge d'Au et  $F$  est la constante de Faraday ( $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ). Les tailles des particules moyennes calculées sont données dans le Tableau III.2.

Temps de déposition (s)	Rayon des particules ( $\mu\text{m}$ )
<b>0.1</b>	<b>1.541</b>
<b>0.5</b>	<b>1.918</b>
<b>1</b>	<b>2.083</b>

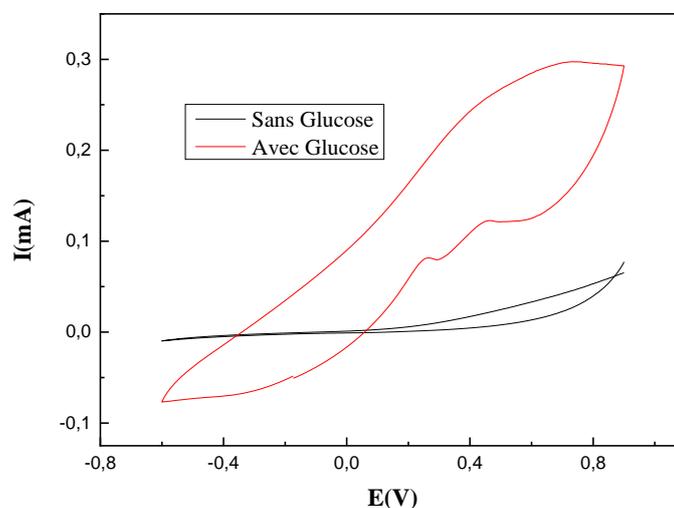
**Tableau III.2** : Résultats de calcul de rayon des trois échantillons préparés à différentes durées de déposition.

### III.3 Application de l'électrode modifiée Au/PPy/Si comme anode pour l'électro-oxydation du Glucose

#### III.3.1 Comportement d'électrode Au/PPy/Si en absence et présence de Glucose

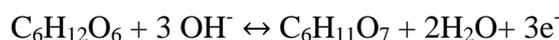
Afin d'étudier le comportement de l'électrode Au/PPy/Si en présence et en absence de glucose, on a procédé à une étude électrochimique par voltammétrie cyclique de cette électrode en milieu alcalin (KOH 0.1 M), à un potentiel variant entre - 0.6 et 1 V/ECS, et une vitesse de balayage de 20 mV/s. Les voltammogrammes enregistrés sont présentés dans la figure III.18.

D'après la figure, on remarque qu'en absence du glucose, la courbe ne montre aucun courant significatif dans tout l'intervalle de potentiel étudié, cela indique que notre électrode est stable en milieu alcalin, et qu'aucune réaction (oxydation, réduction) ne s'est produite.



**Figure III.18** : voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Au/PPy/Si en présence et en absence du glucose. Vitesse de balayage = 20 mV/s.

En présence du glucose, on constate l'apparition d'un pic anodique intense durant le balayage direct au voisinage de 0.6 V/ECS. Ce pic est caractéristique de l'oxydation du glucose sur notre matériau d'électrode selon l'équation suivante :

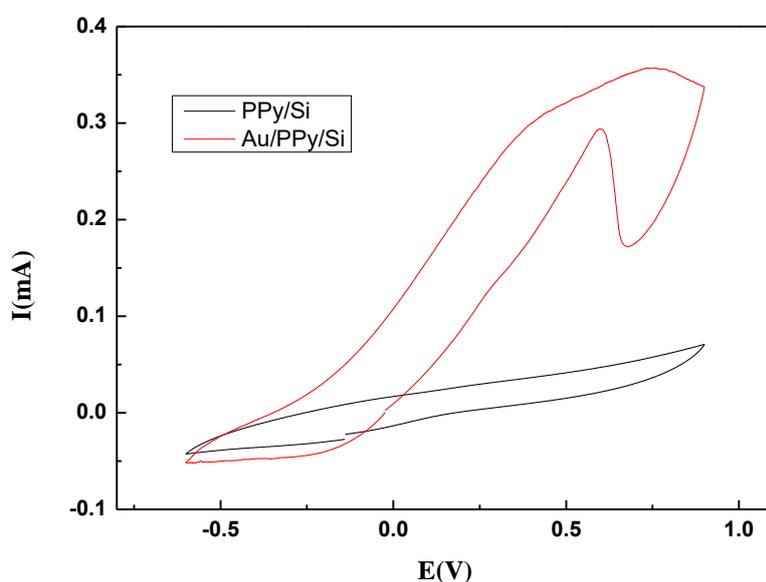


Cette réaction d'oxydation conduit à la formation de l'acide gluconique.

### III.3.2 Oxydation du glucose en présence et en absence d'Au

La figure III.19 montre le comportement de l'électrode en présence et en absence des particules d'Or pour l'oxydation du glucose en milieu alcalin.

Il est clair que l'électrode PPy/Si montre qu'il n'y a aucune réactivité pour la réaction d'oxydation du glucose. En effet, aucun pic d'oxydation significatif ne peut être observé. D'autre part, on voit clairement un large pic anodique sur l'électrode Au/PPy/Si qui est dû à l'oxydation du glucose. Ceci est dû à l'amélioration de la conductivité de l'électrode par la présence des particules d'Au.



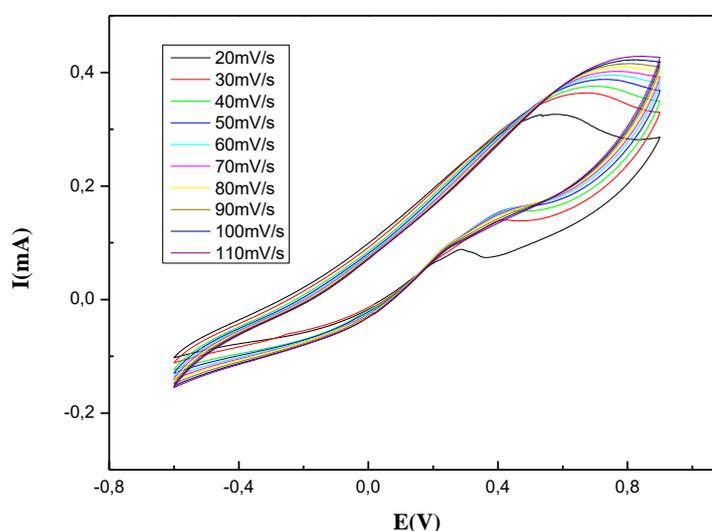
**Figure III.19** : Voltamogrammes cycliques de l'oxydation du glucose enregistrés en absence et en présence d'Au sur PPy, vitesse de balayage 20 mV/s.

On constate également l'apparition d'un second pic anodique lorsque le balayage est inversé. Selon la littérature [3], ce deuxième pic est attribuable à l'oxydation des intermédiaires réactionnels, tels que le CO ou les produits issus d'une oxydation incomplète, produits simultanément lors du balayage direct avec la réaction d'oxydation du glucose.

### III.3.3 Effet de la vitesse de balayage sur Comportement du Glucose

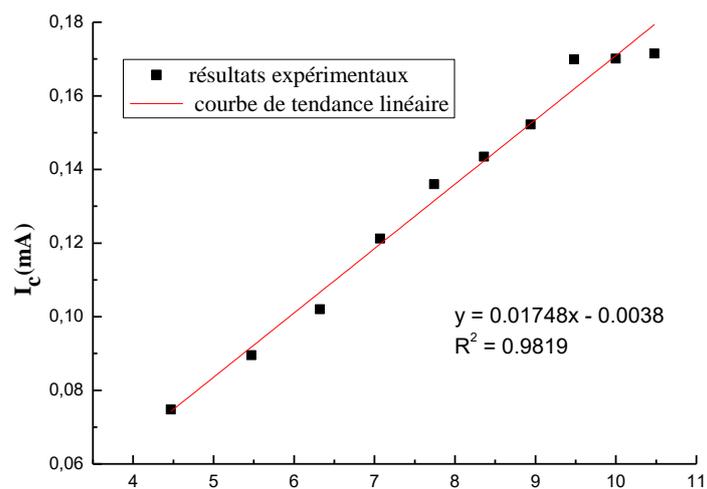
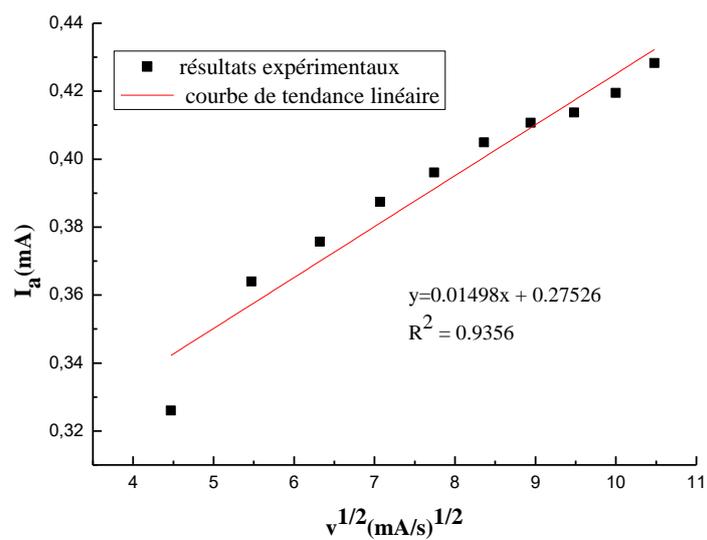
Afin d'étudier le comportement du glucose à différentes vitesses de balayage, on a effectué une série de voltamogrammes d'oxydation du glucose sur l'électrode Au/PPy/Si à plusieurs vitesses à savoir : 20,30,40,50,60,70,80,90,100,110 mV/s.

La figure III.20 montre les résultats obtenus. D'après cette figure, on peut constater que l'intensité du pic d'oxydation du glucose augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Augmente avec un petit déplacement du potentiel d'oxydation vers des valeurs plus positives.



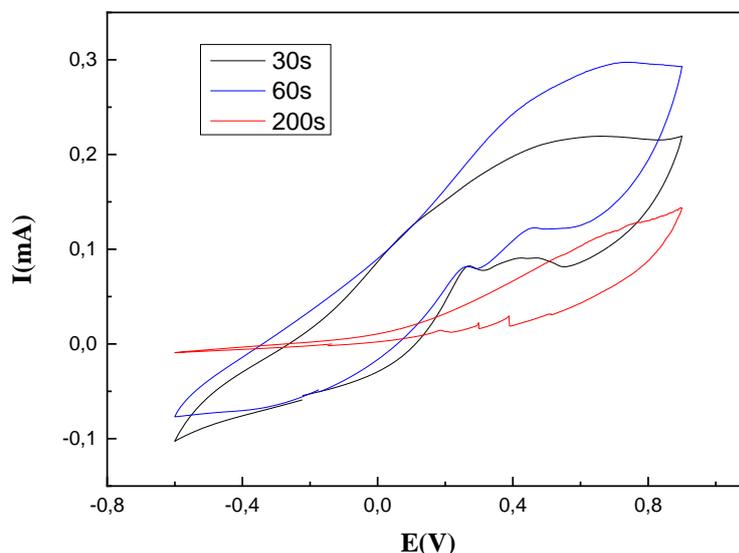
**Figure III.20** : Voltamogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Au/PPy/Si à différentes vitesses de balayage ( $v$ ) dans KOH 0.1M, contenant le glucose.

La figure III.21 montre le tracé du courant de pic d'oxydation du glucose 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 du glucose sur la surface de notre électrode (Au/PPy/Si) est contrôlée par un régime diffusionnel.



**Figure III.21 :** Variation de l'intensité du pic d'oxydation du glucose en fonction de la racine carrée de  $v$ .

### III.3.4 Effet de temps sur l'oxydation du glucose



**Figure III.22** : Voltammogrammes cycliques de l'oxydation du glucose sur l'électrode Au/PPy/Si à différents temps d'électrodéposition d'Or.

L'effet de la durée d'électrodéposition d'Or sur la réactivité de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation du glucose a été étudié et les courbes obtenues sont regroupées sur la figure III.22.

On peut voir sur cette figure qu'une augmentation de la durée d'électrodéposition d'Or sur PPy inférieure à 200 s provoque une augmentation importante du courant anodique, ce qui signifie un bon comportement électrocatalytique de notre électrode vis-à-vis de l'oxydation du glucose. Par ailleurs, l'électrode préparée à 200 s d'électrodéposition a montré un effet inverse et le courant anodique a considérablement diminué. Cela est peut-être dû à la coagulation des particules d'or.

### III.4 Conclusion

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

Le dépôt des films de polypyrrole à la surface de silicium est obtenu par oxydation électrochimique du monomère en milieu organique. Le processus d'électrodéposition et la

caractérisation du matériau d'électrode obtenu ont été examinés par voltampérométrie cyclique, microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie à force atomique (AFM) et fluorescence à rayons X (XRF).

Le matériau proposé montre une bonne réactivité vis-à-vis de l'oxydation du glucose pour les échantillons préparés à une durée d'électrodéposition de l'Or inférieure à 200 secondes.

#### **Références :**

[1] REBATTET, L. « un polymère conducteur électronique, la polyaniline, en séparation gazeuse : optimisation des propriétés de transport par traitement acido-basique alterne », thèse de Doctorat, UNIVERSITE « CLAUDE BERNARD » LYON I, 1994.

[2] Aubert, P-H. Plesse, C. Vidal, F et Chevrot, C. « Les polymères conducteurs électroniques. De la chimie aux dispositifs électroactif », Polymères aux fonctions multiples, l'actualité chimique - octobre-novembre 2017 - n° 422-423.

[3] P. V. Dudin, Patrick R. Unwin and J. V. Macpherson, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 13241–13248.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

## Conclusion Générale

L'objectif de ce travail de master était le développement d'un matériau d'électrode modifiée à base d'un film mince composite Or-polypyrrole électrogénéré sur silicium. Ce matériau composite a été testé comme anode pour l'oxydation du glucose en milieu alcalin en vue d'une future application dans une pile combustible à glucose directe.

Dans un premier temps, nous avons élaboré un matériau d'électrode modifiée par électrodéposition potentiostatique de l'Or sur polypyrrole en deux étapes. La première étape consiste en l'électrosynthèse du polypyrrole par électropolymérisation du monomère, le pyrrole, sur silicium par différentes techniques électrochimiques : potentiodynamique, et galvanostatique. La caractérisation morphologique du film polymérique a montré une structure globulaire du PPy. La deuxième étape est la déposition des microparticules de l'Or sur polypyrrole à potentiel appliqué. Les analyses MEB et AFM ont montré une dispersion homogène des microparticules d'Or sur la surface de polypyrrole. L'analyse par FRX du film composite a révélé que la quantité de particules d'Or déposée est influée par le temps d'électrodéposition.

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons examiné la réactivité électrochimique de l'électrode Au/PPy/Si vis-à-vis de l'oxydation du glucose. Les résultats obtenus ont montré que l'électrode proposée peut être considérée comme anode pour l'oxydation du glucose. En effet, la présence des particules métallique d'Or à la surface de l'électrode, améliore beaucoup plus sa réactivité.

Les résultats obtenus au cours de notre travail, fait partie des futures recherches dans le domaine des énergies renouvelables à savoir les piles à combustibles à glucose directe.

## 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<sup>ère</sup> consiste à la déposition du film de polypyrrole sur silicium par électropolymérisation du pyrrole en milieu organique, et la 2<sup>ème</sup> concerne la dispersion des particules d'or dans le film polymérique par réduction électrochimique directe des ions  $AuCl_4^-$  en milieu aqueux. Les dépôts synthétisés sont caractérisés par AFM, MEB et FRX. La réactivité électrochimique de l'électrode élaborée, notée Au/PPy/Si, a été examinée par voltammétrie cyclique vis-à-vis de l'oxydation du glucose.

**Mots clés :** Electrode modifiée, polypyrrole, or, piles, glucose.

## Abstract

The objective of this work is the development and characterization of an electrode material by deposition of composite films based on a conductive polymer, polypyrrole, containing metal particles, gold, dispersed on its surface.

For the elaboration of our materials, we adopted an electrochemical process in two separate steps: The 1<sup>st</sup> concerns deposition of the polypyrrole film on silicon by electropolymerization of the pyrrole in organic medium, and the 2<sup>nd</sup> is the dispersion of the gold particles in the polymer by direct electrochemical reduction of  $AuCl_4^-$  ions in aqueous medium. The synthesized deposits are characterized by AFM, SEM and XFR methods. The cyclic voltammetry is used to examine the electrochemical reactivity of the elaborate electrode noted Pd/PPy/Si with respect to the glucose oxidation.

**Key words:** Modified electrode, polypyrrole, gold, batteries, glucose.

## ملخص

الهدف من اطروحتنا هو تطوير وتوصيف قطب كهربائي معدل عن طريق ترسيب اغشية مركبة على أساس بوليمير موصل متعدد البيرولات على سطح صفيحة السليسيوم الشبه موصلة مع تشتيت الجسيمات المعدنية للذهب على سطحه.

عملنا مر بمرحلتين اساسيتين الأولى تتمثل بترسيب لفيلم بوليبيروول على السليسيوم عن طريق التركيب الكهربائي للمونومير البيرولي في الوسط العضوي والثانية تتمثل في تشتيت الجسيمات المعدنية للذهب على سطح بوليمير عن طريق الاختزال الكهربائي للأيونات  $AuCl_4^-$  في الوسط المائي. تم فحص المواد المصنعة عن طريق تقنيات

AFM, MEB, XRF

لمعرفة التفاعل الكهروكيميائي لقطبنا الكهربائي المعدل قمنا بقياس الفولتامان الدورية مقابل اكسدة الجلوكوز.

**الكلمات الرئيسية :** قطب كهربائي معدل. بوليبيروول. الذهب. جلوكوز