

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Université A.MIRA-BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Projet de Fin d'études

Présenté par

AMRANE Mouna & AMGHAR Thafsouth

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

*Élaboration d'un film composite PPy-ZnO déposé sur
un alliage de titane (TA6V) et application à la détection
du peroxyde d'hydrogène*

Soutenu le : 17/10/2021

Devant le jury composé de :

M ^{me} AITOUT Razika	professeur	Univ. Bejaia	Présidente
M ^{me} ALIOUANE Nabila	professeur	Univ. Bejaia	Examinatrice
M ^{me} OUKIL Dehbia	professeur	Univ. Bejaia	Rapporteuse

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

En préambule à ce mémoire nous remercions ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'études.

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce travail ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Nous tenons à remercier sincèrement Madame OUKIL.D qui, en tant que promotrice de ce travail, s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle nous a consacré et sans qui ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Nous remercions également le président du jury, ainsi que tous les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail.

On n'oublie pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes

Dédicaces

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que : Je dédie ce travail à :

A Ma tendre Mère Nedjima : Tu représentes pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

A Mon très cher Père Belkacem : Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail et le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

A ma grande Mère : Mebareka.

A mes chers frères : Farid, Faouzi, Abderrahmane.

A mes chères sœurs : Nabila, Samiha, Fatiha.

A ma belle sœur : Loubna.

A tous mes neveux et mes nièces.

A mes très chers amis : Safia, Mouna, Ouaffa, Rayane, Sara, Meriem, Zaki, Habibou, Fariza, Sonia, Lila, Walid, Karim et Massi.

A toute la famille AMRANE.

A madame OUKIL Dehbia : Cette humble dédicace ne saurait exprimer mon grand respect et ma profond estime, que dieu vous procure bonne santé et long vie.

A ma Binôme : Tafsouth.

A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études.

A tous ceux qui me sens chers et que je n'ai pas cité

Amrane Mouna

Dédicaces

Pour chaque évènement dans ma vie, je ne manquerai pas d'avoir une pensée à toutes les personnes qui m'ont donné le courage et l'enthousiasme.

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents : Abdelhakim et Karima.

Aucun mot, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, ma considération et l'amour éternel pour les sacrifices que vous avez déployés pour mon instruction et mon bien être dans les meilleures conditions. Je souhaitais seulement que Dieu vous garde et vous bénisse de bonne santé et de longue vie.

A mes adorables frères : Mehdi, Lounas, Abdlatif et Amazigh.

A toute ma famille AMGHAR que j'aime beaucoup.

A toutes mes amis (es) : Kahina, Lydia, Siham, Sonia, Fariza et Racim.

A ma promotrice madame D. Ouqil.

A ma binôme Mouna et toute sa famille.

À toutes les personnes qui ont affecté ma vie par un geste ou une parole. A toute personne qui m'a accordé aide ou conseil. Enfin pour Tous les gens qui m'estiment espérant bien que je n'ai oublié personne.

Amghar Thafsouth

Sommaire

Introduction générale

Références bibliographiques

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1	Capteurs électrochimiques	1
I.1.1	Définition et principe de fonctionnement	1
I.1.2	Classification des capteurs électrochimiques.....	2
I.1.2.1	Les capteurs potentiométriques	2
I.1.2.2	Les capteurs conductimétries.....	3
I.1.2.3	Les capteurs ampérométriques	3
I.1.2.4	Les capteurs impédimétriques	4
I.1.3	Les caractéristiques d'un capteur	4
I.2	Le peroxyde de l'hydrogène	6
I.2.1	Généralité sur le peroxyde d'hydrogène.....	6
I.2.2	Fabrication du peroxyde de l'hydrogène (méthode actuelle)	7
I.2.3	Propriétés physiques et chimiques	9
I.2.3.1	Structure	9
I.2.3.2	Propriétés physiques	9
I.2.3.3	Propriétés chimiques	11
I.2.4	Utilisations de peroxyde d'hydrogène.....	12
I.2.5	Réactivité chimique	13
I.2.6	Détection de peroxyde de l'hydrogène.....	14
I.3	Polymères conducteurs (PC)	15
I.3.1	Généralités	15
I.3.2	Polypyrrole.....	16
I.3.3	Historique.....	16
I.3.3.1	Structure chimique du polypyrrole.....	17

I.3.3.2 Méthodes de synthèse du polypyrrole	18
I.3.3.3 Mécanisme de polymérisation de pyrrole.....	18
I.3.3.4 Applications du polypyrrole	19
I.4 Les catalyseurs métalliques.....	20
I.4.1 Types des catalyseurs.....	20
I.4.1.1 Les catalyseurs Homogènes :	20
I.4.1.2 Les catalyseurs Hétérogène :	20
I.4.2 Oxyde de zinc	21
I.4.2.1 Généralité	21
I.4.2.2 Propriété d'oxyde de zinc.....	22
I.4.2.3 Principaux avantages de ZnO	24
I.4.3 Les principales méthodes de préparation des catalyseurs	25
I.4.3.1 Méthode de co-précipitation	25
I.4.3.2 Méthode d'échange ionique	25
I.4.3.3 Méthode sol-gel	26
I.4.3.4 Méthode de la microémulsion	26
I.4.3.5 Méthode d'Imprégnation	27
I.4.4 Les matériaux composites à base de polymère-particules métallique	29
I.4.4.1 Composite PPy-ZnO.....	30

Références bibliographiques

Chapitre II : Conditions expérimentales et techniques d'études et de caractérisations

II.1 Conditions expérimentales	31
II.1.1 Cellule électrochimique	31
II.1.2 Dispositifs électrochimiques.....	33
II.1.3 Produits chimiques et réactifs utilisés	33
II.1.4 Solutions électrolytiques et mode opératoire.....	34
II.1.4.1 Préparation des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)	34
II.1.4.2 Préparation des électrodes PPy/TA6V et PPy-ZnO/TA6V	36

II.2	Techniques de caractérisation électrochimique	37
II.2.1	Voltammétrie cyclique (VC)	37
II.2.2	Chronoampérométrie	38
II.2.3	Chronopotentiométrie	39
II.2.4	Mesures d'impédances électrochimiques	39
II.3	Techniques de caractérisation physico-chimique	41
II.3.1	La spectroscopie infrarouge (IR)	41
II.3.2	Diffraction de rayon X (DRX).....	42
II.3.3	L'angle de contact	43
II.3.4	Microscope optique (MO)	45

Références bibliographiques

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1	Électrodéposition de PPy sur l'électrode TA6V	46
III.1.1	Comportement de TA6V nu dans différents milieux	46
III.1.2	Influence des paramètres de synthèse sur l'adhérence des films PPy@TA6V	47
III.1.2.1	Effet du milieu de synthèse.....	47
III.1.2.2	Effet de la vitesse de balayage	49
III.1.2.3	Effet du nombre de cycles.....	51
III.2	Électrodéposition de PPy sur l'électrode TA6V traité thermiquement	52
III.2.1	Traitement thermique du substrat TA6V	52
III.2.2	Synthèse de PPy sur l'électrode TA6V _{traité}	54
III.2.3	Comportement de l'électrode PPy@TA6V _{traité} vis-à-vis de la réduction du peroxyde d'hydrogène	55
III.3	Électrodéposition du composite PPy-ZnO sur l'électrode TA6V _{traité}	56
III.3.1	Réponse électrocatalytique de l'électrode composite PPy-ZnO@TA6V _{traité}	57
III.3.2	L'effet des paramètres de synthèse de PPy-ZnO@TA6V _{traité}	58
III.3.2.1	Effet du mode de dépôt	58

III.3.2.2 Effet du courant imposé	60
III.3.2.3 Effet du temps de dépôt	61
III.3.2.4 Effet de la quantité de ZnO	61
III.3.2.5 Effet de vitesse de balayage	62
III.4 La caractérisation électrochimique	63
III.5 La caractérisation physico-chimique.....	66
III.5.1 Caractérisation par spectroscopie IR.....	66
III.5.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	66
III.6 L'application électrocatalytique	68
III.6.1 Détection électrocatalytique du peroxyde d'hydrogène	68

Références bibliographiques

Conclusion générale

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I-1 : Schéma d'un capteur électrochimique.	1
Figure I-2 : Détection électrochimique.	2
Figure I-3 : Courbe d'étalonnage du capteur.	5
Figure I-4 : Réaction de fabrication du peroxyde d'hydrogène.	7
Figure I-5 : Schéma de principe pour la fabrication de H ₂ O ₂ par le procédé anthraquinone.	8
Figure I-6 : Les principaux polymères conducteurs et leur conductivité électrique.	16
Figure I-7 : Structure chimique du polypyrrole.	17
Figure I-8 : Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid.	17
Figure I-9 : Mécanisme de polymérisation de pyrrole.	19
Figure I-10 : Poudre d'oxyde de zinc.	21
Figure I-11 : Différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc.	22
Figure I-12 : Structure cristalline du ZnO (La structure Würtzite).	22
Figure I-13 : Diagramme de potentiel - pH.	24
Figure I-14 : Mode de préparation par microémulsion : (a) mélange de deux microémulsions ; (b) ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion.	27
Figure I-15 : Procédé d'imprégnation capillaire à l'échelle du laboratoire.	28

Chapitre II : Conditions expérimentales et techniques d'études et de caractérisations

Figure II-1 : La cellule électrochimique à trois électrodes.	31
Figure II-2 : Électrode de TA6V recouverte de PPy.	32

Figure II-3 : Représentation de l'appareillage électronique utilisé.	33
Figure II-4 : Organigramme(a) et montage(b) de synthèse des nanoparticules ZnO.....	35
Figure II-5 : Montage utilisé pour le traitement thermique de la surface de TA6V synthèse des nanoparticules ZnO.	36
Figure II-6 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques.	37
Figure II-7 : Allure générale d'une courbe courant-temps.	38
Figure II-8 : La réponse d'une excitation par une tension sinusoïdale.	39
Figure II-9 : (A) Représentation du diagramme de Nyquist, B) Circuit électrique équivalent de Randles.	40
Figure II-10 : Schéma de principe d'une mesure en mode transmission avec un substrat.	41
Figure II-11 : Principe de la loi de Wulff-Bragg.....	42
Figure II-12 : Photographie d'un diffractomètre de type "PanalyticalEmpyrean".....	43
Figure II.13 : Angle de mouillage d'un liquide sur une surface solide et l'équilibre des forces à l'interface air/liquide/solide.	44
Figure II-14 : Photographie du goniomètre Krüss et schéma de principe de la mesure d'angle de contact.....	44
Figure II-15 : Photographie d'un microscope optique de type "Zwick ZHV10".....	45

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III-1 : Comportement électrochimique de l'électrode TA6V nu dans différents milieux électrolytiques. $v=20$ mV/s ; $n= 1$ cycle dans les solutions (a)H ₂ SO ₄ (0,1M) ;(b) HCl (0,1M) ; (c) LiClO ₄ (0,1M) ;(d) C ₂ H ₂ O ₄ (0,1M).....	47
Figure III-2 : Voltampérogrammes cycliques relatifs à une électrode de TA6V nu dans une solution de (a) H ₂ SO ₄ (0,1M), (b) HCl (0,1M), (c) AOX (0,1M), (d) LiClO ₄ (0,1M) contenant du pyrrole 0,1M, enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre - 300 et 1200mV/ECS à 20 mV/s et $n=10$ cycles.	48

Figure III-3 : Photographie numérique du film PPy@TA6V synthétisé dans LiClO ₄	48
Figure III-4 : Photographies numériques des films PPy@TA6V nu soumis aux ultrasons à f = 35 KHz, P= 40% pendant 5 minutes ; (a) dans H ₂ SO ₄ , (b) dans HCl, (c) dans AOX.....	49
Figure III-5 : Voltampérogrammes cycliques de déposition de PPy dans une solution de AOX (0,1M), contenant du pyrrole 0,1M, à :(a) v= 10 mV/s, (b) v= 20 mV/s, (c) v= 50 mV/s, pendant 20 cycles.	50
Figure III-6 : Photographies numériques des films PPy@TA6V nu soumis aux ultrasons à f = 35 KH, P= 40% pendant 5 minutes ; (a) v= 10 mV/s, (b) v= 20 mV/s, (c) v= 50 mV/s.....	50
Figure III-7 : Voltampérogrammes cycliques de déposition de PPy dans une solution d'AOX (0,1M), contenant du pyrrole 0,1M, à v= 20 mV/s, pendant : (a) n=10 cycles, (b) n=20 cycles, (c) n=50 cycles, (d) n=100 cycles.	51
Figure III-8 : Photographies numériques des films PPy@TA6V nu soumis à ultrasons avec f = 35 KH, P= 40% pendant 5 minutes ; (a) n = 10 cycles, (b) n= 20 cycles, (c) n = 50 cycles et (d) n=100 cycles.....	52
Figure III-9 : Photographies numériques de l'électrode TA6V traite à : (a)température ambiante et (b) à 50°C.....	53
FigureIII-10 : Photographies de microscope optique de : (a) TA6Vnu, (non traité) et (b) TA6V traité à 50°C.....	53
Figure III-11 : Images numériques d'une goutte d'eau déposée sur le TA6V nu et TA6V traité à 50°C.....	54
FigureIII-12: Voltampérogrammes cycliques de déposition de PPy dans une solution de AOX (0,1M), contenant du pyrrole 0,1M, à v= 20 mV/s, obtenus sur une électrode de TA6V traité à (a) T _{amb} , et (b) 50°C.....	54
Figure III-13 : Photographies numériques des films déposés sur (a) TA6V _{traité} à T _{amb} , (b) TA6V _{traite} à 50°C.	55
Figure III-14 : Voltampérogrammes de réduction de H ₂ O ₂ sur PPy@TA6V _{traité} dans le milieu tampon PBS (0,1M et pH=7) en absence et en présence de H ₂ O ₂ (6 mM) ; v=10 mV/s.....	56

Figure III-15 : Voltampérogrammes cycliques de déposition de PPy-ZnO dans une solution de AOX (0,1M), contenant du pyrrole 0,1M, obtenus sur une électrode de TA6V traité à 50°C, à $v= 20 \text{ mV/s}$, et $n=10$ cycles.....	57
Figure III-16 : Voltampérogrammes de réduction de H_2O_2 (6mM) sur différentes électrodes : (a) PPy-ZnO@TA6V _{traité} en absence de H_2O_2 , (b) TA6V _{traité} , (c) PPy@ TA6V _{traité} , (d) PPy-ZnO@TA6V _{traité} , (e) TA6V nu, $v=10\text{mV/s}$, $n=1$ cycles.	58
Figure I-17 : (a) Courbe courant-temps d'électrodéposition du composite PPy-ZnO@TA6V _{traite} à $E= 700 \text{ mV}$; avec $t = 5\text{min}$. (b) Courbe potentiel-temps d'électrodéposition du composite PPy-ZnO@TA6V _{traite} à $i= 2 \text{ mA/cm}^2$; $t = 5\text{min}$. AOX (0,1M), PPy (0,1M), ZnO (30mg), SDS (10^{-6}M).....	59
Figure I-18 : Voltampérogrammes de réduction de H_2O_2 (6mM) dans le tampon phosphate (0,1M et $\text{pH}=7$), sur une électrode de PPy-ZnO@TA6V _{traite} ; $v=10 \text{ mV/s}$, synthétisé par (a) mode potentiostatique ($E=700 \text{ mV}$, $t= 5 \text{ min}$), (b) mode galvanostatique ($i =2 \text{ mA}$, $t=5 \text{ min}$).....	60
Figure III-19 : Voltampérogrammes de réduction de H_2O_2 (6mM) dans le tampon phosphate (0,1M et $\text{pH}=7$), sur une électrode de PPy-ZnO@TA6V _{traite} ; $v=10\text{mV/s}$, synthétisé par mode galvanostatique à différents courants imposés.	60
Figure III-20 : Voltampérogrammes de réduction de H_2O_2 (6mM) dans le tampon phosphate (0,1M et $\text{pH}=7$), sur le film PPy-ZnO@TA6V _{traité} ; $v=10 \text{ mV/s}$, synthétisé dans AOX (0,1M), PPy (0,1M), $m_{\text{ZnO}}=30\text{mg}$, $i= 2\text{mA}$ pendant : (a) $t= 2 \text{ min}$; (b) $t=10 \text{ min}$; (c) $t=5 \text{ min}$	61
Figure III-21 : Voltampérogrammes de réduction de H_2O_2 (6mM) dans le tampon PBS (0,1M et $\text{pH}=7$), sur une électrode de PPy-ZnO@TA6V _{traite} ; $v=10 \text{ mV/s}$, synthétisé par mode galvanostatique AOX (0,1M), PPy (0,1M), $i= 2\text{mA}$, $t= 5 \text{ min}$; a différents masses de ZnO..	62
Figure III-22 : (a) Voltampérogrammes de réduction de H_2O_2 (6mM) dans tampon phosphate (0,1M ; $\text{pH}=7$) à différentes vitesses de balayage sur l'électrode PPy-ZnO@TA6V _{traite} . (b) Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de réduction de H_2O_2	63
Figure III-23 : Caractérisation électrochimique de l'électrode PPy-ZnO-TA6V _{traité} dans la solution $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1mM) et KCl (0,1M) ; par VC ($v=20 \text{ mV/s}$) de -400 mV/s à 600 mV/s	64

Figure III-24 : Tracés de spectroscopie d'impédance électrochimique (10mHz à 100 KHz de l'électrode (a) PPy@TA6V _{traité} , (b) PPy-ZnO@TA6V _{traité} , (c) TA6V _{traité} , (d) TA6V nu dans la solution K ₃ Fe(CN ₆) (1mM) et KCl (0,1M).	65
Figure III-25 : Spectre FTIR de l'électrode composite PPy-ZnO-TA6V _{traité}	66
Figure III-26 : Spectres DRX du substrat TA6V et des différents films déposés PPy@TA6V _{traité} et PPy-ZnO@TA6V _{traité}	67
Figure III-27 : (a) Voltampérogrammes de réduction de H ₂ O ₂ à différentes concentrations dans PBS (0,1M ; pH=7) sur l'électrode PPy-ZnO@TA6V _{traité} ; (b) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration du peroxyde d'hydrogène.	68
Figure I-28 : (a) Tracés de spectroscopie d'impédance électrochimique (10mHz à 100 KHz) de PPy-ZnO@TA6V _{traité} dans une solution de PBS (0,1M ; pH= 7) à différents concentration de H ₂ O ₂ ; (b) tracé de $\frac{0,025}{R_{tc}}$ en fonction de la concentration de H ₂ O ₂	69

Liste des Tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I-1 : Descriptif des propriétés physiques du Peroxyde d'Hydrogène.....	9
Tableau I-2 : Propriétés physiques de H ₂ O ₂ en fonction de sa concentration.....	10

Chapitre II : Conditions expérimentales et techniques d'études et de caractérisations

Tableau II-1 : Caractéristiques générales des produits utilisés.	33
---	----

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III-1 : Angle de contact relatif au substrat TA6V traité et non traité.	54
Tableau III-2 : Paramètres d'impédance des différentes électrodes étudiées dans le milieu Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} et KCl.....	65
Tableau III-3 : Estimation de la taille des particules ZnO.	67
Tableau III-4 : Paramètres d'impédance de l'électrode PPy-ZnO@ TA6V _{traité} à différentes concentrations en H ₂ O ₂	70

Liste d'abréviations

ABS : Acide Amino-benzène sulfonique

ADN : Acide désoxyribonucléique

Ag₂O : Oxyde d'argent

Al₂ : Dialuminium

Al₂O₃ : Alumine

AOX : Acide oxalique

Au : L'or

Bi : Bismuth

C₂H₂O₄ : Acide oxalique

C_{ai} : Capacité doubles couches

CE : Contre électrode

CeO₂ : Oxyde de cérium (IV)

Cl⁻ : Ion de chlorure

Cl₂ : Dichlore

CNTs : Nanotubes de carbone

Co : Cobalt

Cr : Chrome

Cu : Cuivre

CuCl₂ : Chlorure de cuivre (II)

CuO : Oxyde de cuivre

CV : Cyclovoltammogramme

DRX : Diffraction des rayons X

E : Potentiel

ECS : Électrode de référence au calomel saturée

EDX : Analyse par dispersion d'énergie de rayon X

ENH : Électrode normale à hydrogène

ER : Électrode de référence

ET : Électrode de travail

Fe (CN)₆ : Ferricyanure

FeCl₃ : Chlorure de fer (III)

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

H₂SO₄ : L'acide sulfurique
HCl : Chlorure d'hydrogène
Hg : Mercure
Hg₂Cl₂ : Chlorure de mercure
I : Courant
IR : La spectroscopie infrarouge
IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée
KCl : Chlorure de potassium
LD : La limite de détection
Li ClO₄ : Perchlorate de lithium
LQ : La limite de quantification
Mn : Manganèse
MnO₂ : Dioxyde de manganèse
n : Nombre de cycles
NaCl : Chlorure de sodium
NaOH : Sodium hydroxyde
NH₄ : Ammonium
NiO : Oxyde de nickel
NPs : Nanoparticules
OH : Hydroxyle
OX : Oxydation
PBS : Tampon phosphate
PC : Polymères conducteur
Pd : Palladium
pH : Le potentiel hydrogène
PPy : Polypyrrole
Pt : Platine
Pyr : Pyrole
Q (CPE) : Élément de phase constante de capacité de double couche
Red : Réduction
R_f : Résistance de film
Rh : Rhodium
R_s : Résistance de la solution
R_{tc} : Résistance de transfert de charge

Ru : Ruthénium

S : La sensibilité

S₃O₈ : Trisulfure octoxtide

SDS : Dodécylsulfate de sodium

SERS : Surface-enhanced Raman spectroscopy

TA6V, Ti6Al4V : Alliage de titane

Ti O₂ : Oxyde de titane

Ti : Titane

UV- visible : Spectroscopie ultraviolet –visible

v : Vitesse de balayage

VC : Voltammétrie cyclique

X : Un anion organique ou inorganique

Z : Impédance

Zn (NO₃).6H₂O : Nitrate de zinc hydraté

Zn : Zinc

Zn₂SiO₄ : Silicate de Zinc

ZnAl₂O₄ : Aluminate de Zinc

ZnFe₂O₄ : Ferrite de Zinc

ZnO : Oxyde de zinc

ZnS : Sulfure de zinc

ZrO₂ : Dioxyde de zirconium

Introduction générale

L'essor des nanotechnologies a généré divers marchés qui ont permis le développement de stratégies innovantes pour construire de nouveaux matériaux avec des propriétés particulièrement intéressantes. Les nanomatériaux ou nanocomposites à base de polymères conducteurs, de nanomatériaux de carbone, de nanoparticules métalliques sont largement étudiés dans la littérature vu leurs applications possibles dans différents domaines comme l'aéronautique, la médecine, l'automobile, l'énergie solaire ou encore comme capteurs électrochimiques.

Les matériaux composites à base des oxydes métalliques et de films de polymères conducteurs présentent un intérêt important dans divers domaines tels que le stockage de l'énergie, l'électronique et les cellules photovoltaïques, la protection contre la corrosion [1], l'électrocatalyse [2], les capteurs et biocapteurs [3]. Concernant les espèces électrocatalytiques incorporées dans la matrice du polymère les plus utilisés sont les oxydes métalliques (l'oxyde de zinc dans notre travail) pour l'élaboration des électrodes composites qui ont suscité un intérêt croissant dernièrement.

Ces dernières années, les polymères conducteurs intrinsèques à double liaison conjuguée ont attiré beaucoup d'attention en tant que matériaux avancés. Parmi ces polymères conducteurs, le polypyrrole (PPy) est particulièrement prometteur pour les applications commerciales en raison de sa bonne stabilité environnementale, de sa synthèse facile et de sa conductivité supérieure à celle de nombreux autres polymères conducteurs [4]. Le PPy peut souvent être utilisé comme biocapteurs [5, 6], capteurs de gaz [7, 8].

L'oxyde de zinc (ZnO) suscite pour sa part un fort intérêt depuis ces dernières années. Ses propriétés optiques, électroniques, magnétiques, piézoélectriques, mécaniques, chimiques, biologiques (non toxique), justifient cet intérêt, tant du point de vue fondamental que dans le domaine appliqué.

Dans le cas de matériaux comme le titane ou les alliages de titane, l'adhérence du revêtement de polypyrrole à ces substrats devient une considération très importante. Bien qu'il existe un certain nombre de rapports dans la littérature [9, 10, 11] sur l'électrosynthèse du polypyrrole, du polythiophène et de la polyaniline au titane, l'oxydation du titane se produit aux potentiels nécessaires pour oxyder les monomères et déposer électrochimiquement le polymère conducteur. Cela affecte à son tour les réactions d'électropolymérisation et la génération de polymères conducteurs adhérents à l'interface du titane.

Le peroxyde d'hydrogène est identifié comme un biomarqueur du cancer en raison de sa libération continue par les cellules cancéreuses par rapport aux cellules normales. Ainsi, le développement de nouvelles méthodes de détection très sensibles pour H_2O_2 est d'une grande importance dans le processus de conception et d'innovation des stratégies diagnostiques et thérapeutiques [12].

Le présent travail consiste en l'élaboration d'un matériau composite PPy-ZnO déposé sur un alliage de titane (TA6V) et son application dans la détection électrochimique du peroxyde d'hydrogène.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le sujet où on a présenté des rappels sur les capteurs électrochimiques leur classification et leur caractéristiques, des généralités sur le peroxyde d'hydrogène et sa détection, les polymères conducteurs, plus particulièrement le polypyrrole, ses propriétés et les méthodes de sa synthèse, et des rappels sur les catalyseurs métalliques, en particulier le ZnO, ses méthodes de préparation, ses propriétés, etc....
- Le deuxième chapitre décrit d'une part, le dispositif expérimental utilisé pour l'électrodéposition de PPy, la préparation de l'électrode de travail, le traitement thermique, la préparation du catalyseur métallique ZnO et la préparation des solutions électrolytiques. D'autre part, on a présenté le principe des méthodes de caractérisation électrochimique et physico-chimique utilisé dans ce travail pour caractériser les différents films obtenus.
- L'analyse des résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans le troisième chapitre.
- Enfin on a terminé par une conclusion générale et des perspectives.

Références bibliographiques

- [1] **R. Babaei-Sati, J. BasiriParsa, M. Vakili-Azghandi**, « Electrodeposition of polypyrrole/ metaloxidenanocomposites for corrosionprotection of mildsteel—A comparative study ». *Synthetic Metals* (2019).
- [2] **A. Hamam, D. Oukil, A. Dib, H. Hammache, L. Makhloufi, and B. Saidani**, « polypyrrole coated cellulosic substrate modified by copper oxide as electrode for nitrate electroreduction ». *Surface Review and Letters* (2015).
- [3] **T. Xu, W. Jin, Z. Wang, H. Cheng, X. Huang, X. Guo, Y. Yi, Y. Wu, F. Wang, Y. Wen, H. Yang**, « ElectrospunCuO-Nanoparticles-ModifiedPolycaprolactone @Polypyrrole Fibers: An Application to Sensing Glucose in Saliva ». *Nanomaterials* (2018).
- [4] **M. A. Chougule, G. D. Khuspe, Shashwati Sen, V. B. Patil**, « Polypyrrole–ZnO nanohybrids: effect of CSA doping on structure, morphology and optoelectronic properties ». *Applied Nanoscience* (2013).
- [5] **J. C. Vidal, E. Garcia, J. R. Castillo**, « In situ preparation of a cholesterol biosensor: entrapment of cholesterol oxidase in an over oxidized polypyrrole film electrodeposited in a flow system: determination of total cholesterol in serum ». *Analytica Chimica Acta* (1999).
- [6] **T. E. Campbell, A. J. Hodgson, G. G. Wallace**, « Incorporation of erythrocytes into polypyrrole to form the basis of a biosensor to screen for rhesus (d) blood groups and rhesus (d) antibodies ». *Electroanalysis* (1999).
- [7] **D. Kincal, A. Kamer, A. D. Child, J. R. Reynold**, « Conductivity switching in polypyrrole-coated textile fabrics as gas sensors ». *Synthetic Metals* (1998).
- [8] **N. T. Kemp, G. U. Flanagan, A. B. Kaiser, H. J. Trodahl, B. Chapman, A. C. Partridge, R. G. Buckley**, « Temperature-dependent conductivity of conducting polymers exposed to gases ». *Synthetic Metals* (1999).
- [9] **S. Mokrane, L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani**, « Electropolymerization of polypyrrole, modified with germanium, on a passivated titanium electrode in aqueous nitrate solution: new results on catalytic reduction of protons and dissolved oxygen». *Journal of Solid State Electrochemistry* (2001)
- [10] **S. T. Earley, D. P. Dowling, J. P. Lowry, C. B. Breslin**, « Formation of adherent polypyrrole coatings on Ti and Ti–6Al–4V alloy ». *Synthetic Metals* (2005).

[11] **M. Sandomierski, T. Buchwald, B. Strzemiecka, A. Voelkel**, « Modification of Ti6Al4V surface by diazonium compounds ». *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2018).

[12] **C. Del Real** Sensitivity through Electrochemistry and Colorimetric Assays assisted by Plasmonic Materials ». *Mémoire Master, University McGill* (2021).

Chapitre I
Synthèse
bibliographique

I. Synthèse bibliographique

I.1 Capteurs électrochimiques

I.1.1 Définition et principe de fonctionnement

Un capteur est un dispositif électronique capable de convertir une grandeur physique, chimique ou biologique appelée le mesurande, en un signal physiquement mesurable souvent une tension ou un courant [1]. Le principe de fonctionnement d'un capteur est basé sur le couplage direct de deux composantes essentielles incluent une couche de reconnaissance (polymères, CNTs, enzyme...) et d'une composante physique qui constitue ce qu'on appelle le transducteur (quartz, électrodes, ...). La couche de reconnaissance interagit avec l'analyte cible et les transformations résultantes de cette interaction sont traduites par l'élément de transduction en signaux exploitables avant d'être transmis à un système informatique pour subir un traitement algorithmique adéquat. Dans le cas d'un capteur électrochimique le signal produit (courbe potentiel-courant) est proportionnel à la concentration de l'analyte [2]. La Figure I-1 présente le principe de fonctionnement et les principales composantes d'un capteur électrochimique. L'élément clé du capteur électrochimique est le récepteur, l'électrode, matériau conducteur, fonctionnalisé ou non, qui a pour fonction de venir assurer l'interface entre l'analyte (le polluant) et le reste du capteur, constitué du transducteur et du système assurant le traitement du signal [3].

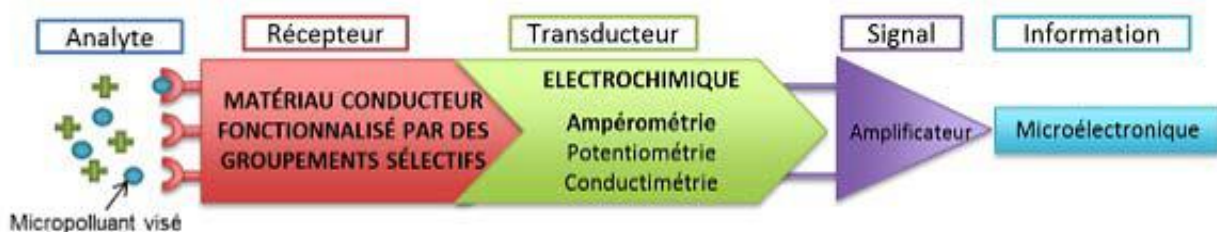


Figure I-1 : Schéma d'un capteur électrochimique.

Les équilibres électrochimiques réalisés à des interfaces électrode | électrolyte sont mis à profit pour la réalisation de capteurs permettant la mesure de la concentration d'une espèce en solution. Ces capteurs comprennent une électrode sélective d'une espèce et une électrode de référence de potentiel mesuré aux bornes du capteur, proportionnel à l'activité de l'espèce concernée, suit une relation analogue, dans sa forme, à celle de Nernst [4].

I.1.2 Classification des capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont classés selon leur mode de transduction (Potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique) comme dans la (Figure I-2), qui a pour rôle de traduire un signal physique en un signal électrique.

Les capteurs potentiométriques et ampérométriques sont les plus répandus mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétriques. Toutefois, depuis les années 1980, les capteurs conductimétriques commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration [5].

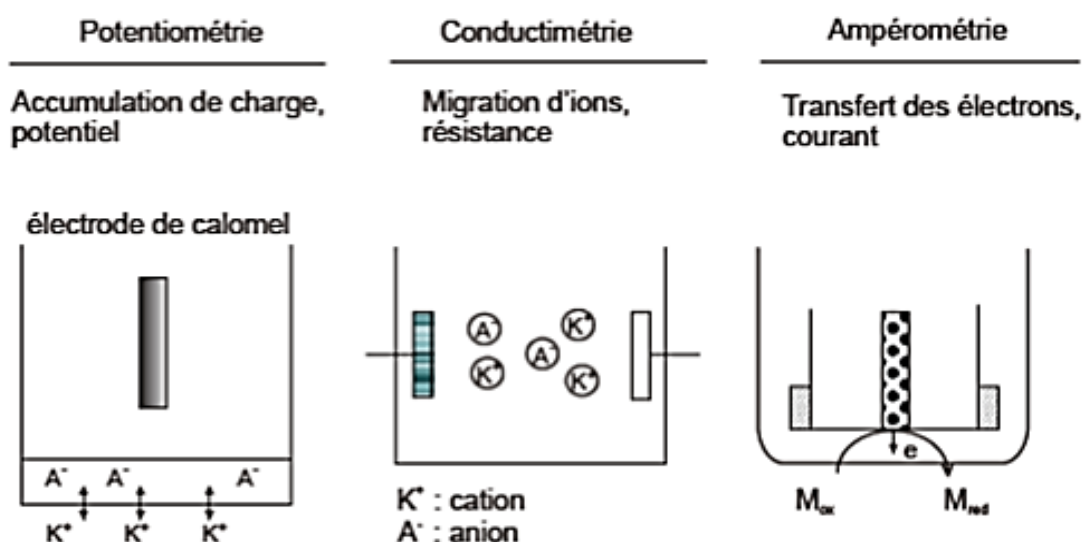


Figure I-2 : Détection électrochimique.

I.1.2.1 Les capteurs potentiométriques

Les méthodes potentiométriques sont basées sur une mesure de la différence de potentiel à courant nul, présente entre deux électrodes plongées dans une solution : l'électrode de travail et l'électrode de référence (la loi de Nernst) et qui reliant le potentiel de l'électrode et la concentration du polluant appartenant à un couple ox/red. La réponse du capteur suit la loi de Nernst [6] :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \left(\frac{A_{ox}}{A_{red}} \right) \quad (I-1)$$

Avec ;

E : la différence de potentiel à l'équilibre entre l'électrode de travail et la solution (en V) ;

E_0 : le potentiel standard de l'espèce dosée (en V) ;

R : la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ;

T : la température en solution (en K) ;

n : le nombre d'électrons échangés ;

F : la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C/mol}$) ;

A : l'activité de l'espèce.

Cette technique a l'avantage d'être peu coûteuse, simple d'utilisation et rapide, cependant elle est peu sensible et manque de reproductibilité.

I.1.2.2 Les capteurs conductimétries

La conductimétrie est une technique basée sur la mesure de la conductance d'une solution électrochimique qui consiste à étudier la variation de la conductivité de la solution générée par la présence des ions en solution. Ils donnent donc une réponse globale caractérisant la concentration totale en ions de la solution. Cette mesure ne peut être effectuée en courant continu, car il se produirait alors une polarisation des électrodes et une électrolyse entraînant une variation de résistance. Il est donc indispensable de réaliser la mesure en courant alternatif de fréquence suffisamment élevée pour éliminer ces effets perturbateurs. Le grand désavantage de ces capteurs est qu'ils n'ont aucune sélectivité intrinsèque. Ces capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentes dans la solution, leur utilisation demande de bien connaître la composition ionique des solutions étudiées pour sortir des informations intéressantes.

I.1.2.3 Les capteurs ampérométriques

Les capteurs ampérométriques sont basés sur la réponse en courant à l'application d'un potentiel entre une électrode de travail et une contre électrode. Le potentiel imposé provoque une oxydation ou une réduction de l'espèce électro-active analysée qui entraîne l'apparition du courant mesuré [7]. Cette dernière est toutefois limitée à la détection des polluants électroactifs en milieu aqueux [3]. Les techniques d'ampérométrie, de voltammétrie et de polarographie sont basées sur la mesure de courants limites de diffusion d'espèces électroactives.

Les valeurs de courant mesurées sont extrêmement variables : elles dépendent notamment de la quantité d'espèces électroactives, de la surface de l'électrode indicatrice... Elles sont

généralement comprises entre quelques picoampères et quelques dizaines de milliampères. Certains capteurs ampérométriques permettent de détecter la teneur en oxygène dans un liquide ou dans un gaz. Les électrodes enzymatiques sont également basées sur la détection ampérométrique.

Les performances analytiques de ces capteurs sont intrinsèquement liées au récepteur, à la nature des matériaux d'électrodes, à leur géométrie [8, 3], mais aussi au choix de la méthode électro-analytique et notamment de la technique électrochimique associée (vitesse de balayage, technique pulsée, ...) [3].

I.1.2.4 Les capteurs impédimétriques

Les capteurs impédimétriques sont basés sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique par la technique de spectroscopie d'impédance. Ils s'appliquent avantageusement aux réactions électrochimiques qui permettent un transfert de charges électriques entre l'électrode et l'électrolyte. Lorsque l'analyte est piégé dans la couche sensible du capteur, de faibles variations de conductance et de capacitance peuvent être décelées et l'impédance de l'électrode s'en trouve modifiée.

I.1.3 Les caractéristiques d'un capteur

Un capteur électrochimique doit répondre à certains nombres de caractères. Les principaux sont les suivants :

❖ La sensibilité

La sensibilité (S) est une spécification déterminante dans le choix d'un capteur. Par définition, c'est le rapport de la variation du signal d'un capteur de sortie (Δs) et celle du mesurande (la concentration en espèce cible Δm) (Figure I-3), exprimée comme la pente de la régression linéaire du signal de sortie en fonction du signal d'entrée (de la courbe d'étalonnage) : [9]

$$S = \Delta s / \Delta m \quad (\text{I-2})$$

Une sensibilité élevée implique la détection de la plus infime quantité de l'analyte. Elle est directement liée à la variation des caractéristiques du capteur suite à l'interaction de la molécule cible avec le récepteur [10].

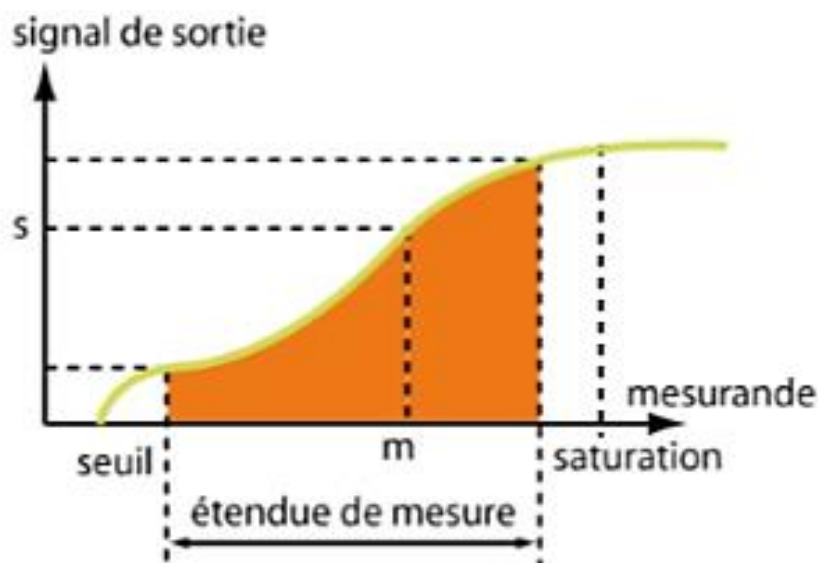


Figure I-3 : Courbe d'étalonnage du capteur.

❖ La stabilité

La stabilité est la reproductibilité dans les mêmes conditions de réponse.

❖ La limite de détection (LD) et de quantification (LQ)

La limite de détection (LD) d'un capteur est la concentration minimale du composé ou bien la quantité de l'analyte qui produit un signal détectable avec une fiabilité définie et statistiquement différent de celui produit par un blanc dans les mêmes conditions [11].

La limite de détection (LD) peut être estimée selon la formule suivante :

$$LD = 3 \times \frac{\sigma_B}{b} \quad (I-3)$$

Où : σ_{Best} l'écart-type sur les n mesures de blanc, selon les recommandations de l'IUPAC elle est déterminée à partir de dix mesures. b est la pente de la droite de régression [9].

La limite de quantification (LQ) est la limite inférieure réelle de la gamme linéaire lors de la réalisation de mesures quantitatives. Elle est calculée comme un multiple arbitraire de la limite de détection (LD). Les choix les plus fréquents sont ceux dans lesquels le multiplicateur de σ_{Best} choisi égal à 5,6 ou 10 [12].

❖ La sélectivité

La sélectivité est la capacité du système de détection à mesurer un mesurande cible en présence d'autres interférences. Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un analyte sur la sensibilité d'un autre élément interférent pour des concentrations données [10]. La sélectivité est l'un des paramètres les plus importants car le capteur est souvent utilisé pour détecter l'analyte dans un milieu contenant d'autres espèces interférentes [9].

❖ Le temps de réponse

Le temps de réponse d'un capteur est défini comme étant le temps requis pour atteindre 90% de la réponse en régime après mise en contact avec l'espèce cible à détecter. Il dépend de plusieurs paramètres tels que la température de fonctionnement du capteur et la cinétique de réponse à l'analyte. Le temps de réponse d'un capteur pourrait être de quelques secondes à quelques jours aussi. Un bon capteur est supposé avoir un temps de réponse minimum [13].

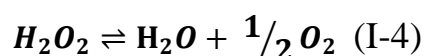
❖ La durée de vie

La durée de vie est la période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant (dépend de l'exigence de l'application).

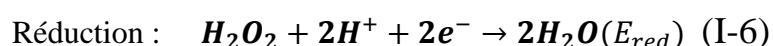
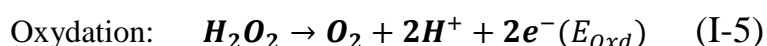
I.2 Le peroxyde de l'hydrogène

I.2.1 Généralité sur le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un composé instable susceptible de se dismuter en eau et en oxygène selon la réaction suivante :



Le peroxyde d'hydrogène peut être réducteur ou oxydant selon les réactions suivantes :



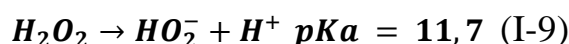
Dont les potentiels redox à 25°C, qui sont fonction du pH de la solution, sont respectivement égaux à :

$$E_{Oxd} = 1,77 - 0,029 \log[H_2O_2] - 0,058pH + 0,029 \log P_{O_2} \quad (I-7)$$

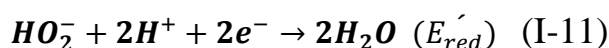
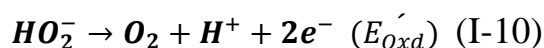
$$E_{red} = 0,69 + 0,029 \log[H_2O_2] - 0,058pH \quad (I-8)$$

Le peroxyde d'hydrogène joue le rôle d'oxydant vis-à-vis des composés chromophoriques de la lignine. Cependant, son efficacité est limitée car il se décompose.

En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène s'ionise selon l'équilibre suivant :



Où HO_2^- est l'anion perhydroxyle. Cet anion est lui aussi un agent oxydant ou réducteur. En outre, Il est possible de noter qu'il est plus oxydant que le peroxyde d'hydrogène. De plus, sa concentration est plus importante en milieu alcalin.



$$E'_{Oxd} = 1,12 - 0,029 \log[HO_2^-] - 0,029pH + 0,029 \quad (I-12)$$

$$E'_{red} = 0,35 + 0,029 \log[HO_2^-] - 0,087pH \quad (I-13) \quad [14]$$

I.2.2 Fabrication du peroxyde de l'hydrogène (méthode actuelle)

La fabrication du peroxyde d'hydrogène est réalisée selon le procédé d'autooxydation basé sur la réduction d'une alkylanthraquinone en anthraquinol suivie de son oxydation. Lors de cette réaction, l'anthraquinone est régénérée et le peroxyde d'hydrogène se forme (Figure I-4),

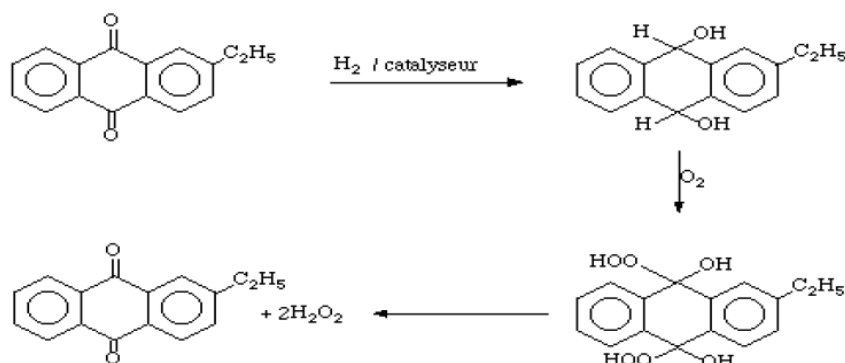


Figure I-4 : Réaction de fabrication du peroxyde d'hydrogène.

La solution d'alkylanthraquinone, en général l'éthyl-2 anthraquinone, dans un solvant organique non miscible dans l'eau est hydrogénée en présence de catalyseur (palladium sur Al_2O_3) en hydroquinone. La solution est ensuite filtrée afin d'éviter tout entraînement de palladium. Elle est oxydée par le dioxygène de l'air en un mélange d'hydroxyhydroperoxydes. Ce mélange se décompose en H_2O_2 et quinone de départ.

Le peroxyde d'hydrogène est séparé de la phase organique par extraction à l'eau. Sa concentration est de l'ordre de 40% à 45%. Une distillation permet de concentrer le peroxyde d'hydrogène à 50%, 60% ou 70%, valeurs de concentrations commerciales les plus couramment utilisées (Figure I-5).

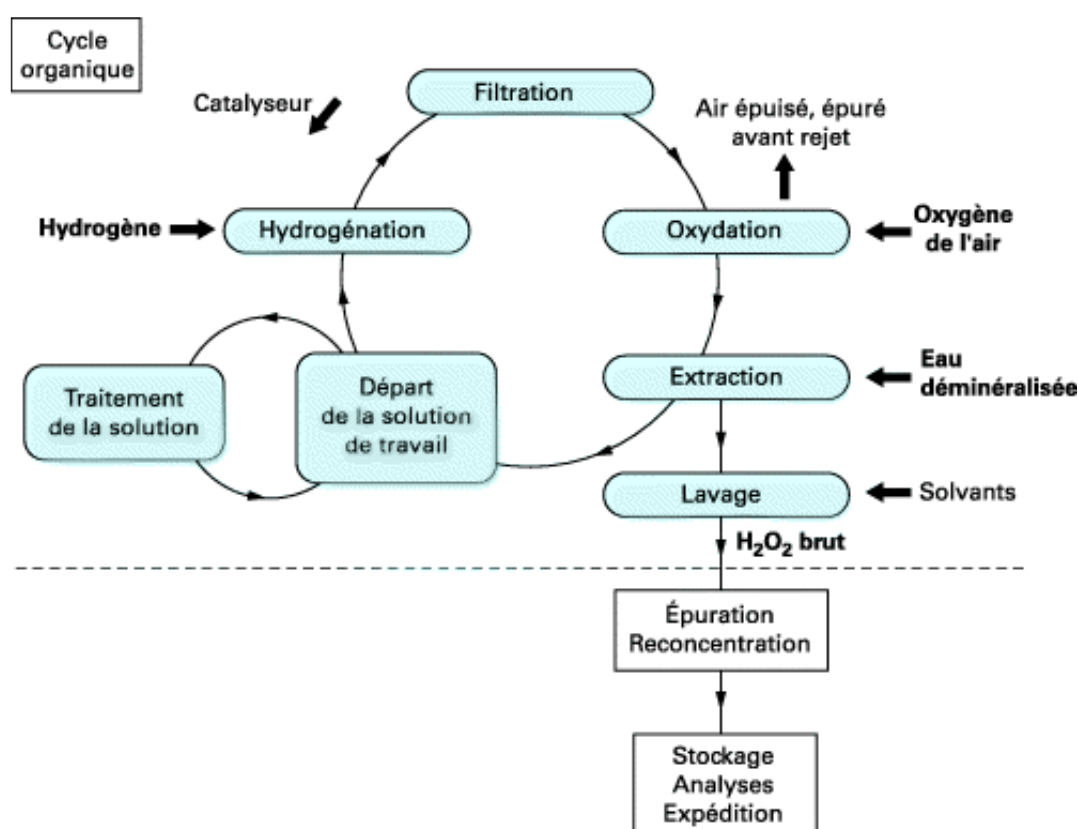


Figure I-5 : Schéma de principe pour la fabrication de H_2O_2 par le procédé anthraquinone.

Les pressions sont proches de la pression atmosphérique et les températures d'hydrogénation et d'oxydation comprises entre 55 et 80°C. Le rendement en hydrogène du cycle organique est supérieur à 95%.

Les réactions de production de H_2O_2 étant exothermiques, les réacteurs, en aluminium ou acier inoxydable, sont refroidis par de l'eau [15].

I.2.3 Propriétés physiques et chimiques

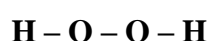
I.2.3.1 Structure

Le peroxyde d'hydrogène peut se nommer de différentes façons comme "dihydrogène dioxyde", "hydroperoxyde" ou encore la plus courante "eau oxygénée".

Du côté anglo-saxon "hydrogen peroxide" ou "hydrogen dioxide " permettront de le qualifier" [16]. Le peroxyde d'hydrogène est composé de :

- 2 atomes d'oxygène,
- 2 atomes d'hydrogène.

La formule développée est la suivante :



Le peroxyde contient l'ion peroxyde (O_2^{2-}). Ce dernier possède une liaison simple entre deux atomes d'oxygène et constitue un oxydant puissant.

La molécule de peroxyde d'hydrogène a quant à elle un atome d'hydrogène supplémentaire si on la compare à la plus stable molécule d'eau H_2O .

Les deux atomes d'oxygène sont reliés par une liaison dite "*peroxyde*". Lors de sa rupture, deux radicaux libres hydroxyles (OH) se forment et réagissent rapidement avec d'autres substances.

Ils peuvent ainsi attaquer des groupements thiols et des liaisons doubles retrouvées dans des composants cellulaires comme les lipides, l'ADN et les protéines.

I.2.3.2 Propriétés physiques

La description des propriétés du Peroxyde d'Hydrogène est présentée dans le tableau I-1

Tableau I-1 : Descriptif des propriétés physiques du Peroxyde d'Hydrogène.

État physique	liquide
Masse molaire	34,02 g/mol
Masse volumique	1,44 g/ml à 20°C
Solubilité dans l'eau	Miscible
Densité de vapeur (air = 1)	1,4
Point de fusion	0,43°C
Point d'ébullition	152,00°C
Tension de vapeur	5,00 mm Hg (0,66661 kPa) a 20°C

Concentration à saturation	3 947,3684 ppm
Limite de détection olfactive	Sans objet
Facteur de conversion (ppm -> mg/m3)	1,39

La solution de peroxyde d'hydrogène est incolore et miscible à l'eau mais a néanmoins une nature plus visqueuse. Il est également soluble dans l'oxyde d'éthyle, l'alcool et l'éther éthylique mais est néanmoins insoluble dans l'éther de pétrole. Une odeur piquante et acide s'en dégage de manière proportionnelle à sa concentration.

Le peroxyde d'hydrogène devient solide à basse température.

La commercialisation ou non du peroxyde d'hydrogène dépend de sa stabilité qui évitera la décomposition catalytique du produit. Pour que le peroxyde d'hydrogène soit dit " *stabilisé* ", l'ajout d'agents se complexant ou adsorbant les impuretés en solution est nécessaire. Ils peuvent être, par exemple, des stanates, phosphates, silicates de sodium, acétanilide ou acide phosphorique. Des nitrates sont parfois retrouvés car ils ont un rôle d'inhibiteurs de corrosion si les récipients de stockage sont composés d'acier inoxydable ou d'aluminium.

H₂O₂ pur n'est pas retrouvé dans le commerce de par son caractère explosif.

Les propriétés physiques du peroxyde d'hydrogène sont répertoriées dans le tableau I-2 ci-après.

Tableau I-2 : Propriétés physiques de H₂O₂ en fonction de sa concentration

Paramètres	Unité	Concentration en H ₂ O ₂						
		10 solutions officinales	30	35	50	60	70	100
Température de fusion	°C	-6	-26	-33	-52	-56	-40	-0,4
Température d'ébullition	°C	102	106	108	114	119	125	150-152 (décomposition)
Densité à 20°C		1,03	1,11	1,13	1,20	1,24	1,29	1,45
Pression de vapeur totale (30°C)	kPa	-	3,333	3,200	2,400	1,867	1,467	0,373

Volume O ₂ libéré (°C, 1 atm) pour 1 litre de préparation	L	34	110	130	197	245	297	477
--	---	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Dans la pratique, le " titre "ou " volume " (titre volumique) correspond au volume (L) d'oxygène gazeux O₂ qui se dégagent dans des conditions dites normales lors de la décomposition complète d'un litre d'H₂O₂. Les conditions normales correspondent à une température T°C=0°C et pression P=1 atm ou 1,013 bar. Ceci peut se résumer par la correspondance approximative de 10volumes pour 1 mol/L. En prenant pour exemple le peroxyde d'hydrogène à 100 volumes, un litre de solution aqueuse peut libérer 100 litres d'O₂ dans des conditions normales [17].

I.2.3.3 Propriétés chimiques

Dans des conditions de température et de pression normales, le peroxyde d'hydrogène pur est stable, de même pour les solutions aqueuses si leur contenant est inerte et rigoureusement propre.

Il arrive néanmoins que les solutions aqueuses commercialisées même stabilisées, sous certaines conditions, se décomposent en libérant de l'oxygène.

Les facteurs qui interviennent sont variés :

- Le pH : plus la solution de peroxyde d'hydrogène est basique, moins elle sera stable. La stabilité optimale est retrouvée entre pH 3,5 et 4,5.
- La température : son augmentation va accélérer la réaction. Pour une température comprise entre 20 et 100°C, la vitesse de réaction double pour un écart et élévation de 10°C.
- La contamination par différents produits ; comme mentionné précédemment, la moindre trace de substance peut catalyser la décomposition de l'H₂O₂. Les métaux lourds et les sels sont les plus actifs, à l'exception de l'aluminium et de l'étain qui se trouvent être relativement inertes à l'état pur.
- Les radiations UV et ionisantes : elles provoquent la décomposition.

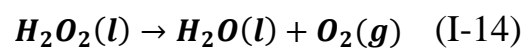
Le peroxyde d'hydrogène peut se comporter comme un réducteur, un oxydant ou former des composés d'addition.

Sa fonction réductrice est vérifiée vis à vis d'agents oxydants dits " forts " tels que le permanganate de potassium...

Sa fonction oxydante est relativement puissante, pouvant mener à une détonation ou une combustion spontanée. Elle s'effectue soit par transfert d'électrons soit par transfert d'oxygène. Cette réaction peut être violente et plus particulièrement lorsque la solution de peroxyde d'hydrogène est mise en contact avec des matières organiques telles que des graisses, du kérosène, des huiles. L'inflammation peut être spontanée avec le bois, le coton et la paille.

Le peroxyde d'hydrogène participe également à la synthèse d'autres composants comme entre autres les peroxydes inorganiques et organiques, les époxydes organiques (oxyde de propylène).

De nombreux solvants organiques le décomposent en eau et oxygène par une réaction très exothermique comme suit :



$$98 \frac{kJ}{mol} d'H_2O_2$$

$$2882 kJ/kg$$

Il suffit d'une teneur très faible de substances solubles incompatibles pour catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène. On parle alors de " décomposition homogène " qui engendre certains polluants (chrome, fer, manganèse...), spécifiquement des sels métalliques.

La décomposition est dite " hétérogène " lorsque le produit est mis en contact avec des matières solides insolubles comme les oxydes ou hydroxydes de métaux (argent, osmium, platinium). Cette décomposition s'effectue de manière rapide et la vitesse de réaction est fonction de l'état et la nature de surface [17].

I.2.4 Utilisations de peroxyde d'hydrogène

Les applications de H₂O₂, sont basées sur plusieurs propriétés importantes (par exemple, les propriétés oxydantes, source d'énergie, formation de gaz lors de la décomposition, source de radicaux libres, effets sur les processus biologiques et utilisation en synthèse chimique). Les utilisations de H₂O₂ comprennent :

- Le blanchiment (par exemple, du coton, de la pâte de bois, des cheveux),
- L'oxydation des colorants,
- La photographie (liquide de développement pour les bleus),
- Purification des sels métalliques,
- Fluide de propulsion,

- Explosifs,
- Fabrication de béton,
- Médecine (par exemple, antiseptique),
- Synthèse chimique.

Un exemple de l'utilisation de H_2O_2 comme fluide de propulsion a été exposé au Science Museum au printemps 1993. Une série de "voitures du futur" a été présentée, dont l'une (la "Breather") était alimentée en H_2O_2 . Le H_2O_2 entraînait dans un convertisseur en platine et produisait de l'eau et de l'oxygène, ce qui donnait un volume 460 fois supérieur à celui de la solution initiale. L'oxygène était pressurisé et utilisé pour actionner un moteur qui propulsait le véhicule monoplace à 10 km/h.

Une application contrastée est l'utilisation du H_2O_2 en médecine. Il est particulièrement bien adapté pour antiseptique (substance qui inhibe la croissance des micro-organismes sans nécessairement les détruire), et présente les avantages suivants :

- Une faible toxicité pour les tissus,
- Produits de décomposition inoffensifs,
- Relativement peu coûteux.
- Exerce une action nettoyante
- Non allergène.

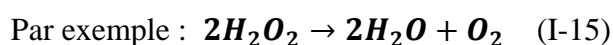
Le peroxyde d'hydrogène est encore disponible dans le commerce pour un usage médicinal et domestique mais agit lentement par rapport à ses équivalents modernes plus toxiques et à action plus rapide (par exemple le 2, 4,5-trichlorophénol) [18].

I.2.5 Réactivité chimique

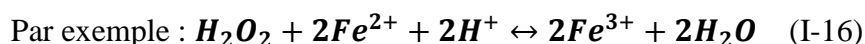
Le peroxyde d'hydrogène est généralement rencontré sous la forme d'une solution aqueuse contenant 6% v/v, 12 % v/v ou 30 % v/v de H_2O_2 , fréquemment appelée respectivement "20 volume", "40 volume" et "100 volume" H_2O_2 respectivement. Cette terminologie est fondée sur le volume d'oxygène libéré lorsque la solution est décomposée par ébullition. Ainsi, 1 ml de H_2O_2 "100 volume" libère 100 ml d' O_2 à température et pression normales [19].

Les réactions du H_2O_2 sont classées en trois types [20]:

- Processus de décomposition ;



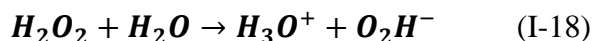
- Réactions d'oxydo-réduction :



- Formation de composés par addition :



Le peroxyde d'hydrogène est un acide faible avec une constante de dissociation acide (K_a) d'environ 10^{-12} à températures ambiantes [20].



Le peroxyde d'hydrogène est donc un acide plus fort que l'eau ($K_a = 10^{-15,7}$) mais plus faible que l'acide éthanoïque ($K_a = 10^{-4,7}$) [21].

I.2.6 Détection de peroxyde de l'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est l'un des éléments les plus importants dans le domaine de la biomédecine, de l'analyse environnementale, de l'industrie textile et de l'industrie alimentaire en raison de sa forte oxydation [22]. En outre, il joue un rôle crucial en tant que molécule de signalisation dans la régulation de divers processus biologiques [23].

En outre, H_2O_2 est devenu un sous-produit clé de nombreuses réactions enzymatiques pour les industries de la biodétection et diverses industries commerciales [23]. L'importance significative de la détection de H_2O_2 dans divers domaines attire de nombreux groupes de recherche pour développer des capteurs efficaces. Dans ce cas, ce qui est requis est une haute sensibilité avec une faible limite de détection (LD), une bonne sélectivité et une réponse rapide. Diverses techniques ont été développées pour la détection du H_2O_2 , notamment le test colorimétrique [24, 25], et l'analyse de l'eau (SERS), etc. Parmi celles-ci, la détection électrochimique qui est l'une des approches les plus pratiques pour la détection de H_2O_2 en raison de sa grande sensibilité, de sa réponse rapide, de sa précision et de sa simplicité d'utilisation. Le principe de fonctionnement de la détection électrochimique du H_2O_2 est basé sur la réduction du H_2O_2 en H_2O par les matériaux actifs de l'électrode [26].

La sensibilité, la sélectivité et la LD de la détection de H_2O_2 dépendent directement des propriétés morphologiques, électriques et catalytiques des électrodes de détection [27]. En ce qui concerne les matériaux d'électrode, les nanoparticules (NPs) métalliques nobles ont récemment attiré l'attention sur la détection du H_2O_2 en raison de leur petite taille, de leur surface élevée et de leur forte activité électrocatalytique élevée [28, 29].

Dans le même temps, les oxydes métalliques tels que les nanostructures de CuO , NiO , MnO_2 et Ag_2O ont émergé comme une nouvelle classe de matériaux pour la détection de H_2O_2 . Ils sont apparus comme une nouvelle classe de matériaux pour les capteurs électrochimiques non enzymatiques [30].

Parmi les nouvelles techniques pour diagnostiquer le cancer, les biopsies liquides sont utilisées pour obtenir une évaluation rapide sans risque. Les biopsies liquides identifient la présence et concentration des biomarqueurs spécifiques. Parmi eux, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est identifiable grâce à son potentiel comme biomarqueur, puisque les cellules avec cancer ont une production augmentée en comparaison avec des cellules saines. [31]

I.3 Polymères conducteurs (PC)

Les polymères sont en règle générale des matériaux isolants, et appréciés comme tels : les liaisons chimiques au sein des molécules sont le plus souvent covalentes, il n'y donc pas d'électrons libres, donc pas de mécanisme de conduction de type métallique [32, 33].

I.3.1 Généralités

Le développement des polymères conjugués, a commencé au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\approx 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$) pour le polynitrure de soufre $[(-S=N-)_x]$. Cette propriété remarquable suscita, en effet, l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués.

Ils ont été les plus largement étudiés depuis la découverte du premier polymère conducteur intrinsèque par Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa et *coll.* [34] en 1977. Ces auteurs ont découvert qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [33].

L'importance et le potentiel de l'impact de cette nouvelle classe de matériaux ont été reconnus par la communauté scientifique quand les travaux de ces trois pionniers ont été récompensés par un prix Nobel en 2000 [35, 36]. Dès lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées (Figure I-6) [37].

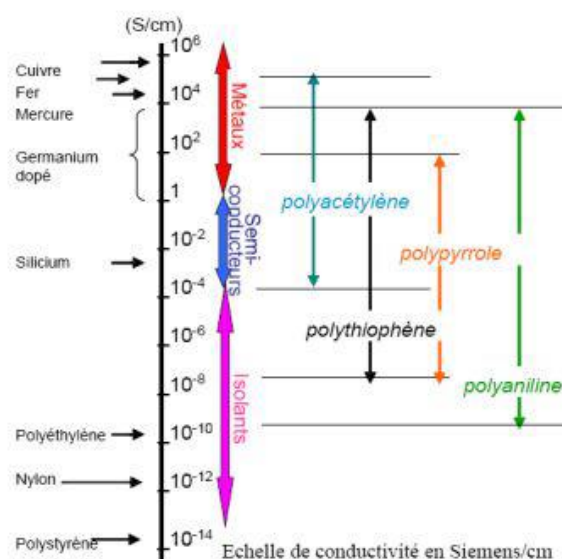


Figure I-6 : Les principaux polymères conducteurs et leur conductivité électrique.

I.3.2 Polypyrrole

Le polypyrrole est un polymère conducteur, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air [38, 39]. Il présente toutefois une vulnérabilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre. Il y a un intervalle de la conductivité électrique σ dans le polypyrrole ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1} < \sigma < 100 \text{ S cm}^{-1}$) selon la fonctionnalité et le modèle de substitution du monomère et de la nature du contre-ion ou dopant.

Cependant, les principaux problèmes avec l'utilisation pratique de polymère comme le polypyrrole incluent ses propriétés mécaniques faibles comme la fragilité. Mélangé à des polymères isolants, leurs propriétés mécaniques peuvent être améliorées en préservant leur conductivité [40].

I.3.3 Historique

Si le premier polypyrrole a été synthétisé en 1916 par oxydation chimique du pyrrole [41], il a fallu attendre 1968, pour que DALL OLIO et Coll. réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le « pyrrol black » sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine. La conductivité de ce polymère est 8 S/cm. Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches. DIAZ et Coll. [42], préparent les premiers films auto-supportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air, ayant une conductivité de 100 S/cm.

I.3.3.1 Structure chimique du polypyrrole

Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole couplées aux positions 2 et 5 (figure I-7). Cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et par conséquent la conductivité la plus élevée.

Cependant, il existe des unités de pyrrole liées aux positions 2 et 3, ce qui introduit des défauts dans l'architecture de la chaîne linéaire et hypothétique du polymère, défauts qui réduisent la longueur des chaînes latérales et, donc la conductivité du polymère. Les unités de pyrrole peuvent se regrouper de façon désordonnée parce que l'oxydation initiale des monomères de pyrrole produit des cations radicalaires qui sont très réactifs. Bien que les liaisons 2,5 soient théoriquement favorisées, les liaisons 2,3, qui sont moins souhaitables, ne requièrent pas beaucoup plus d'énergie.

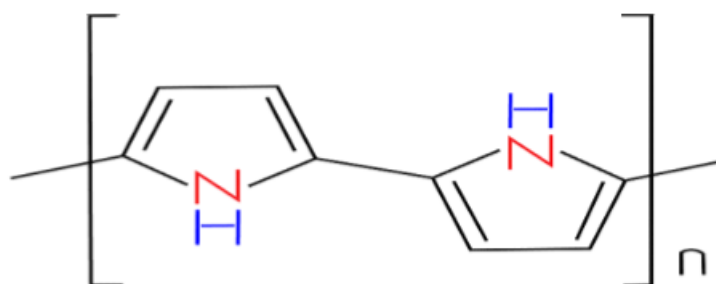


Figure I-7 : Structure chimique du polypyrrole.

Le polypyrrole a des structures de résonance qui ressemblent aux formes aromatiques ou de quinoid (figure I-8). Dans cet état neutre, le polymère ne conduit pas et ne devient pas seulement conducteur quand il est oxydé. La charge liée, à l'état oxydé est délocalisée typiquement au-dessus de plusieurs unités de pyrrole et peut former un cation radical (polaron) ou un dication (bipolaron).

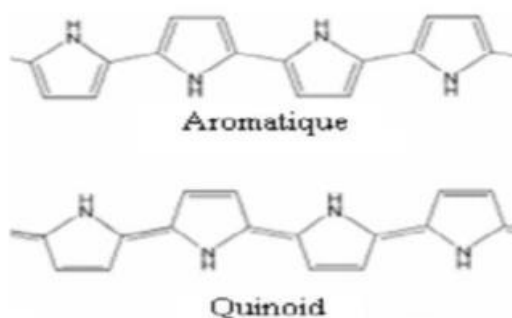


Figure I-8 : Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid.

I.3.3.2 Méthodes de synthèse du polypyrrole

La synthèse du polypyrrole, à partir du pyrrole se fait par polymérisation de ce dernier, par voie chimique ou électrochimique [43, 44, 45, 46]. La méthode chimique donne l'avantage et la possibilité d'une production de masse à des coûts très faibles, contrairement aux méthodes électrochimiques. Par contre, les méthodes électrochimiques produisent des matériaux dotés d'une meilleure conductivité.

❖ Synthèse chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisés conduisant à l'obtention d'une poudre noire [47]. Ces synthèses consistant à polymériser le pyrrole en solution. Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité, tel que l'eau, les alcools et l'éther [48], en y ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 [49], $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [50], CuCl_2 , etc...).

Dans un milieu suffisamment oxydant [51; 48], le pyrrole polymérise en se lient par position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenue est chargé positivement, l'électroneutralité étant assuré par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée.

❖ Synthèse électrochimique

Parmi les méthodes de synthèse de polypyrrole, la procédure l'oxydation électrochimique est utilisée pour former un film mince uniforme [52]. La solution d'électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou un acide servant d'électrolyte support. La couche mince croit à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs importantes, peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique. L'électropolymérisation anodique offre plusieurs avantages :

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

I.3.3.3 Mécanisme de polymérisation de pyrrole

Le premier stade de polymérisation consiste à oxyder le monomère en un radical cation, avec départ d'un doublet électronique de l'azote. La seconde étape est moins bien connue, pour certains auteurs [52, 53, 54] le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors

que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur unité monomère [52], et la réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, qui permet sa réaromatisation.

Le dimère, qui s'oxyde facilement que le monomère, se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le degré d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes [52, 55, 56], la polymérisation se poursuit en passant par ces stades successif, jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu réactionnel. On obtient alors, une poudre noire de polymère qui constituer le composé réactif de la source.

Le mécanisme proposé par Diaz est présenté dans la figure I-9 [52].

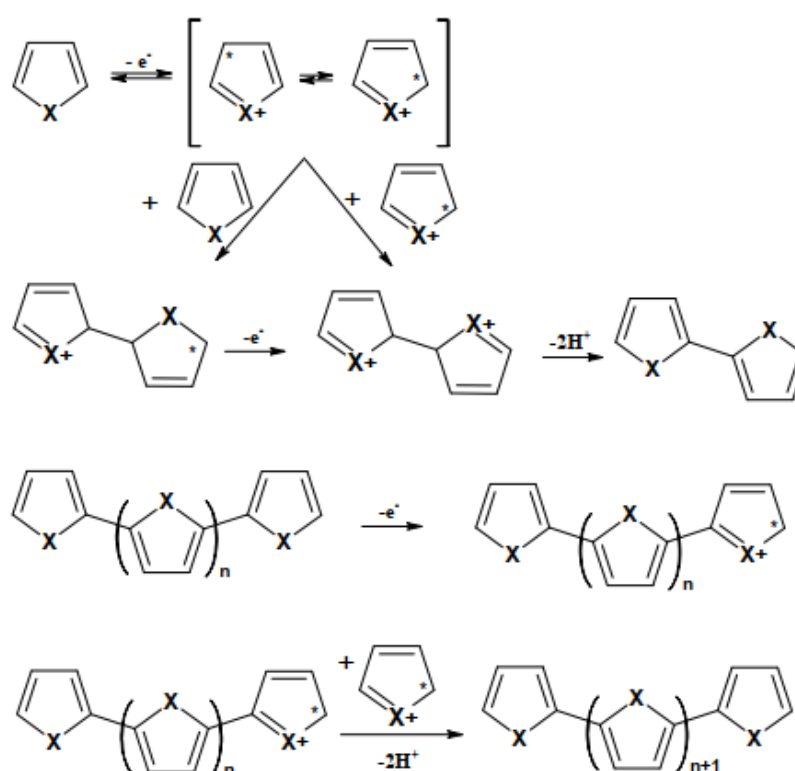


Figure I-9 : Mécanisme de polymérisation de pyrrole.

I.3.3.4 Applications du polypyrrole

Le polypyrrole a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité typique, sa synthèse simple [57] et non coûteuse [58], sa capacité de se combiner à des substrats variés et sa conductivité relativement élevée.

Le polypyrrole a été utilisé dans la fabrication et le développement des biosenseurs, des piles rechargeables, des batteries [59], corrosion protection [60], des films d'emballage

antistatiques [61] des écrans électromagnétiques, des textiles et des tissus conducteurs, le plaquage électrique et les catalyseurs.

I.4 Les catalyseurs métalliques

Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction sans être elle-même transformée de façon définitive. Les catalyseurs supportés se présentent sous la forme d'un solide finement divisé, il comporte une matrice (ou support) qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non.

C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique, elle est néanmoins transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe totalement régénérée tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Par la suite, on entendra par le terme de « catalyseur » un solide constitué de grains de quelques micromètres contenant des nanoparticules métalliques de taille nanométrique sous forme d'oxyde ou de métal natif. Le type de catalyseurs employés correspond au type de la catalyse utilisée c'est-à-dire on cite principalement deux types de catalyseurs : Homogènes et hétérogènes [62].

I.4.1 Types des catalyseurs

I.4.1.1 Les catalyseurs Homogènes :

Ce sont des catalyseurs qui sont dans la même phase que le milieu réactionnel (liquide ou gazeux) tels que le phénol et ses dérivés, les acides carboxyliques de faible poids moléculaire, les composés organiques azotés et l'ammoniac et les plus employés dans ce type de catalyse sont les enzymes vu leur large domaine d'applications.

I.4.1.2 Les catalyseurs Hétérogène :

Malgré une activité souvent inférieure à celle des catalyseurs homogènes [63], les catalyseurs solides, sont facilement séparables du milieu, et offrent de réelles perspectives industrielles, nombre d'entre eux ont été mis au point à partir de métaux non nobles ou nobles, sous leur forme métallique ou sous leur forme oxyde.

❖ Les métaux nobles supportés

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont, classiquement, supportés sur Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 ou charbon actif et présentent des teneurs massiques en métal allant de 0,1 à

5 %. S'ils sont moins bon marché que les oxydes de métaux de transition, ils sont aussi plus stables et plus actifs, notamment en dégradation des composés réfractaires. Parmi les métaux nobles les plus utilisés on cite (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Au) [64].

L'activité des catalyseurs est souvent liée à la morphologie des supports utilisés. Les interactions du métal avec le support lui permettent d'acquérir une certaine stabilité à l'état dispersé [65] et d'augmenter ainsi sa surface active.

❖ Les oxydes métalliques

De nombreux oxydes de métaux de transition (Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ti, et Zn), ont été testés comme catalyseurs, supportés ou massiques, simples ou mixtes. Ces catalyseurs sont, néanmoins, peu sélectifs et se désactivent rapidement par lixiviation de la phase active ou, plus rarement, par formation d'un dépôt carboné à leur surface [66, 67].

I.4.2 Oxyde de zinc

I.4.2.1 Généralité

L'oxyde de zinc est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène. Le zinc, de symbole Zn et de numéro atomique 30, est un métal de couleur bleu-gris. Il recouvre environ 0,02 % de la lithosphère, c'est le 24^{ème} élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. On le trouve à l'état naturel sous forme de minerais tels que le sulfure de zinc (ZnS), la franklinite ($ZnFe_2O_4$), la willemite (Zn_2SiO_4), l'oxyde de zinc (ZnO).

L'oxyde de zinc est un composé appartenant au groupe II-VI des semi-conducteurs, ayant un gap optique d'environ 3,3 eV. Comme la plupart d'entre eux, celui-ci peut adopter plusieurs structures cristallines.

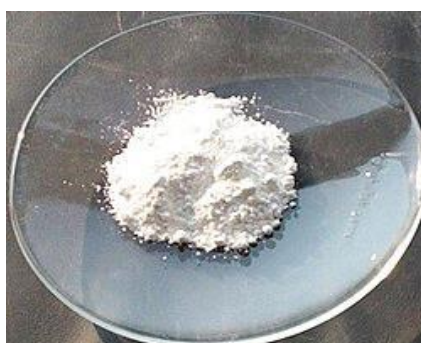


Figure I-10 : Poudre d'oxyde de zinc.

I.4.2.2 Propriété d'oxyde de zinc

❖ Propriétés structurales et cristallographiques

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Würtzite « c »), la phase B3 (Blende « b ») et la phase B1 (Rocksalt « a »). La structure Würtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante (figure I-12).

La structure Blende (cubique) est observée lorsque le ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt (de type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (figure I.5).

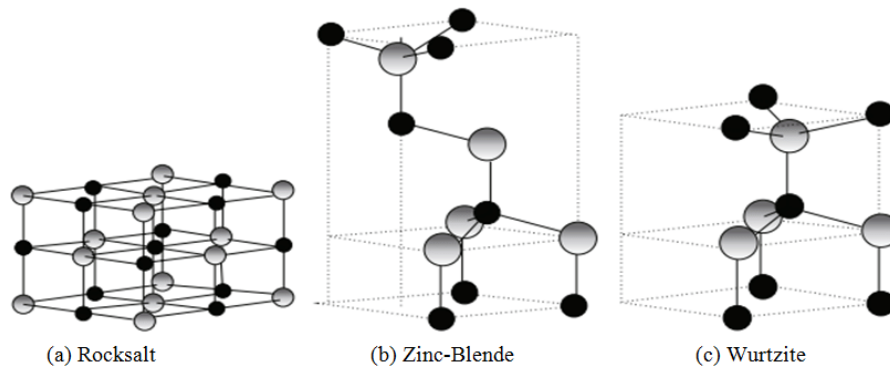


Figure I-11 : Différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc.

La maille élémentaire comprend deux côtés $a = b$ séparés par un angle de 120° , l'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b , les coordonnées du premier atome de la base sont $(0 ; 0 ; 0)$, et celles du deuxième atome sont $(2/3 ; 1/3 ; 1/2)$. Cela signifie que, selon l'axe c , les atomes s'empilent tous les $1/2 c$. La structure Würtzite contient deux atomes de zinc par maille [68, 69]. (Figure I-12) [70].

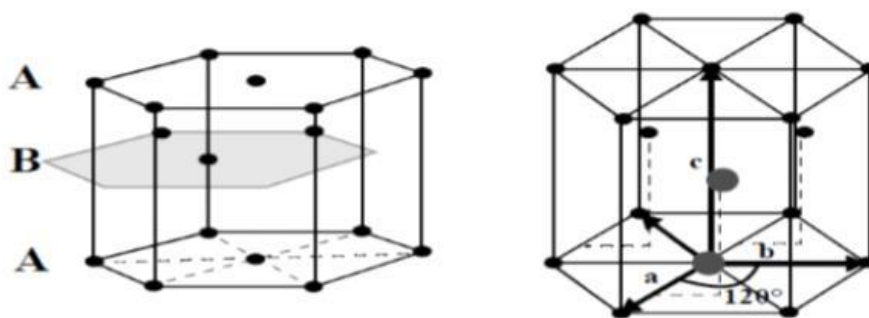


Figure I-12 : Structure cristalline du ZnO (La structure Würtzite).

❖ Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3,3 eV et 3,4 eV. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers [71].

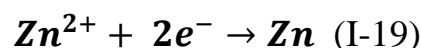
Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zinc et lacune d'oxygène), la deuxième est intentionnelle (dopage) [72].

❖ Propriétés chimiques et électrochimique

Le zinc est un métal bivalent, à caractère amphotère et réducteur. Il se dissout dans les acides, avec dégagement d'hydrogène, et dans les bases fortes.

Dans l'air sec, il est inaltérable et ne s'oxyde pas. A l'air humide, il se recouvre d'une couche mince d'hydrocarbonate de zinc, insoluble. Cette caractérisation du zinc explique l'usage qui est en fait dans le bâtiment. Le zinc est insensible à la plupart des substances organiques.

Au point de vue électrochimique, le zinc est un réducteur vis-à-vis de la plupart des métaux sauf de l'aluminium et du magnésium. Son potentiel normal par rapport à l'électrode à hydrogène est - 0,76V :



Par rapport au fer, il présente un potentiel normal inférieur de 0,32 V, d'où ces emplois pour la protection des métaux ferreux contre la corrosion.

Le diagramme de Pourbaix du zinc nous informe sur les possibilités de corrosion du zinc en fonction des conditions de potentiel et de pH.

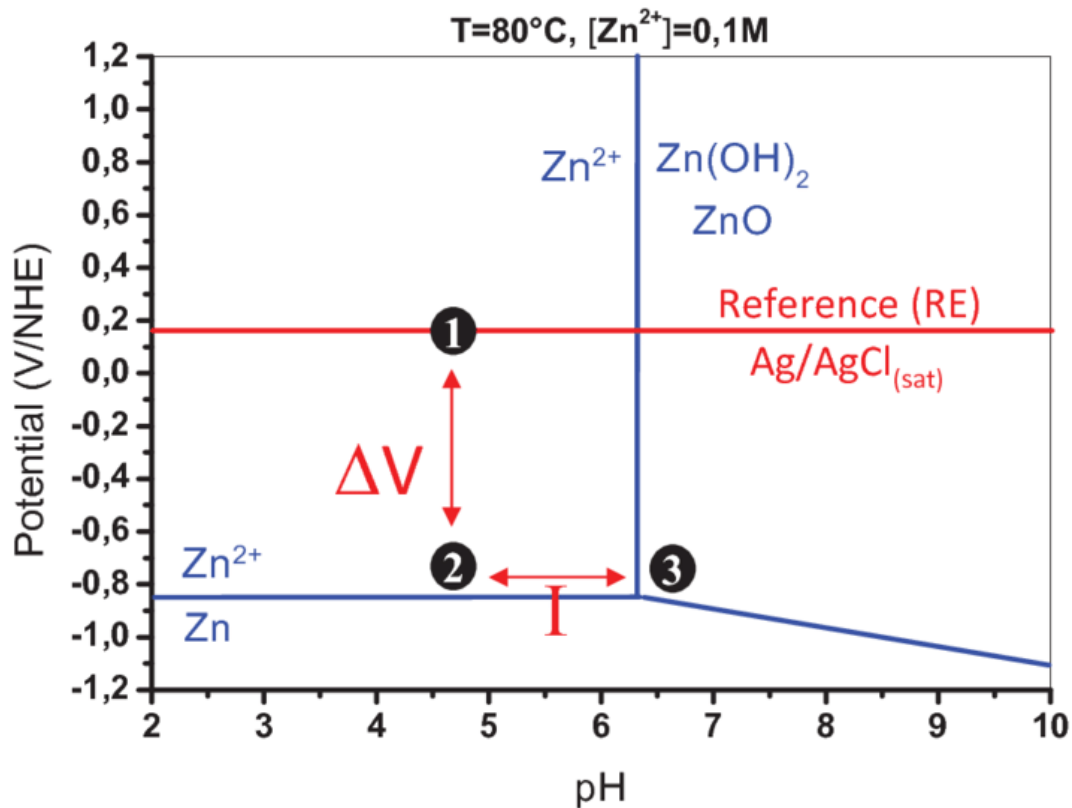


Figure I-13 : Diagramme de potentiel - pH.

❖ Propriétés catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...).

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (S, C). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre des réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols [73].

I.4.2.3 Principaux avantages de ZnO

- Conductivité thermique élevée de $0,54 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (comparés à 0,5 pour la GaAs).

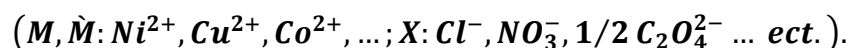
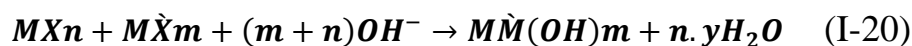
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550 K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Les composants du ZnO sont non toxiques (contrairement par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production [74].

I.4.3 Les principales méthodes de préparation des catalyseurs

De nombreux travaux de recherche ont étudié les diverses méthodes de préparation des particules [75, 76]. Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir une meilleure dispersion de la phase métallique, des catalyseurs avec des différentes morphologies et des compositions de phases variables. Ceci aura une forte incidence sur l'activité et la stabilité catalytique.

I.4.3.1 Méthode de co-précipitation

La co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stœchiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que : l'acide oxalique, ou l'ammoniaque [77, 78]. Le précipité obtenu est lavé, filtré, séché et calciné pour obtenir les oxydes mixtes. En général, la réaction peut être représentée comme suivante :



I.4.3.2 Méthode d'échange ionique

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolites [79], dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active. Le principe de cette technique repose sur l'équilibre qui s'établit entre les espèces ioniques en solution et les sites d'adsorption du support [80].

Compte tenu des capacités d'échange limitées des supports, les catalyseurs obtenus par cette

technique possèdent de faible teneur en métal. Les supports comme l'alumine ou la silice sont des supports qui présentent des groupements hydroxyles en surface. Ces supports peuvent se charger positivement ou négativement lors de la mise au contact avec une solution aqueuse.

I.4.3.3 Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel représente une autre méthode d'élaboration des catalyseurs. Le principe de cette méthode consiste à préparer un gel à partir de la polymérisation des précurseurs moléculaires en solution en ajoutant un agent chélatant, sous agitation et chauffage à 80°C jusqu'à la formation du gel. Ensuite le gel obtenu est séché lentement à l'étuve pendant une nuit à 110°C, puis calciné pour former la structure d'oxyde. Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les polyphosphates ou bien les acides carboxyliques comme par exemple l'acide citrique et pour les précurseurs on utilise soit les alcoxydes métalliques ou bien les sels métalliques (chlorures, nitrates...etc.).

I.4.3.4 Méthode de la microémulsion

C'est une nouvelle technique, qui permet la préparation des particules métallique ultrafine d'une grandeur nanométrique ($5 \text{ nm} < \text{diamètre de la particule} < 50 \text{ nm}$) [81]. Une microémulsion est un système composé d'eau, d'huile et d'un tensioactif. Le principe de cette méthode pour transformer le sel métallique en précipité inorganique et synthétiser ainsi des catalyseurs sous forme de nanoparticules est basé sur deux voies :

- ✓ Soit par le mélange de deux solutions de microémulsions, l'une contenant le précurseur métallique et l'autre l'agent précipitant (ou réducteur) (figure I- 14-a)
- ✓ Soit par l'ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion contenant le précurseur métallique (figure I-14-b).

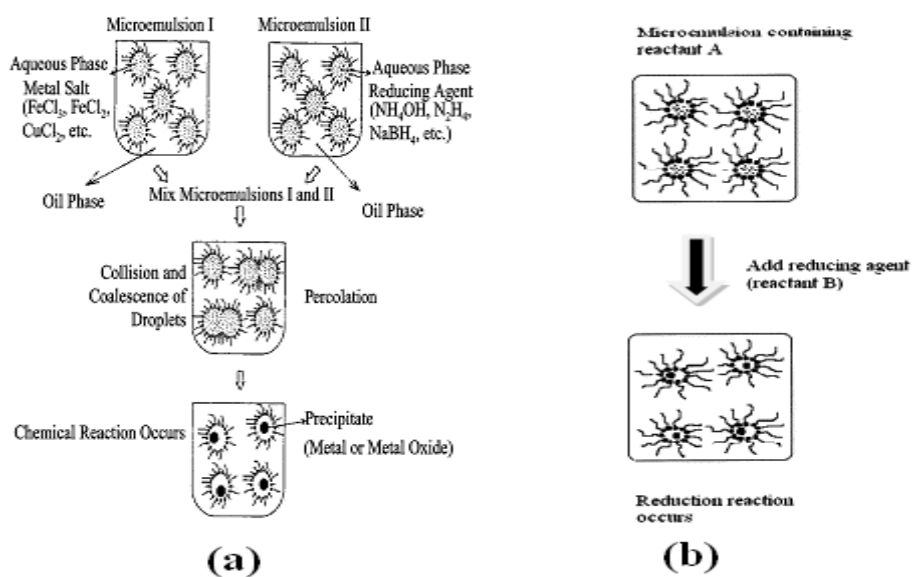


Figure I-14 : Mode de préparation par microémulsion : (a) mélange de deux microémulsions ; (b) ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion.

I.4.3.5 Méthode d'Imprégnation

Dans l'imprégnation sans interaction, le mouillage du support est réalisé avec une solution qui contient le sel précurseur. Lors de l'imprégnation sans interaction, deux cas peuvent être distingués selon que la porosité du support est remplie au départ par l'air ambiant (Figure I-15) ou préalablement remplie par le solvant. L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second cas [82].

Dans le premier cas, la cinétique d'imprégnation est fortement dépendante des forces interfaciales (liquide-solide-air) et plus particulièrement des forces capillaires. Au moment de la mise en contact avec le support, la solution contenant le précurseur dissous pénètre dans les pores et comprime une partie de l'air déjà présent [83].

Elle peut être mise en œuvre de deux façons selon la quantité de solution contenant le précurseur métallique employée : soit par plusieurs imprégnations successives, soit par imprégnation par une solution dont la concentration en précurseur est en excès. Le choix entre ces deux possibilités décrites par Marcilly et Franck (1984) repose principalement sur deux contraintes : la taille du support (utilisation de grosses billes dans le premier cas et de grains plus fins dans le deuxième) et le prix de la solution contenant le précurseur métallique (perte de solution non négligeable lors de l'imprégnation par une solution en excès). Bien entendu, dans le cas d'une imprégnation diffusionnelle, un excès de solution est nécessaire ce qui peut

être délicat à mettre en œuvre dans le cas d'utilisation de précurseurs métalliques contenant des métaux nobles [83].

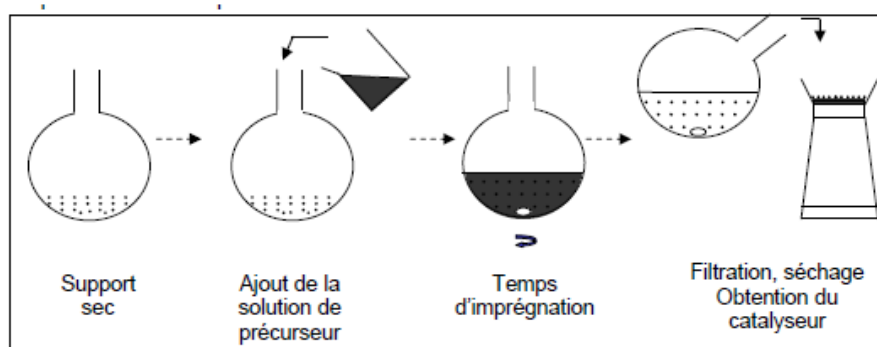


Figure I-15 : Procédé d'imprégnation capillaire à l'échelle du laboratoire.

❖ Le Séchage

L'étape de séchage qui suit l'imprégnation a ici le but d'éliminer le solvant contenu dans le solide humide. Dans la plupart des cas, le solvant utilisé est l'eau dont l'inconvénient majeur est son enthalpie de vaporisation élevée. Pour cette raison, avant de réaliser le séchage proprement dit, des moyens mécaniques de séparation solide-liquide sont employés (filtration, centrifugation) afin d'éliminer une grande partie du solvant. Lorsque le séchage est réalisé dans des conditions douces, (faible température et forte humidité relative du gaz dans le séchoir) on obtient un produit homogène avec une très grande réactivité. Par contre, dans les conditions opposées, le produit présente des hétérogénéités tant sur le plan visuel (couleur) que chimique (réactivité). Il faut préciser que la réalisation du séchage dans les conditions douces présente les inconvénients technologiques liés au volume important de l'appareillage (temps de séjour élevé). De plus, une teneur en humidité résiduelle élevée du produit peut conduire aux phénomènes de mottage lors du stockage ou à des manutentions et des transports difficiles du catalyseur ainsi séché.

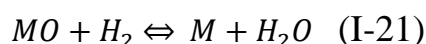
❖ La calcination

Après une éventuelle étape de mise en forme du solide, l'opération qui suit dans la préparation d'un catalyseur supporté est la calcination. Elle consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde. Ce traitement est en fait une élévation de température sous atmosphère oxydante, le plus souvent de l'air. La température atteinte est généralement comprise entre 200 et 1200°C. Mais une température trop élevée pourra entraîner le frittage

du métal et/ou du support, ce qui va diminuer la surface spécifique et donc l'activité du catalyseur. Dans le cas des catalyseurs supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique [82], [84].

❖ L'activation

L'activation est la dernière étape du procédé de préparation des catalyseurs hétérogènes. Elle consiste à mettre le solide dans un courant gazeux de dihydrogène ou d'un mélange hydrogène/azote, à haute température. L'objectif est la réduction de l'oxyde métallique en métal selon la réaction I-21 [82].



Les variables de cette étape sont les paramètres que nous avons déjà vus lors des traitements thermiques : la vitesse de montée en température, la température finale atteinte la durée de l'opération et le débit de dihydrogène et sa concentration. Pinna (1998) a précisé qu'un balayage rapide par le courant gazeux de dihydrogène est préférable afin d'évacuer l'eau formée par cette réaction. On peut ainsi déplacer l'équilibre vers la réduction et éviter que la vapeur d'eau n'altère la dispersion du métal au sein du support [83] [85].

I.4.4 Les matériaux composites à base de polymère-particules métallique

Les composites en polymères conducteurs contenant des métaux de transition ou des nanoparticules d'oxyde à l'intérieur de leur matrice ont attiré une attention considérable au cours des dernières années en raison de leurs applications possibles comme matériaux catalytiques, couches actives en dispositifs du stockage de l'énergie, en microélectronique et les capteurs chimiques et pour la protection contre la corrosion. Il a été trouvé que la conductivité et la sensibilité du polypyrrole peuvent être très améliorées par insertion de particules métalliques dans la matrice du polymère pour former un composite métal/polymère. Ces matériaux combinent des propriétés de chaque composant et acquièrent souvent de nouvelles propriétés [86, 87].

Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour la synthèse des composites polymère/métal [88]. L'électrodéposition est une technique efficace et largement utilisée, en raison du faible coût et la facilité d'utilisation, pour la préparation des particules du métal dans la couche du polymère conducteur ayant des applications potentielles dans la réalisation de nouveaux matériaux de haute technologie avec des propriétés spécifiques comme l'augmentation de la conductivité, les propriétés de détection particulières et catalytiques. Les méthodes d'électrodéposition sont basées sur la réaction d'oxydoréduction spontanée entre les

monomères et les ions métalliques présents dans la même solution [89, 90] ou sur la réaction se produisant à l'interface liquide-liquide [91, 92]. Les méthodes électrochimiques les plus utilisées pour la synthèse de matériaux composites sont : le dépôt électrolytique du polymère et des particules métalliques de deux solutions séparées (l'une contenant le monomère et l'autre que le sel métallique) [93, 94], et l'électro-oxydation du monomère dans une solution colloïdale contenant des particules métalliques [95, 96]. L'électrodéposition successive de deux composants indépendamment d'une solution est également possible [97].

I.4.4.1 Composite PPy-ZnO

Les synthèses de nanoparticules de PPy-ZnO avec différentes combinaisons des deux matériaux ont attiré de plus en plus d'attention, car elles présentent des propriétés physiques intéressantes et des applications potentielles. Ces particules combinent non seulement les propriétés avantageuses du ZnO et du PPy, mais présentent également de nombreuses nouvelles caractéristiques que les matériaux monophasés ne possèdent pas [98].

❖ Application de composite PPy-ZnO

- Le domaine de l'optique,
- La photoimagerie et la modélisation,
- La conception de capteurs.
- La catalyse.
- Les revêtements antimicrobiens.
- La protection contre la corrosion [99].

Références bibliographiques

- [1] **F. Razzaghi, C. Debiemme-Chouvy, F. Pillier, H. Perrot, et O. Sel**, « Ion intercalation dynamics of electrosynthesized mesoporous WO₃ thin films studied by multi multiscale coupled electrogravimetric methods ». *Physical Chemistry* (2015).
- [2] **F. Escobar-Teran, A. Arnau, J. V. Garcia, Y. Jiménez, H. Perrot, et O. Sel**, « Gravimetric and dynamic deconvolution of global EQCM response of carbon nanotube based electrodes by Ac-electrogravimetry ». *Electrochemistry Communications* (2016).
- [3] **D. Pally**, « Fonctionnalisation électrochimique de matériaux carbonés : application à la détection de micropolluants métalliques : nickel et plomb ». Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (2016).
- [4] **A. Adenier, M. C. Bernard, M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson, F. Podvorica**, « Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryl diazonium Salts ». *Journal of American Chemical Society* (2001).
- [5] **R. Hernandez, A. F. Diaz, R. Waltman, J. Bargon**, « Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations ». *Journal of Physical Chemistry* (1984).
- [6] **M. J. Pezard**, « Synthèse d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique et insertion dans un système micro fluide ». Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon (2015).
- [7] **N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, M. V. B. Zanoni**, « Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry ». *Journal of Brazilian Chemical Society* (2003).
- [8] **F. Bedioui, S. Griveau**, « Voltampérométrie sur électrode solide : Diverses géométries d'électrode ». *Technique de l'ingénieur* (2009).
- [9] **L. Oularbi**, « Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et Ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques ». Thèse de Doctorat de Physico-chimie des matériaux et électrochimie, Université de Casablanca (2018).
- [10] **R. Lamari**, « Développement de capteurs électrochimiques pour la détection du mcrésol en phase aqueuse ». Thèse de Doctorat, Université de Annaba (2018).
- [11] **J. T. Rotruck, A. L. Pope, H. E. Ganther et al**, « Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxydase ». *Science* (1973).

- [12] **Y. Li et Y. Fan**, « Doping competition of anions during the electropolymerization of pyrrole in aqueous solutions ». *Synthetic Metals* (1996).
- [13] **G. B. Street et al**, « Preparation and characterization of neutral and oxidized polypyrrole films ». *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (1982).
- [14] **G. Gellerstedt, R. Agnemo**, « The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide Part III. The oxidation of conjugated carbonyl structures ». *Acta Chem. Scand* (1980).
- [15] **M. Kazmierczak, P. Vicot**, « Note relative au peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse ». *Direction des Risques Accidentels* (2014).
- [16] **Fiche toxicologique n° 123**, « Peroxyde d'hydrogène et solutions aqueuses ». *Institut national de recherche et de sécurité* (2020)
- [17] **J. Lemarquand, J. Triolet**, « Les peroxydes et leur utilisation ». *Institut national de recherche et de sécurité* (2007).
- [18] **D. Price**, « The determination of hydrogen peroxide in sea water using flow injection with chemiluminescence detection ». *Thèse de doctorat, University of Plymouth* (1995).
- [19] **A. I. Vogel**, « *Quantitative Chemical Analysis* ». 5th Edn of Longman Scientific and Technical (1989).
- [20] **W. C. Schumb, C. N. Sanerfield and R. L. Wentworth**, « *Hydrogen Peroxide* ». American Chemical Society (1995).
- [21] **P. Vollhardt, N. Schore**, « *Organic Chemistry* ». W. H. Freeman & Co. New York (1987).
- [22] **Y. K. Hsu, Y. C. Chen, et Y. G. Lin**, « Spontaneous formation of CuO nanosheets on Cu foil for H₂O₂ detection ». *Applied Surface Science* (2015).
- [23] **W. Jia, et al**, « Electrocatalytic oxidation and reduction of H₂O₂ on vertically aligned Co₃O₄ nanowalls electrode: Toward H₂O₂ detection ». *Electroanalytical Chemistry* (2009).
- [24] **M. K. Masud, et al**, « Nanoarchitected peroxidase-mimetic nanozymes Mesoporous nanocrystalline alpha- or gamma-iron oxide? ». *Journal of Materials Chemistry B* (2019).
- [25] **C. Song, et al**, « High peroxidase-like activity realized by facile synthesis of FeS₂ nanoparticles for sensitive colorimetric detection of H₂O₂ and glutathione ». *Biosensors Bioelectronics* (2020).
- [26] **Zhao, et al**, « An amperometric biosensor for the detection of hydrogen peroxide released from human breast cancer cells ». *Biosensors Bioelectronics* (2013).

- [27] **S. Xu, et al**, « A third-generation hydrogen peroxide biosensor based on horseradish peroxidase cross-linked to multi-wall carbon nanotubes ». *Microchimica Acta* (2011).
- [28] **N. M. Wilson, et D. W. Flaherty**, « Mechanism for the Direct Synthesis of H₂O₂ on PdClusters: Heterolytic Reaction Pathways at the Liquid-Solid Interface ». *Journal of the American Chemical Society* (2016).
- [29] **Y. Huang, et al**, « A strategy for the formation of gold-palladium supra-nanoparticles from gold nanoparticles of various shapes and their application to high-performance H₂O₂ sensing ». *Journal of Physical Chemistry* (2015).
- [30] **S. Chen, R. Yuan, Y. Chai, F. Hu**, « Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: A review ». *Microchimica Acta* (2013).
- [31] **C. Del Real Mata**, « Enhanced Hydrogen Peroxide Detection Sensitivity through Electrochemistry and Colorimetric Assays assisted by Plasmonic Materials ». *Mémoire Master, Université McGill Canada* (2021).
- [32] **J. P. Bailon, J. M. Dorlot**, « Des matériaux 3ème édition ». *Presses Internationales Polytechnique* (2000).
- [33] **H. Kausch**, « Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques : Principes de mise en oeuvre ». *Presses polytechniques et universitaires romandes* (2001).
- [34] **H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger**, « Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x ». *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, (1977).
- [35] **C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid**, « Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene ». *Physical Review Letters* (1977).
- [36] **A. G. MacDiarmid**, « Synthetic Metals : a novel role for organic polymers ». *Current Applied Physics* (2001).
- [37] **A. E. Taouil**, « Effets des ultrasons haute fréquence sur l'électrosynthèse des polymères conducteurs ». *Thèse de l'université de Franche-Comté* (2011).
- [38] **V. Bocchi, G. P. Gardini, S. Rapi**, « Highly electroconductive polypyrrole composites ». *Journal of Materials Science letters*, (1987).

- [39] **M. Omastova, J. Pavlinec, J. Pionteck, F. Simon**, « Synthesis electrical properties and stability of polypyrrole-containing conducting polymer composites ». *Polymer International* (1996).
- [40] **K. Anuar, H. N. M. Ekarmul Mahumud, L. M. Yee, N. Hanipah**, « Electrochemical preparation and characterization of polypyrrole-polyethylene glycol conducting polymer composite films ». *Pacific Journal of Science and Technology* (2006).
- [41] **L. Olmedo, L. Hourquebie, P. Buvat**, « Commissariat à l'enregie atomique » Antec/ Society of plastics engineers (1997).
- [42] **J. A. Walker, L. F. Warren, E. F. Witucki**, « New chemically prepared conducting “ pyrrole blacks ” ». *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry* (1988).
- [43] **J. W. Kim, F. Liu, H. J. Choi**, « Polypyrrole/clay nanocomposite and its electrorheological characteristics ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2002).
- [44] **S. J. Peighambardoust, B. Pourabbas**, « Synthesis and characterization of conductive polypyrrole/montmorillonite nanocomposites via one-pot emulsion polymerization ». *Macromolecular Symposia* (2007).
- [45] **R. E. Myers**, « Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles ». *Journal of Electronic Materials* (1986).
- [46] **M. Yurtsever, E. Yurtsever**, « Dimerization of Pyrrole ». *Journal of Chemistry* (1997).
- [47] **B. François**, « Les polymères conducteurs : synthèse et dopage par voie chimique » GFP (1993).
- [48] **J. Lei, Z. Cai, C. R. Martin**, « Effect of reagent concentrations used to synthesize polypyrrole on the chemical characteristics and optical and electronic properties of the resulting polymer ». *Synthetic Metals* (1992).
- [49] **O. Hamouma, D. Oukil, M. Omastová, M. M. Chehimi**, « Flexible paper@carbon nanotube@polypyrrole composites: The combined pivotal roles of diazonium chemistry and sonochemical polymerization ». *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects* (2018).
- [50] **A. Hamam, D. Oukil, A. Dib, H. Hammache, L. Makhoulfi, B. Saidani**, « Polypyrrole coated cellulosic substrate modified by copper oxide as electrode for nitrate electroreduction ». *Surface Review and Letters* (2015).

- [51] **T. Kazuyoschi, S. Tokushige, T. Michio, Y. Tokio, Y. Jun, D. Yasuo**, « ESR study for the oxidation of pyrrole in the presence of a spin trap ». *Synthetic Metals* (1989).
- [52] **J. Heinze**, « Electronically conducting polymers ». *Topic in current chemistry* (1990).
- [53] **E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz**, « Spectroelectrochemical study of polypyrrole films ». *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* (1983).
- [54] **P. Audebert, J. M. Catel, G. Lecoustumer, V. Duchenet, P. Hapiot**, « Electrochemical oxidation of five-unit heterocycles: a discussion on the possible dimerization mechanisms ». *Journal of physical Chemistry* (1995).
- [55] **R. J. Waltman, J. Bargon**, « Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology ». *Canada Journal of Chemistry* (1986).
- [56] **A. F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J. B. Torance**, « Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers ». *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* (1981).
- [57] **S. H. Hong, B. H. Kim, J.H. Jung, J. Joo, J. W. Kim, H. J. Choi**, « Physical characterization of emulsion intercalated polyaniline–clay nanocomposite». *Current Applied Physics* (2001).
- [58] **Z. Guo, B. Richard, H. Kaner, T. Hahn, K. Shin, A. B. Karki, D. P. Young**, « Fabrication and characterization of iron oxide nanoparticles filled polypyrrole nanocomposites ». *Journal of Nanoparticle Research* (2009).
- [59] **H. V. R. Dais, M. Fianchini, R. M. G. Rajapakse**, « Greener method for high-quality polypyrrole ». *Polymer* (2006).
- [60] **R. Akinyeye, I. Michira, M. Sekota, A. Al-Ahmed, P. Baker, E. Iwuoha**, « Electrochemical interrogation and sensor applications of nanostructured polypyrroles ». *Electroanalysis* (2006).
- [61] **K. Boukerma, J. Y. Piquemal, M. M. Chehimi, M. Mravčáková, M. Omastová, P. Beaunier**, « Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites ». *Polymer* (2006).
- [62] **W. Djeghboub**, « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation. ». *Mémoire de magistère, Université Constantine* (2010).

- [63] **S. Imamura, I. Fukuda, S. Ishida**, « Wet oxidation catalyzed by ruthenium supported on cerium (IV) oxides ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1988).
- [64] **F. Stüber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias, A. Fabregat**, « Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater ». *Topics in Catalysis* (2005).
- [65] **G. Poillerat**, « Electrocatalyse sur oxydes métalliques ». *Journal de Physique IV* (1994).
- [66] **V. S. Mishra, V. V Mahajani et J. B. Joshi**, « Reviews Wet Air Oxidation. ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1995).
- [67] **S. Keav**, « Activité et stabilité de catalyseurs métalliques supportés sur oxydes testes en oxydation voie humide du phénol ». Thèse de doctorat, l'université de Poitiers (2006).
- [68] **P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal**, « Nouveau traité de Chimie Minérale ». *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie* (1962).
- [69] **N. H. Kim, H. W. Kim**, « Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering ». *Materials letters* (2004).
- [70] **J. Jousot-Dubien**, « Nouveau traité de Chimie Minérale ». *Masson & Cie* (1962).
- [71] **R. W. G. Wyckoff**, « Crystal structures ». *Interscience Publishers* (1960).
- [72] **S. J. Chen, Y. C. Lui, J. G. Ma, D. X. Zhao, Z. Z. Zhi, Y. M. lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan**, « High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn ». *Journal of Crystal Growth*, (2002).
- [73] **L. Liao, J. C. Li, D. F. Wang, C. Liu, C. S. Liu, Q. Fu, L. X. Fan**, « Field emission property improvement of ZnO nanowires coated with amorphous carbon and carbon nitride films ». *Nanotechnology* (2005).
- [74] **D. J. Sirbuly, M. Law, H. Yan, P. Yang**, « Semiconductor Nanowires for Subwavelength Photonics Integration ». *Journal Physical Chemistry* (2005).
- [75] **M. Haruta, J. Lemaitre, F. Delannay and B. Delmon**, « Preparation and properties of colloidal spherical particles of molybdenum and cobalt sulfides ». *Journal of Colloid and Interface Science* (1984).
- [76] **M. Andres, H. Charcosset, P. Chiche, L. Davignon, G. Djega-Mariadassou, J.P. Joly, S. Pregermain**, « Catalysis of coal hydroliquefaction by synthetic iron catalysts ». *Fuel* (1983).

- [77] **P.K. Gallaher, D.W. Johnson**, « Kinetics of the formation of BaSnO₃ from barium carbonate and tin (IV) oxide or oxalate precursors ». *Thermochimica Acta* (1972).
- [78] **Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi**, « Influence of preparation method and additive for Cu-Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels ». *Applied Catalysis A* (2005).
- [79] **V. Ponec, G. C. Bond**, « *Catalysis by Metals and Alloys* ». Elsevier (1996).
- [80] **R. V. Choudhary, S. H. Vaidya** « Adsorption of copper nitrate from solution on silica gel ». *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (1982).
- [81] **I. Capek**, « Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions ». *Advances in Colloid and Interface Science* (2004).
- [82] **S. Desportes**, « Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé application à la synthèse de catalyseurs supportés ». Thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse (2005).
- [83] **L. Barthe**, « Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé : élaboration de catalyseurs supportés ». Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse (2007).
- [84] **G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs**, « *Preparation of Catalysts III* ». Elsevier (1983).
- [85] **F. Pinna**, « Supported metal catalyst preparation ». *Catalysis Today* (1998).
- [86] **T. Rapecki, M. Donten, Z. Stojek**, « Electrodeposition of polypyrrole–Au nanoparticles composite from one solution containing gold salt and monomer ». *Electrochemistry communications* (2010).
- [87] **R. Aitout, L. Makhloufi, B. Saidani**, « Kinetics of copper electrodeposition onto Polypyrrole films previously synthesised onto iron in oxalic aqueous solution. Application to electrocatalysis ». *Thin Solid Films* (2006).
- [88] **J. L. Reddinger, J. R. Reynolds**, « Electroactive, π - Conjugated Polymers based on Transition Metal-Containing Thiophenes ». *Synthetic Metals* (1997).
- [89] **X. J. Zhou, A. J. Harmer, N. F. Heinig, K. T. Leung**, « Parametric Study on Electrochemical Deposition of Copper Nanoparticles on an Ultrathin Polypyrrole Film Deposited on a Gold Film Electrode ». *Langmuir* (2004).
- [90] **T. Rapecki, Z. Stojek, M. Donten**, « Nucleation of metals on conductive polymers: Electrodeposition of silver on thin polypyrrole films ». *Electrochimica Acta* (2013).

- [91] **A. Chen, H. Wang, X. Li**, « One-step process to fabricate Ag–polypyrrole coaxial nanocables ». *Chemical Communications* (2005).
- [92] **S. Wang, G. Shi**, « Uniform silver/polypyrrole core-shell nanoparticles synthesized by hydrothermal reaction ». *Materials Chemistry and Physics* (2007).
- [93] **M. Gniadek, M. Donten, Z. Stojek**, « Electroless formation of conductive polymer–metal nanostructured composites at boundary of two immiscible solvents. Morphology and properties ». *Electrochimica Acta* (2010).
- [94] **M. Gniadek, S. Modzelewska, M. Donten, Z. Stojek**, « Modification of Electrode Surfaces: Deposition of Thin Layers of Polypyrrole–Au Nanoparticle Materials Using a Combination of Interphase Synthesis and Dip-in Method ». *Analytical Chemistry* (2010).
- [95] **Y. Li, G. Shi**, « Electrochemical Growth of Two-Dimensional Gold Nanostructures on a Thin Polypyrrole Film Modified ITO Electrode ». *Journal of physical chemistry B* (2005).
- [96] **A. Alqudami, S. Annapoorni, P. Sen, R.S. Rawat**, « The incorporation of silver nanoparticles into polypyrrole: Conductivity changes ». *Synthetic Metals* (2007).
- [97] **M. Grzeszczuk, P. Poks**, « The HER performance of colloidal Pt nanoparticles incorporated in polyaniline ». *Electrochimica Acta* (2000).
- [98] **M. A. Chougule, S. Sen, V. B. Patil** « Facile and efficient route for preparation of polypyrrole–ZnO nanocomposites: microstructural, optical and charge transport properties ». *Journal of applied polymer science* (2012)
- [99] **D.P. Valença, K.G.B. Alves, C.P. De Melo, N. Bouchonneau**, « Study of the efficiency of polypyrrole/ZnO nanocomposites as additives in anticorrosion coatings ». *Journal of Materials Research* (2015).

Chapitre II

Conditions

**expérimentales et
techniques d'étude et
de caractérisation**

II. Conditions expérimentales et techniques d'étude et de caractérisation

Dans ce chapitre, nous présentons le matériel et les méthodes utilisées pour l'élaboration des films composites à base de PPy et de nanoparticules de ZnO déposées sur un alliage de titane nommé Ti6Al4V ou TA6V. Les nanoparticules ZnO sont préparées par la méthode d'imprégnation sur des supports en Alumine (Al_2O_3) et sont dispersées dans la solution monomérique afin de les intégrer dans la matrice du polypyrrole, les films obtenus sont nommés : PPy@TA6V et PPy-ZnO@TA6V. Nous décrivons également les mesures faites pour la détection électrochimique du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par ces films composites ainsi que les différentes techniques d'analyses qui ont servi à leur caractérisation.

II.1 Conditions expérimentales

II.1.1 Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule électrochimique où on introduit une électrode de travail, une contre électrode (grille de platine, électrode auxiliaire) et une électrode de référence au calomel saturée (ECS). Le tout est plongé dans l'électrolyte d'étude dans un milieu aéré à température ambiante (Figure II-1).

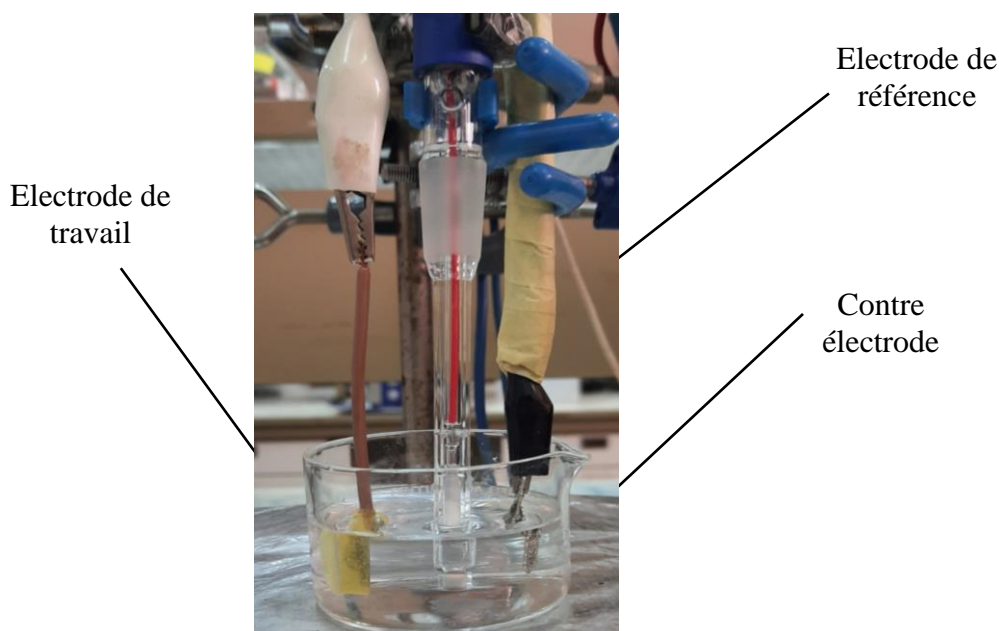


Figure II-1 : La cellule électrochimique à trois électrodes.

❖ Électrode de référence (ER)

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

❖ Électrode auxiliaire (CE)

La contre électrode est une grille de platine de surface très grande par rapport à l'électrode de travail. Son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans le montage à trois électrodes. Elle représente également le siège d'une réaction électrochimique.

❖ Électrode de travail (ET)

L'électrode de travail est constituée d'un support en alliage de titane nommé Ti6-Al-4V ou TA6V, de composition de 6% en poids d'aluminium et 4% en poids de vanadium et des éléments résiduels (carbone < 0,08 %, fer < 0,30 %, oxygène < 0,20 %, azote < 0,07 %). La surface géométrique de notre électrode est de $2 \times (2,2 \times 0,8) + 2 \times (2,2 \times 0,2) + 2 \times (0,2 \times 0,8) \text{ cm}^2$ sur laquelle nous avons déposé des couches de polypyrrole (Figure II-2). Pour la partie électrodéposition du composite PPy-ZnO et la partie application à la réduction du H_2O_2 , nous avons fixé la surface à 1 cm^2 .

Avant le processus de revêtement, l'électrode de TA6V est polie mécaniquement au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (600, 1200, 2400), rincée à l'eau distillée, puis nettoyée aux ultrasons dans un bain de mélange d'eau distillée et éthanol pendant 5 min, séchée à l'air et utilisée immédiatement.

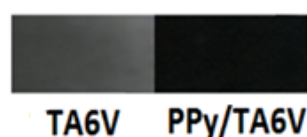


Figure II-2 : Électrode de TA6V recouverte de PPy.

II.1.2 Dispositifs électrochimiques

Pour les mesures électrochimiques, nous avons utilisé un montage qui comporte un Potentiostat/Galvanostat de marque AUTOLAB qui permet d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps (Figure II-3). Les électrodes : de travail (ET), de référence (ER) et auxiliaire (CE) sont reliées au Potentiostat/Galvanostat. Le tout est relié à un micro-ordinateur et les mesures sont conduites grâce à des logiciels d'application développés sous Windows (GPES, Fra).



Figure II-3 : Représentation de l'appareillage électronique utilisé.

II.1.3 Produits chimiques et réactifs utilisés

Tous les produits nécessaires pour les différentes synthèses sont de grade analytique et ont été utilisés sans purification préalable. Le tableau II-1 résume les caractéristiques des produits utilisés.

Tableau II-1 : Caractéristiques générales des produits utilisés.

Nom de produit	Formule	Marque de produit	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Densité (g/cm ³)
Éthanol	C ₂ H ₅ OH	Sigma-Aldrich	46,07	96%	0,7893
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Biochem	98,079	96% - 98%	1,84
Acide chlorhydrique	HCl	Organic	36,458	36%	1,18

Perchlorate du lithium	LiClO ₄	Fluka	106,392	98%	2,43
Acide oxalique	C ₂ H ₂ O ₄ , 2H ₂ O	Pro labo	126,07	98%	1,9
Pyrrole	C ₄ H ₅ N	Alpha Aezar	67,09	98%	0,96
Nitrate de zinc	(Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)	Biochem	297,48	98,8%	/
SDS (dodecyle sodium sulfate)	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	Biochem	288,38	59%	/
Hydroxyde de sodium	NaOH	Rectapur	39,997	99%	2,13
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Biochem	34,01	30%	1,45
Ferricyanure de potassium	K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O	Panreac Quimica SA	422,41	99,5%	/
Chlorure de potassium	KCl	Biochem	74,551	99%	/
Hydrogènephosphate du potassium	KH ₂ PO ₄	Biochem	136,086	99,5%	/
Hydrogènephosphate de potassium	K ₂ HPO ₄	Biochem	174,2	99%	/

II.1.4 Solutions électrolytiques et mode opératoire

II.1.4.1 Préparation des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)

La méthode d'imprégnation est l'une des techniques de préparation qui permet d'obtenir des catalyseurs ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase

active. Cette méthode peut être définie par le dépôt à partir d'une solution, d'un précurseur adéquat et/ou des agents actifs sur le support choisi [1].

Cette méthode comporte les étapes suivantes : **dissolution, agitation, vaporisation, séchage et calcination**. L'organigramme et le montage de synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc sont représentés sur les figures (II-4(a)) et (II-4(b)) respectivement.

Une solution aqueuse de nitrate de zinc, ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de teneur massique différentes 10%, est ajoutée goutte à goutte sur le support (Al_2O_3). L'évaporation à sec du mélange est effectuée sur une plaque chauffante en agitant constamment. La poudre résultante une fois séchée à l'étuve à 110°C pendant 24 heures, est calcinée à 410°C durant 4 heures avec une vitesse de montée de 5°C par minute.

La calcination des poudres a été effectuée dans un four à moufle de marque NABERTHERM.

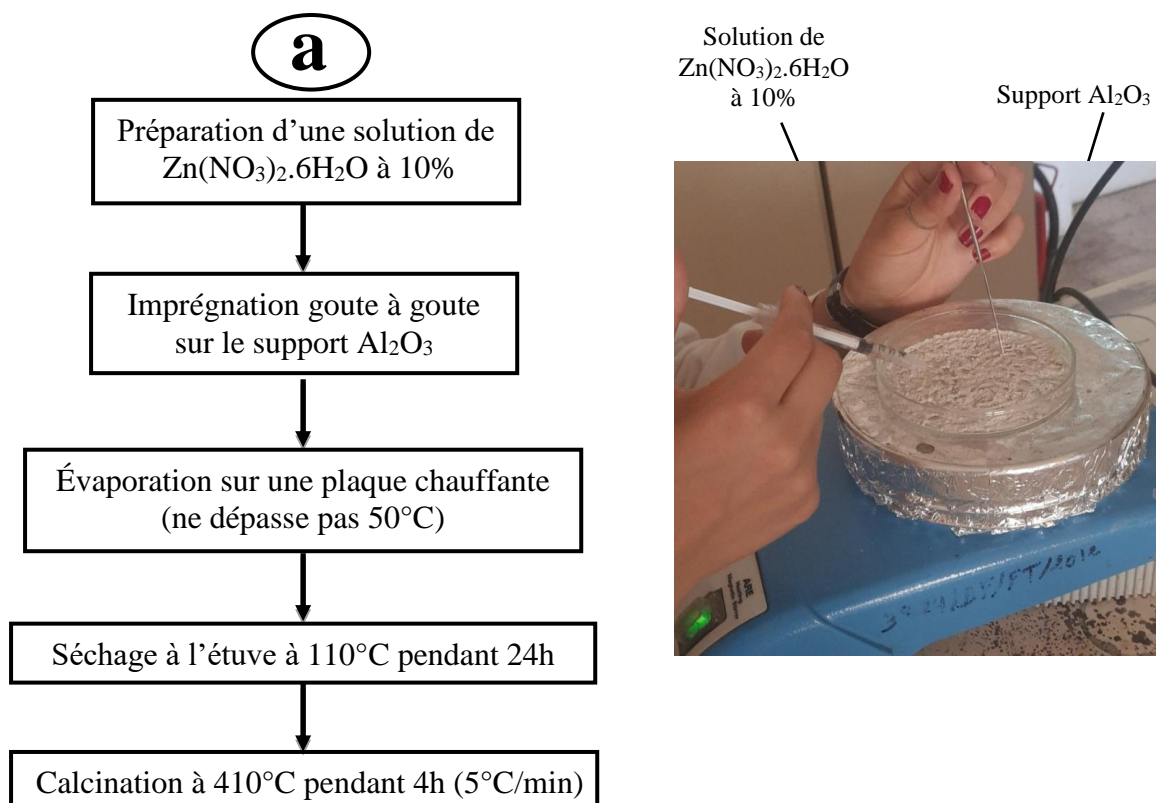


Figure II-4 : Organigramme(a) et montage(b) de synthèse des nanoparticules ZnO.

Cette méthode a été utilisée pour préparer des séries de catalyseurs de ZnO de teneur 10% nommés :

- ✓ ZnO/Al₂O₃ (alumine mésoporeuse de surface spécifique = 224 m²/g et de volume poreux de 0,4 cm³/g, diamètre des pores de 6nm).

II.1.4.2 Préparation des électrodes PPy/TA6V et PPy-ZnO/TA6V

❖ Traitement thermique du support TA6V

Afin d'améliorer l'adhérence des revêtements de polypyrrole, une attaque au peroxyde alcalin à température ambiante et à 50°C a été effectuée pour prétraiter la surface du métal TA6V poli. Le prétraitement de la surface du métal est effectué suivant le protocole décrit dans plusieurs travaux de recherche [2]. Ce prétraitement a permis d'obtenir des revêtements de polypyrrole de qualité supérieure avec d'excellentes propriétés d'adhérence et de couverture des surfaces en métal et en alliage [3] [2].

Le protocole consiste à immerger le substrat métallique dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 0,5M) et de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂ 1M) à température ambiante et à 50°C sous agitation pendant 30 min (Figure II-5).

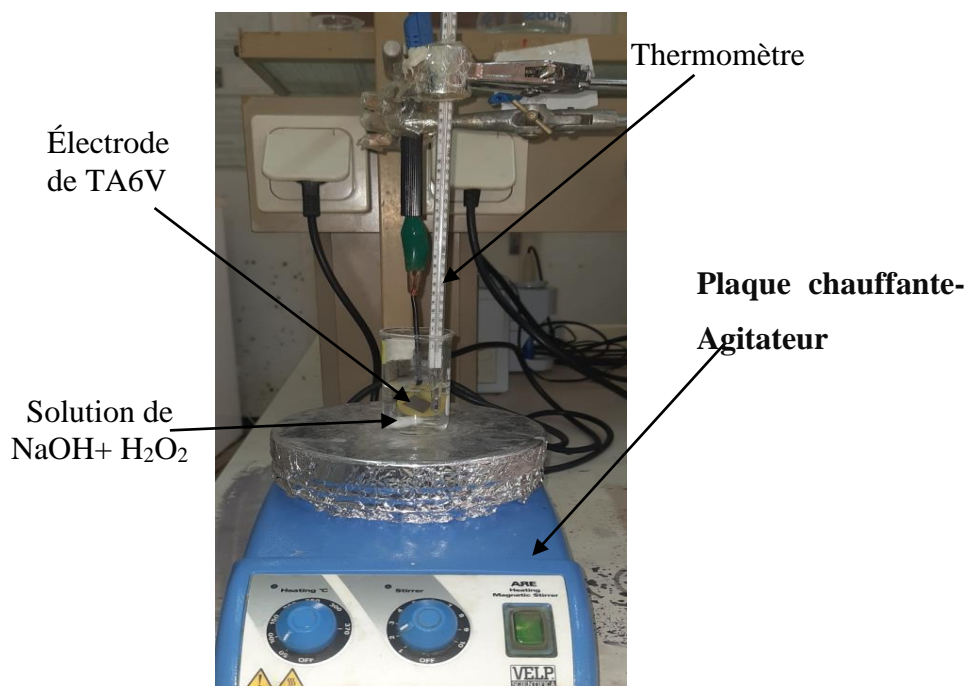


Figure II-5 : Montage utilisé pour le traitement thermique de la surface de TA6V synthèse des nanoparticules ZnO.

❖ Préparation des couches de PPy et PPy-ZnO sur le TA6V

L'électrodéposition de PPy sur l'électrode de TA6V a été effectuée, par voltampérométrie cyclique, par mode galvanostatique et par mode chronoampérométrie à température ambiante, dans une solution de 50 ml d'acide oxalique (0,1M), contenant le monomère pyrrole (0.1M).

Quant à la préparation du composites PPy-ZnO, tout d'abord, 30mg de poudre de nanoparticules ZnO a été introduite dans 50 ml d'acide oxalique (0,1 M) et dispersées par ajout d'un tensioactif SDS 10^{-4} M (Dodécyl sulfate de sodium) dans un bain à ultrasons pendant 1h à température ambiante. Ensuite, le monomère pyrrole (0.1M) a été ajouté au mélange réactionnel et agité pendant 5 min sous ultrasons.

Les films obtenus (PPy@TA6V et PPy-ZnO@TA6V) sont rincés à l'eau distillée et séchés à la température ambiante avant de les soumettre à la caractérisation.

II.2 Techniques de caractérisation électrochimique

II.2.1 Voltammétrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique basée sur la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyse et d'enregistrer la réponse en courant. Les courbes de polarisation $I = f(E)$ (ou courbes intensité potentiel) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu [4]. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont présentées sur la Figure II-6 [5] :

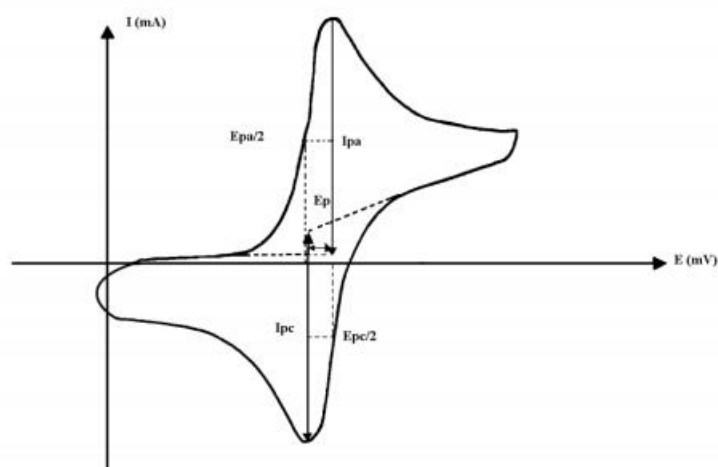


Figure II-6 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique et ses grandeurs caractéristiques.

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

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

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

ΔE : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} [6].

II.2.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer un saut de potentiel à partir du potentiel d'équilibre (courant nul) jusqu'à une valeur fixe, à laquelle s'effectue la réaction à l'électrode, et à mesurer le courant en fonction du temps. Sous ces conditions, le système a fait une transition d'aucune réaction à la réaction d'état stable, contrôlé par le taux de transfert de masse d'espèces électroactives vers la surface de l'électrode. Une telle transition est toujours suivie par la variation de courant jusqu'à ce que l'état stable soit accompli, comme décrit par l'équation de Cottrell [7].

$$i = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{II-1})$$

Où :

i : la densité de courant ($A \cdot cm^{-2}$), n : le nombre d'électrons échangés, F : la constante de Faraday 96500 (C/mol), D : coefficient de diffusion ($cm^2 \cdot s^{-1}$), C : la concentration ($mole \cdot cm^{-3}$) et t : temps (s).

Le courant est une fonction linéaire de $t^{-1/2}$, cette linéarité permet de déduire le coefficient de diffusion D de la pente de la droite. Dans le cas des systèmes hétérogènes sous contrôle de la diffusion, les valeurs élevées du courant initial est due à l'augmentation des germes sur la surface toute fois que la nucléation est impliqué. La forme d'une courbe courant-temps est présentée sur la (Figure II-7) [8].

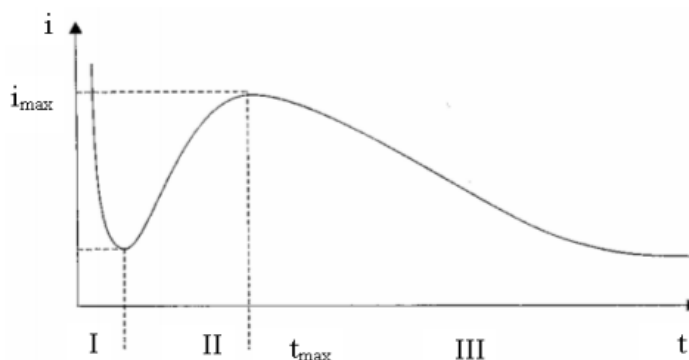


Figure II-7 : Allure générale d'une courbe courant-temps.

II.2.3 Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique largement utilisée à des fins analytiques, pour caractériser une électrode, un dépôt et pour étudier des mécanismes réactionnels. Le principe de cette technique consiste à imposer un courant (I) à l'électrode et enregistrer la variation du potentiel (E) en fonction de temps (s). Cette technique permet la préparation des films adhérents avec une épaisseur contrôlée et des films de stabilité remarquable.

II.2.4 Mesures d'impédances électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à suivre la réponse d'un système électrochimique soumis à des perturbations sinusoïdales (E ou i) de faible amplitude ; ce qui offre des informations sur les propriétés physico-chimiques du système à l'interface métal/solution. La réponse d'une tension alternative (sinusoïdale) de faible amplitude sera un courant alternatif déphasé d'un angle φ (Figure II-8) :

$$E(t) = E \sin(\omega t) \quad (\text{II-2})$$

$$i(t) = i \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II-3})$$

ω : Pulsation ($\omega = 2\pi f$) ;

f : Fréquence de la perturbation (Hz) ;

φ : Déphasage [9].

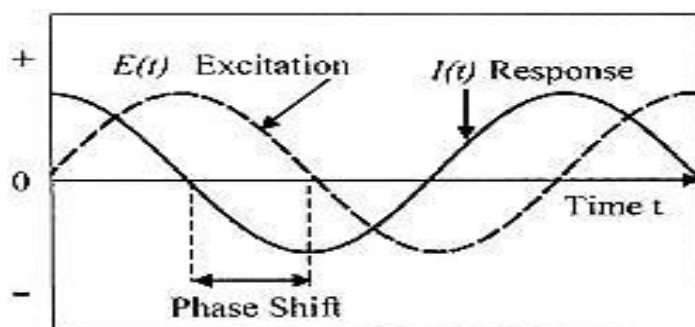


Figure II-8 : La réponse d'une excitation par une tension sinusoïdale.

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ d'un système peut être définie par un nombre complexe : une partie réelle Z_r et une partie imaginaire Z_j :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{II-4})$$

Avec ;

$$j = \sqrt{-1} ;$$

$|Z(\omega)|$ Module de l'impédance.

La corrélation entre l'impédance et le circuit électrique équivalent facilitera l'interprétation des mesures d'impédance. La représentation des données d'impédance électrochimique peut être présentée selon deux types de diagrammes : Les diagrammes de Bode et de Nyquist, ce dernier est représenté par l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle (Figure II-9).

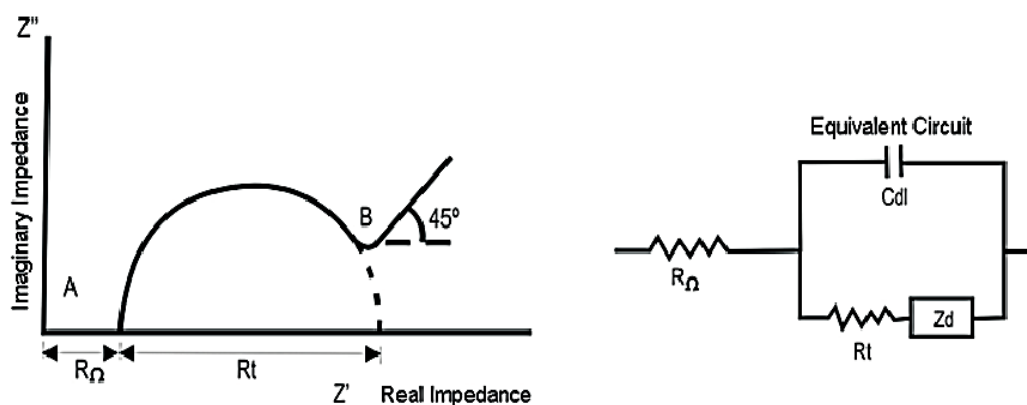


Figure II-9 : (A) Représentation du diagramme de Nyquist, B) Circuit électrique équivalent de Randles.

A : Région de hautes fréquences (MHz - KHz) ;

B : Région de basses fréquences (Hz- μ Hz) ;

R_t : Résistance de transfert de charges électroniques ;

Z_d : Impédance de diffusion ;

C_{dl} : Capacité de double couche [10].

II.3 Techniques de caractérisation physico-chimique

II.3.1 La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie Infrarouge est une méthode d'analyse structurale non destructive et qui nécessite peu ou aucune préparation de l'échantillon. Cette méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge moyen entre 400 et 4000 cm^{-1} par la matière, qui affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques. Le spectre IR qui en résulte permet d'identifier les liaisons. Dans les spectres d'absorption de l'infrarouge, chaque bande correspond à des mouvements de vibration des atomes ou des groupes atomiques qui constituent le composé donnant naissance à un moment dipolaire oscillant [11]. La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouge peut être :

Soit la transmission : $T = I/I_0$ (II-5)

Soit l'absorption : $A = -\log(T)$ (II-6)

Où I et I_0 représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon.

Le mode transmission infrarouge a été le plus largement utilisé en raison de sa simplicité de mise en œuvre, la possibilité d'utiliser différentes références comme par exemple un substrat avec ou sans dépôt métallique, ou bien l'air. Son principe de fonctionnement est illustré sur la figure II-10 [12]. Elle a comme buts de déduire la nature des liaisons et des groupements fonctionnels des composés examinés, le suivi d'une purification ou de l'évolution d'une réaction et éventuellement, le dosage d'un composé. Cette technique est parfaitement indiquée pour l'analyse de nos films.

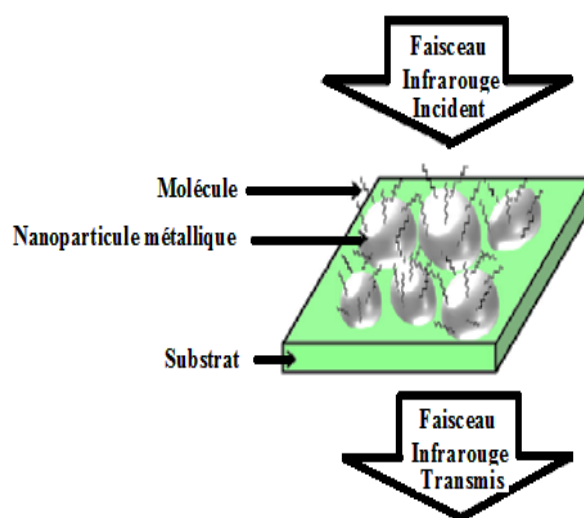


Figure II-10 : Schéma de principe d'une mesure en mode transmission avec un substrat.

II.3.2 Diffraction de rayon X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi [13]. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante (Figure II-11), il faut :

$$2d \sin \theta = n \lambda \text{ (Relation de Bragg) (II-7)}$$

Où : d est la distance des plans réticulaires, λ la longueur d'onde et n l'ordre de la réflexion. Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif [14].

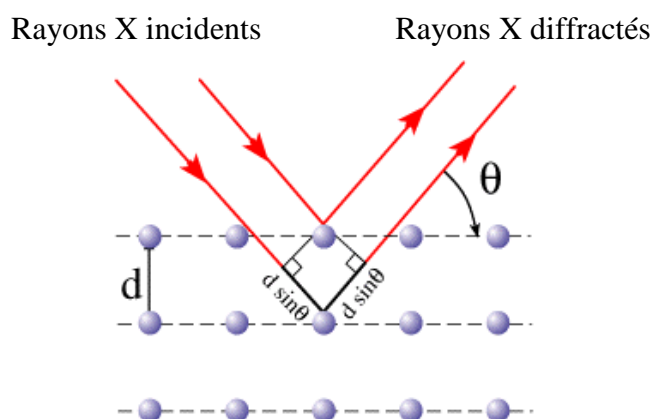


Figure II-11 : Principe de la loi de Wulff-Bragg.

Nos échantillons ont été analysés par un diffractomètre de type "PanalyticalEmpyrean" (Figure II-12). L'appareil est mis en mode rasant avec un angle d'incidence égal à 1 degré, une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA avec une anode en cuivre. Le pas angulaire d'enregistrement est égal à 0.0260 degré (2θ) et un temps de 20 secondes ; l'échantillon est posé sur un goniomètre de rayon de 240 mm.



Figure II-12 : Photographie d'un diffractomètre de type "PanalyticalEmpyrean".

II.3.3 L'angle de contact

L'angle de contact permet de déterminer la mouillabilité et d'étudier la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface. Ce paramètre est donc déterminé par la mesure de l'angle formé entre la tangente de profil d'une goutte déposée sur le substrat et la surface de celui-ci.

Cette technique permet de vérifier l'homogénéité d'une surface avec une bonne résolution spatiale [15, 16] et de déterminer exactement l'énergie libre d'adhésion entre liquide et solide à leur interface d'interaction [17]. Plus une surface est hydrophobe, plus l'angle créé par une goutte d'eau sera élevé, et inversement dans le cas d'une surface hydrophile. En effet, une surface hydrophile est une surface qui forme un angle de contact inférieur à 90° avec une goutte d'eau dé-ionisé, alors qu'une surface hydrophobe crée un angle entre 90° et 180° avec le liquide.

L'angle de contact est influencé par l'état de surface [18]. Il est important de bien nettoyer la surface de l'échantillon avant d'effectuer les mesures d'angle de contact.

La technique de mouillabilité est basée sur la détermination de l'angle de raccordement à la jonction des phases solide/liquide/vapeur. Cet angle de raccordement du liquide sur le solide est déterminé par les énergies superficielles du liquide et du solide (γ_{LG} , γ_{SG}) et interfaciales (γ_{SL}) des phases en équilibre suivant la relation de Young-Dupré [19] :

$$\gamma_{LG} \cos \theta + \gamma_{SL} - \gamma_{SG} = 0 \quad (\text{II-8})$$

Où : γ_{SG} est la tension superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide ; γ_{SL} est l'énergie libre interfaciale entre le solide et le liquide ; γ_{LG} est la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur ; θ est l'angle de contact.

La relation donnée par l'équation précédente peut être représentée vectoriellement suivant le modèle de Young-Dupré comme montré sur la Figure II-13.

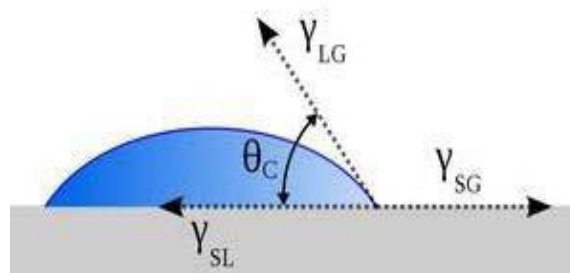


Figure II.13 : Angle de mouillage d'un liquide sur une surface solide et l'équilibre des forces à l'interface air/liquide/solide.

L'appareillage utilisé dans notre étude est de type "goniomètre G10 de KRÜSS" (Figure II-13). Les essais ont été réalisés par la méthode de la goutte posée. Cette méthode consiste à déposer une goutte du solvant (eau) 5 μ l sur l'échantillon à l'aide d'une micro seringue. L'image de la goutte est prise par une caméra vidéo et l'angle de contact est mesuré automatiquement par le logiciel de l'appareil "ADVANCE". Une moyenne des mesures de l'angle de contact est effectuée sur trois gouttes d'eau déposées à des endroits différents de la surface.

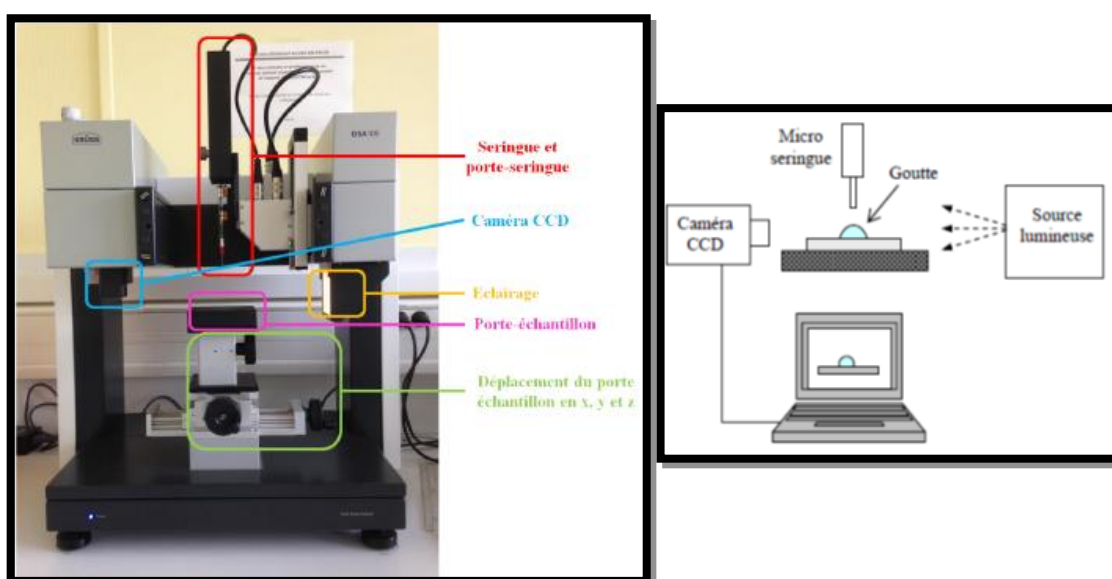


Figure II-14 : Photographie du goniomètre Krüss et schéma de principe de la mesure d'angle de contact.

II.3.4 Microscope optique (MO)

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces d'électrodes.

Nos échantillons ont été analysés par un microscope optique de type "Zwick ZHV10" (Figure II-15). Ce microscope est piloté par un logiciel "testXpert" permettant l'acquisition et le traitement éventuel des résultats expérimentaux.



Figure II-15 : Photographie d'un microscope optique de type "Zwick ZHV10".

Références bibliographiques

- [1] **M. CHERFINI**, « Préparation, caractérisation et réactivité des catalyseurs monométalliques supportés dans la réduction de la fonction carbonyle ». Résumé de mémoire de Magister en chimie, USTHB (2006).
- [2] **S. T. Earley, D. P. Dowling, J. P. Lowry, C. B. Breslin**, « Formation of adherent polypyrrole coatings on Ti and Ti-6Al-4V alloy ». Synthetic Metals (2005).
- [3] **S. E. Lowther, C. Park, J. G. Smith**, « Composites and Polymers Branch ». NASA Langley Research Center (1999).
- [4] **K. HADDAD, A. GUENAOUI**, « Synthèse sonochimique et caractérisation d'un film de polypyrrole déposé sur un support en papier décoré de nanotubes de carbone. Etude de son activité électrocatalytique ». Mémoire de Master en génie des procédés, université de Bejaia (2017).
- [5] **A. BAHLOUL**, « Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂ ». Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-SETIF (2011).
- [6] **C. Largeot**, « Développement de supercondensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active ». Thèse de Doctorat, Université Toulouse III (2009).
- [7] **Southampton Electrochemistry Group**, « Instrumental Methods in Electrochemistry ». Chichester : E. Horwood (1985).
- [8] **T. Uchida, Y. Morikawa, H. Ikuta, M. Wakihara, K. Suzuki**, « Chemical Diffusion Coefficient of Lithium in Carbon Fiber ». Journal of the electrochemical society (1996).
- [9] **H. Matsuda, Y. Ayabe**, « The theory of the cathode-ray polarography of randles-sevcik ». Zeitschrift für Elektrochemie (1955).
- [10] **R. S. Nicholson, I. Shain**, « Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems ». Analytical Chemistry (1964).
- [11] **N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. DeJongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens**, « Structure des molécules: chimie organique ». Mc. Graw-Hill (1976).

- [12] **J. A. Seelenbinder, C. W. Brown, P. Pivarnik, A. G. Rand**, « Colloidal gold filtrates as metal substrates for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy ». *Analytical Chemistry* (1999).
- [13] **S. Popescu, J. Andreia**, « Films Minces De Dioxyde De Titane Déposés Sur Titane Par Mocvd : Microstructure Et Biocompatibilité ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2008).
- [14] **A. Bouhali**, « Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Strontium ». Mémoire de Magistère, Université de Constantine (2005).
- [15] **Y. C. Hong, D. H. Shin, H. S. Uhm, Surf**, « Super-hydrophobicity of multi-walled carbonnanotubes treated by a glow discharge ». *Journal of Coatings Technolgy* (2007).
- [16] **R. Kannan, D. Sivakumar**, « Drop impact process on a hydrophobic grooved surface ». *Colloids and Surfaces A* (2008).
- [17] **M. Ma, R. M. Hill**, « Super hydrophobic surfaces ». *Current Opinion in Colloid and Interface Science* (2006).
- [18] **N. Zouaoui**, « Fonctionnalisation de la surface de plomb pour l'électroréduction du CO₂ », Mémoire du grade Maître ès sciences (M.Sc.) en science de l'énergie et des matériaux, Université du Québec (2017).
- [19] **C. J. Van Oss, W. Wu, R. F. Giese, J. O. Naim**, « Interaction between proteins and inorganic oxides - Adsorption of albumin and its desorption with a complexing agent ». *Colloids and Surfaces B* (1995).

Chapitre III

Résultats et discussion

III. Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus lors des expériences effectuées.

La première partie présente les résultats relatifs à l'électrodéposition des films de polypyrrole sur le support TA6V nu et au problème d'adhérence de PPy sur ce support. Dans la deuxième partie, nous discutons les résultats du traitement thermique de l'électrode TA6V et de synthèse du composite PPy-ZnO sur TA6V traité.

Les différentes électrodes nommées PPy@TA6V traité et PPy-ZnO@TA6V traité ont été analysées et caractérisées par différentes techniques physico-chimiques et électrochimiques.

Les électrodes obtenues ont été testées vis-à-vis de la réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène.

III.1 Électrodéposition de PPy sur l'électrode TA6V

III.1.1 Comportement de TA6V nu dans différents milieux

Dans cette partie, on a étudié le comportement de l'électrode TA6V nu dans 4 milieux différents à savoir, l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl), perchlorate de lithium ($LiClO_4$) et l'acide oxalique ($C_2H_2O_4$) afin de choisir le milieu de synthèse de PPy sur ce support, offrant une meilleure adhérence et une meilleure qualité.

Le choix du milieu est effectué par rapport à la passivation de TA6V dans la solution électrolytique. Pour cela, l'électrode est soumise à un balayage de potentiel par voltamétrie cyclique dans chacune des solutions précédentes (0,1 M), à une vitesse de balayage $v=20$ mV/s sur une gamme de potentiel allant du potentiel d'abandon à 1200 mV/ECS.

La figure III-1 montre que l'électrode TA6V enregistre une zone de passivation dans les différents milieux caractérisée par l'apparition d'un palier de courant faible (entre 10 et 100 $\mu A/cm^2$) le long de la gamme de potentiel étudiée. Le courant de passivation est plus faible dans le cas de $LiClO_4$ et l'acide oxalique.

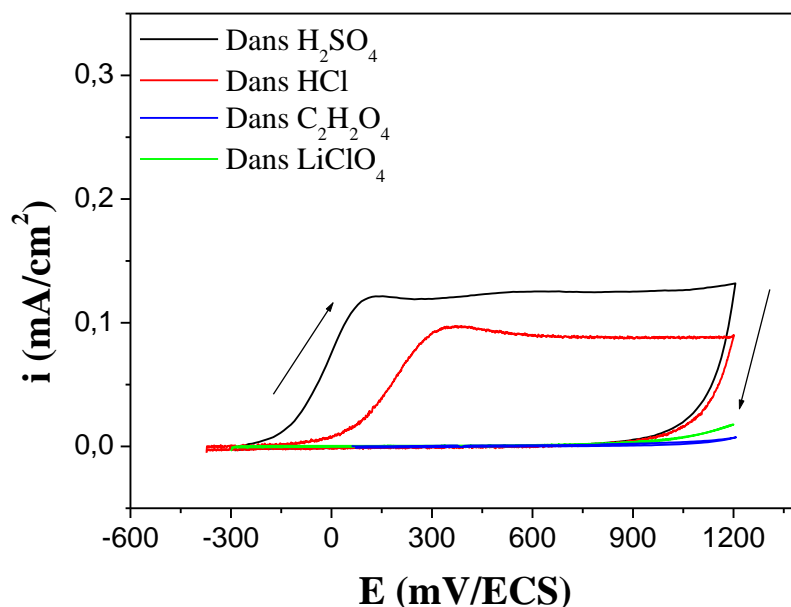


Figure III-1 : Comportement électrochimique de l'électrode TA6V nu dans différents milieux électrolytiques. $v=20$ mV/s ; $n= 1$ cycle dans les solutions (a) H_2SO_4 (0,1M) ;(b) HCl (0,1M) ; (c) $LiClO_4$ (0,1M) ;(d) $C_2H_2O_4$ (0,1M).

III.1.2 Influence des paramètres de synthèse sur l'adhérence des films PPy@TA6V

Les paramètres de synthèse de PPy sur l'électrode TA6V ont été optimisés par rapport à l'adhérence des films PPy sur ce substrat.

III.1.2.1 Effet du milieu de synthèse

Les films de PPy ont été déposés par voltammétrie cyclique dans les différents milieux cités précédemment en présence du monomère pyrrole (0.1M), à une vitesse de balayage de 20 mV/s pendant 10 cycles. Comme l'électropolymérisation du monomère s'effectue par oxydation anodique, le domaine d'étude choisi est situé dans la zone anodique (du potentiel d'abandon à 1200 mV/ECS).

La figure III-2 montre les voltampérogrammes d'électrodéposition de PPy caractérisés par l'apparition d'une vague anodique aux environs de 800 mV/ECS qui correspond à l'oxydation du monomère et à la formation du film PPy qui couvre la surface de TA6V. Le courant anodique augmente avec le nombre de cycles, ce qui explique l'accroissement de l'épaisseur du film. On remarque l'absence du pic anodique dans le cas de HCl et du $LiClO_4$ (Figures III-2(b) et (d)) et une diminution du courant anodique comparativement aux cas de H_2SO_4 et

d'acide oxalique. Le courant anodique est 100 fois plus petit dans le cas de LiClO_4 ce qui explique le fait qu'aucun dépôt n'est obtenu dans ce milieu (Figures III-3).

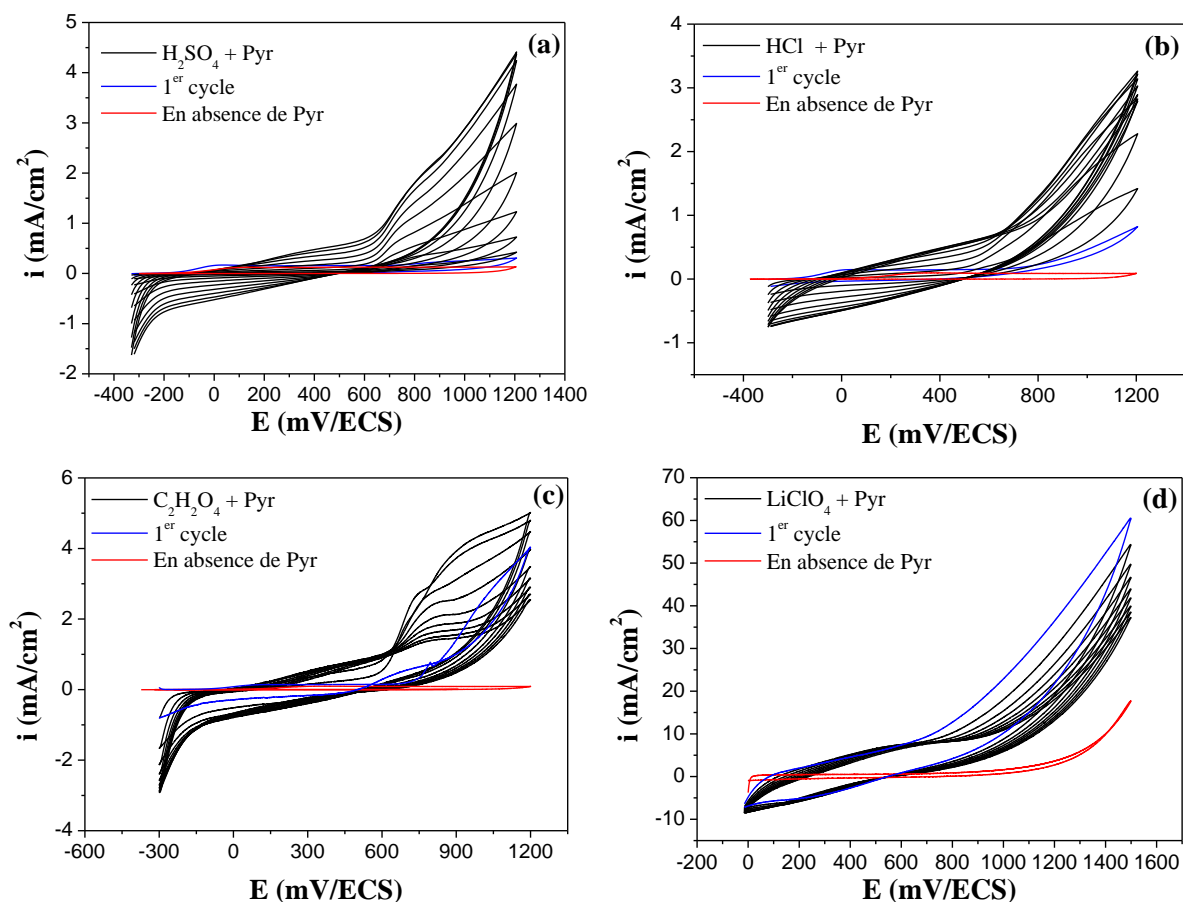


Figure III-2 : Voltampérommes cycliques relatifs à une électrode de TA6V nu dans une solution de (a) H_2SO_4 (0,1M), (b) HCl (0,1M), (c) AOX (0,1M), (d) LiClO_4 (0,1M) contenant du pyrrole 0,1M, enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre -300 et 1200mV/ECS à 20 mV/s et $n=10$ cycles.



Figure III-3 : Photographie numérique du film PPy@TA6V synthétisé dans LiClO_4 .

Les films obtenus dans les milieux (a), (b), (c) sont mis sous ultrasons pendant 5 minutes à une fréquence de 35 KHz et une puissance de 40% dans 30 ml d'eau distillée afin d'estimer leur adhérence sur le substrat TA6V.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III-4. On remarque que le film PPy obtenu dans l'acide oxalique est plus résistant et plus adhérent comparativement aux films obtenus dans H_2SO_4 et HCl qui se détachent dès la première minute d'exposition aux ultrasons.

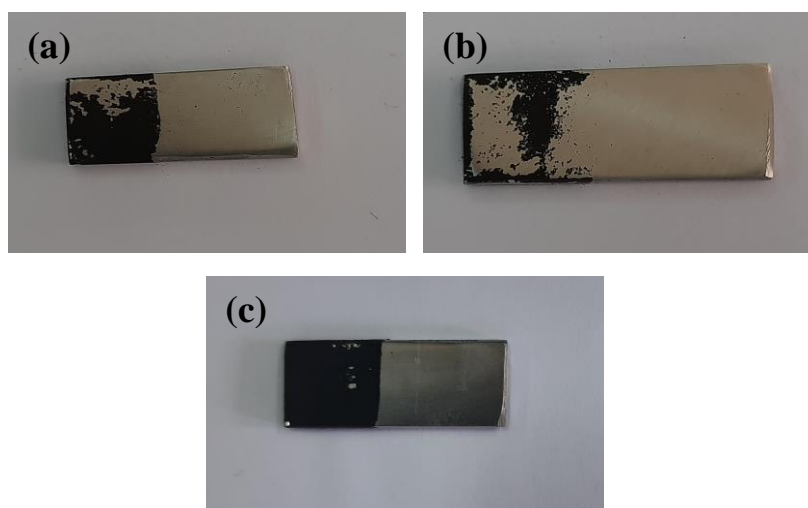


Figure III-4 : Photographies numériques des films PPy@TA6V nu soumis aux ultrasons à $f = 35 \text{ KHz}$, $P = 40\%$ pendant 5 minutes ; (a) dans H_2SO_4 , (b) dans HCl, (c) dans AOX.

A partir de ces résultats, nous avons fixé l'acide oxalique comme milieu de synthèse de PPy pour la suite de notre travail.

III.1.2.2 Effet de la vitesse de balayage

Nous avons étudié par voltammétrie cyclique l'effet de la vitesse de balayage sur l'adhérence des films PPy@TA6V nu. Pour cela nous avons effectué un balayage de potentiel pendant 20 cycles.

La figure III-5 montre un déplacement du pic anodique vers des potentiels plus positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Les tests d'adhérence montrent que le film obtenu à une vitesse de balayage de 20 mV/s est plus adhérents par rapport aux autres films. Par conséquent, cette vitesse est maintenue pour le reste de notre travail (Figure III-6).

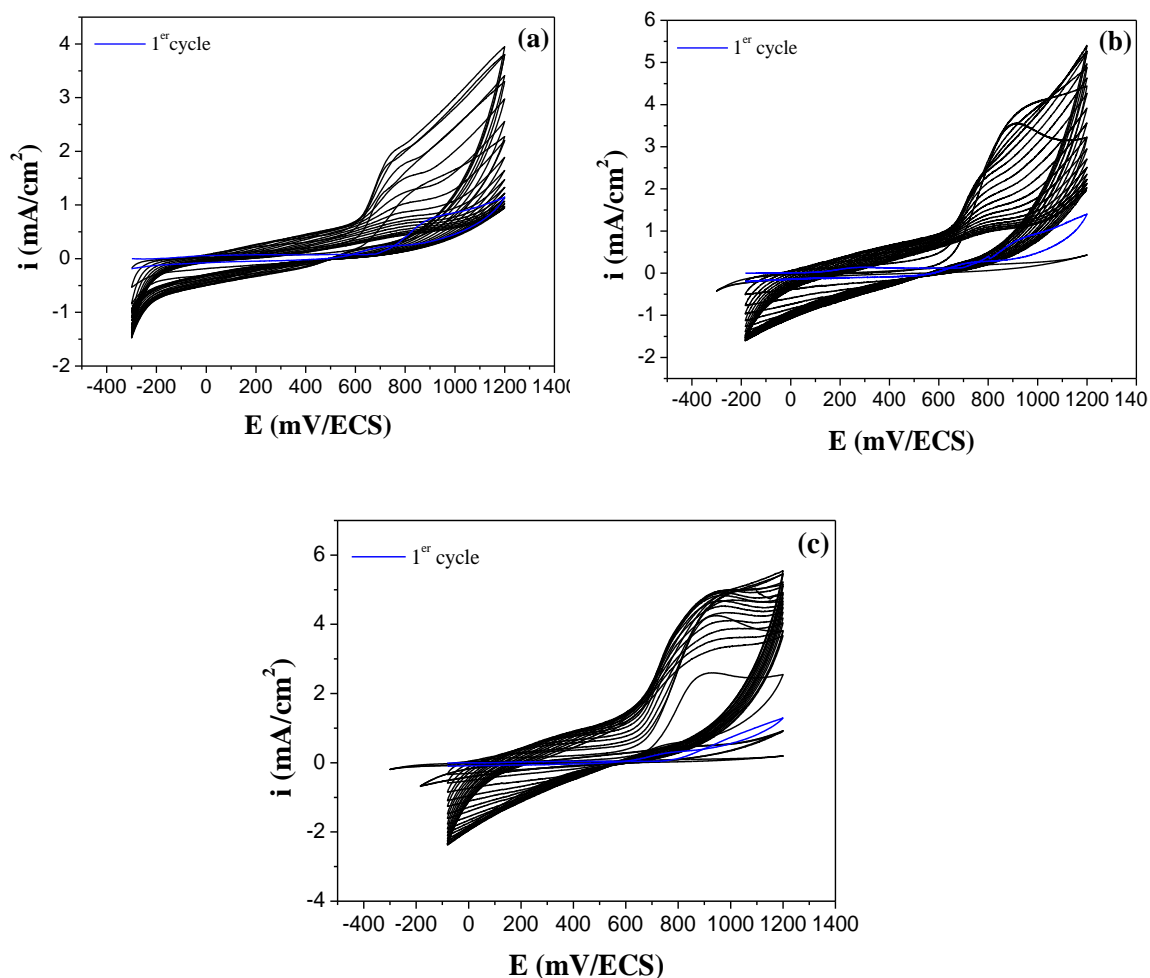


Figure III-5 : Voltampérogrammes cycliques de déposition de PPy dans une solution de AOX (0,1M), contenant du pyrrole 0,1M, à : (a) $v = 10$ mV/s, (b) $v = 20$ mV/s, (c) $v = 50$ mV/s, pendant 20 cycles.

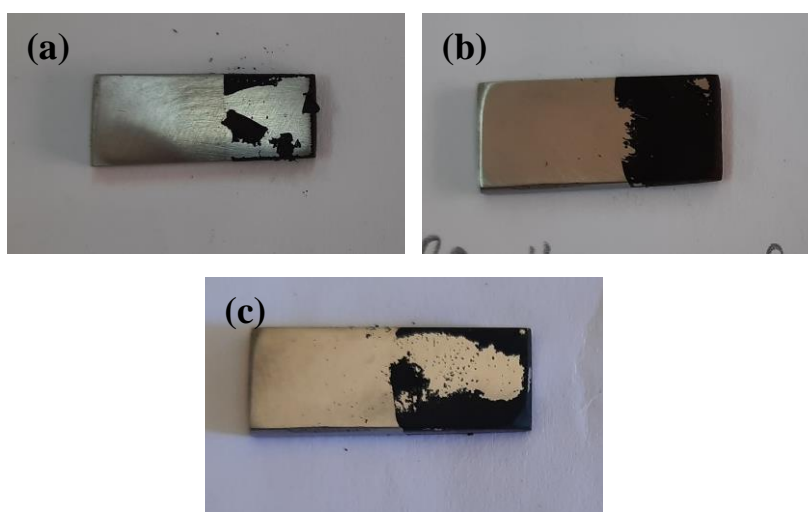


Figure III-6 : Photographies numériques des films PPy@TA6V nu soumis aux ultrasons à $f = 35$ KH, $P = 40\%$ pendant 5 minutes ; (a) $v = 10$ mV/s, (b) $v = 20$ mV/s, (c) $v = 50$ mV/s.

III.1.2.3 Effet du nombre de cycles

La figure III-7 montre les résultats obtenus lors de l'électrodéposition des films PPy sur TA6V pendant différents nombres de cycles à $v=20$ mV/s. Le nombre de cycles a une influence considérable sur l'épaisseur et la qualité du film déposé. En effet, le film obtenu à 10 cycles de balayage est plus résistant et plus adhérent que les autres obtenus à 20, 50 et 100 cycles. Ces derniers sont poreux et se détachent au bout de quelques secondes sous ultrasons (Figure III-8).

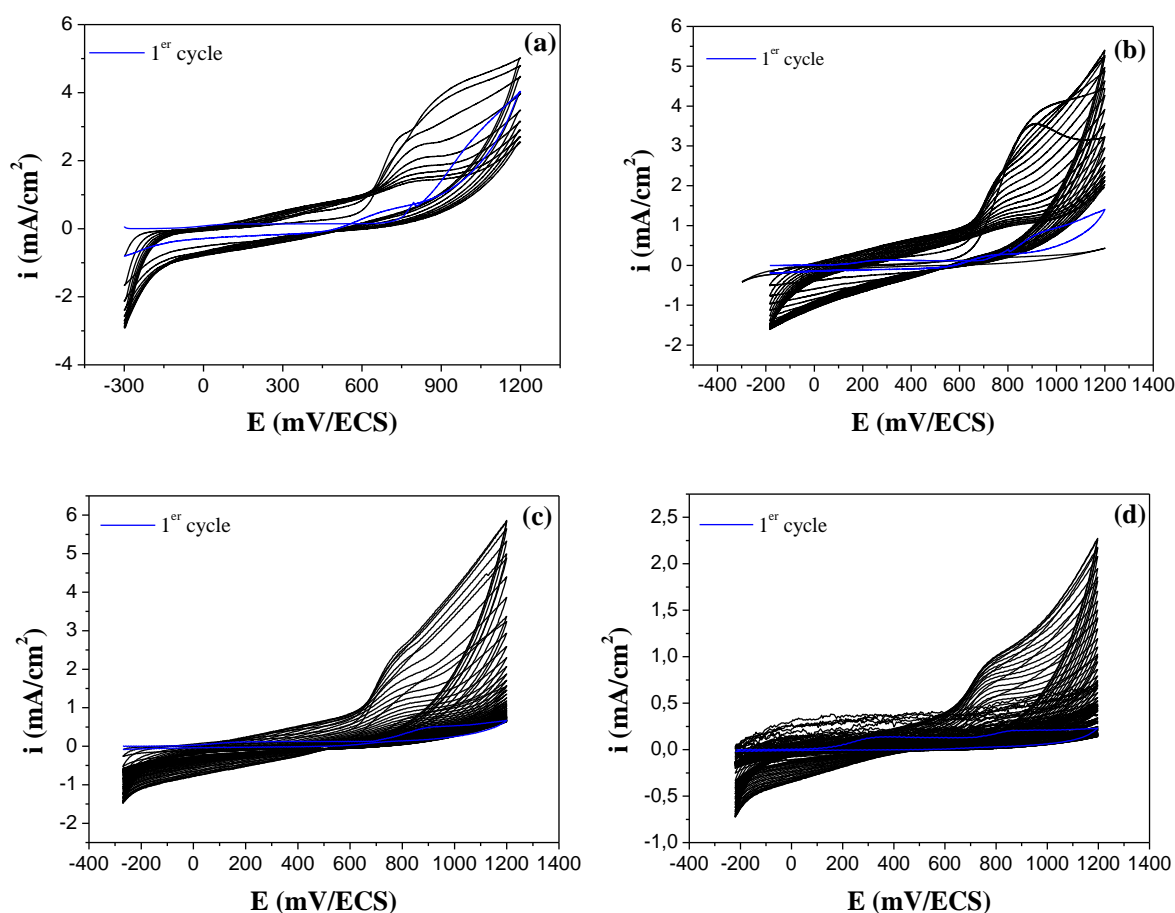


Figure III-7 : Voltampérogrammes cycliques de déposition de PPy dans une solution d'AOX (0,1M), contenant du pyrrole 0,1M, à $v= 20$ mV/s, pendant : (a) $n=10$ cycles, (b) $n=20$ cycles, (c) $n=50$ cycles, (d) $n=100$ cycles.

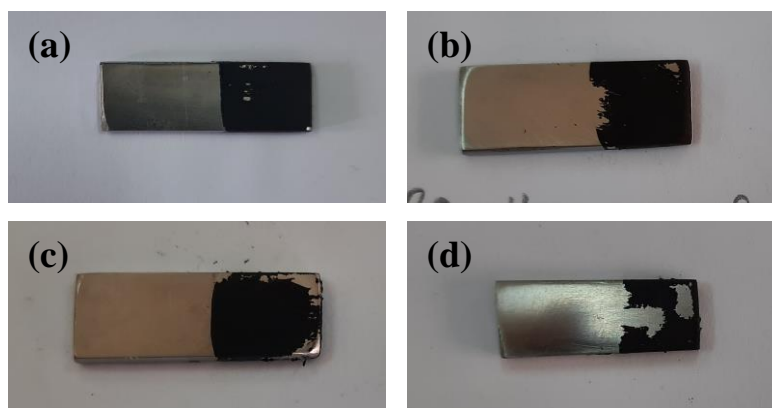


Figure III-8 : Photographies numériques des films PPy@TA6V nu soumis à ultrasons avec $f = 35 \text{ KH}$, $P = 40\%$ pendant 5 minutes ; (a) $n = 10$ cycles, (b) $n = 20$ cycles, (c) $n = 50$ cycles et (d) $n = 100$ cycles.

III.2 Électrodéposition de PPy sur l'électrode TA6V traité thermiquement

Au cours de l'étude précédente, nous avons remarqué que le problème d'adhérence persiste malgré la variation des paramètres de synthèse. Cependant, nous avons opté pour un traitement thermique de la surface du support TA6V.

III.2.1 Traitement thermique du substrat TA6V

Selon les travaux de Sean T. Earley et al, la propriété d'adhérence peut être améliorée avec un traitement thermique qui permet d'obtenir de meilleurs revêtements avec d'excellentes propriétés d'adhérence (1).

Le protocole consiste à immerger le support TA6V, après polissage et nettoyage sous ultrasons, dans une solution de NaOH (0,5M) et de H₂O₂ (1M) à température ambiante et à 50°C sous agitation pendant 30 min.

La figure III-9 montre les photographies numériques de l'électrode TA6V après traitement à température ambiante (a) et à 50°C (b). On remarque l'apparition d'une coloration rousse sur la surface traitée à 50°C comparativement à celle traitée à température ambiante. D'après les travaux de T. Earley et al, qui ont fait une analyse par mesure du photo-potentiel et de Mott-Shottky, ils ont constaté que le traitement thermique donne lieu à la formation d'une phase d'oxyde semi-conducteur TiO₂ de type n sur la surface de l'électrode [1].

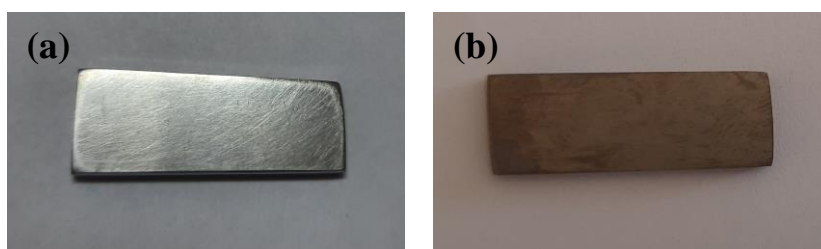


Figure III-9 : Photographies numériques de l'électrode TA6V traitée à : (a) température ambiante et (b) à 50°C.

Le changement de l'état de surface de l'électrode TA6V a été également observé par microscopie optique. La figure III-10 représente les photos prises avec un microscope optique de l'électrode de TA6V non traité (a) et traité à 50 °C (b). On observe l'apparition des sillons dus au polissage de la surface du TA6V nu (photographie (a)) tandis que sur la photographie (b) de TA6V traité, on observe l'apparition d'une couche granulaire de couleur noire qui couvre les sillons et toute la surface de TA6V.

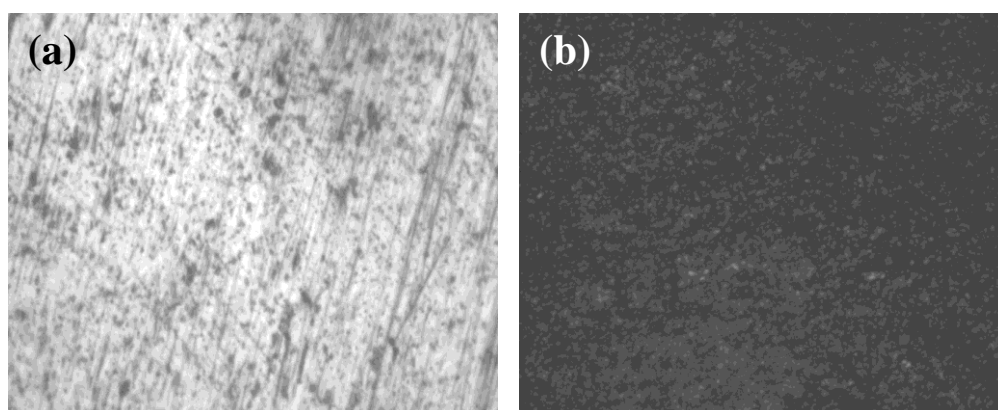


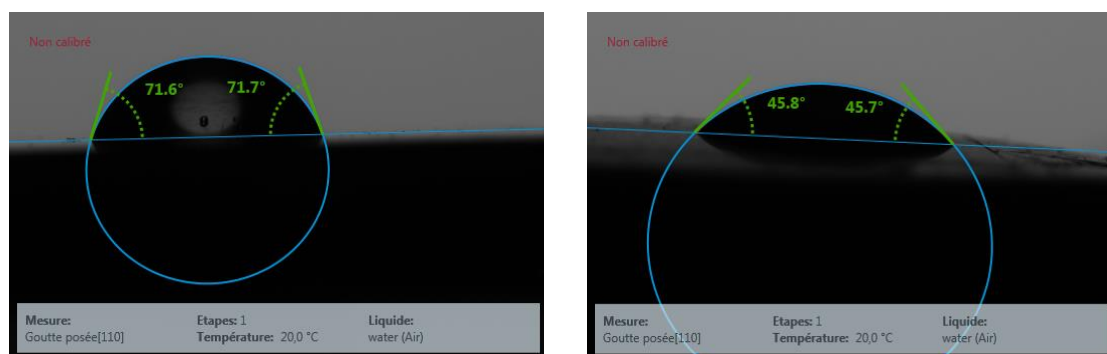
Figure III-10 : Photographies de microscope optique de : (a) TA6Vnu, (non traité) et (b) TA6V traité à 50°C.

❖ Mesure de l'angle de contact

La propriété d'adhérence a été étudiée aussi par mesure de l'angle de contact. La Figure III-11 présente des images numériques des gouttes d'eau déposées doucement sur les échantillons (Figures III-11). Pour les divers supports, l'angle de contact est porté sur le tableau III-1. Le TA6V nu est partiellement hydrophobe (θ entre 71,6 et 71,7°) comparativement au support traité thermiquement, où les gouttes s'aplatissent lentement en raison de la mouillabilité du substrat et qui présente des angles de contact (θ entre 45,7 et 45,8°) ; Ce résultat confirme une fois de plus l'amélioration de la propriété d'adhérence du film après traitement thermique.

Tableau III-1 : Angle de contact relatif au substrat TA6V traité et non traité.

	TA6V non traité	TA6V traité à 50°C
Angle de contact θ (°)	71,6 – 71,7	45,7 – 45,8

**Figure III-11** : Images numériques d'une goutte d'eau déposée sur le TA6V nu et TA6V traité à 50°C.

III.2.2 Synthèse de PPy sur l'électrode TA6V traité

Le PPy a été synthétisé par VC (10 cycles à $v=20$ mV/s), sur le TA6V traité à température ambiante et à 50°C. La figure III-12 enregistre les voltampérogrammes cycliques relatifs aux deux électrodes. On remarque que le courant d'oxydation du pyrrole est plus intense dans le cas du TA6V traité à température ambiante car ce dernier se comporte comme du TA6V nu (aucun changement de l'état de surface après traitement à T ambiante). Après traitement du support à 50°C, le courant anodique a diminué car la conductivité du TA6V a diminuée après formation d'une couche de TiO₂ semi-conducteur.

Toutefois, on signale que l'électrode se couvre totalement dès le premier cycle par un film de polymère dans les deux cas.

Après exposition des films aux ultrasons (pendant 10 minutes à une fréquence de 35 KHz et une puissance de 60%), le film de PPy@TA6V traité à température ambiante s'est détaché partiellement. Par contre celui déposé sur le TA6V traité à 50°C, il est très adhérent, homogène et couvre la totalité de la surface (Figure III-13).

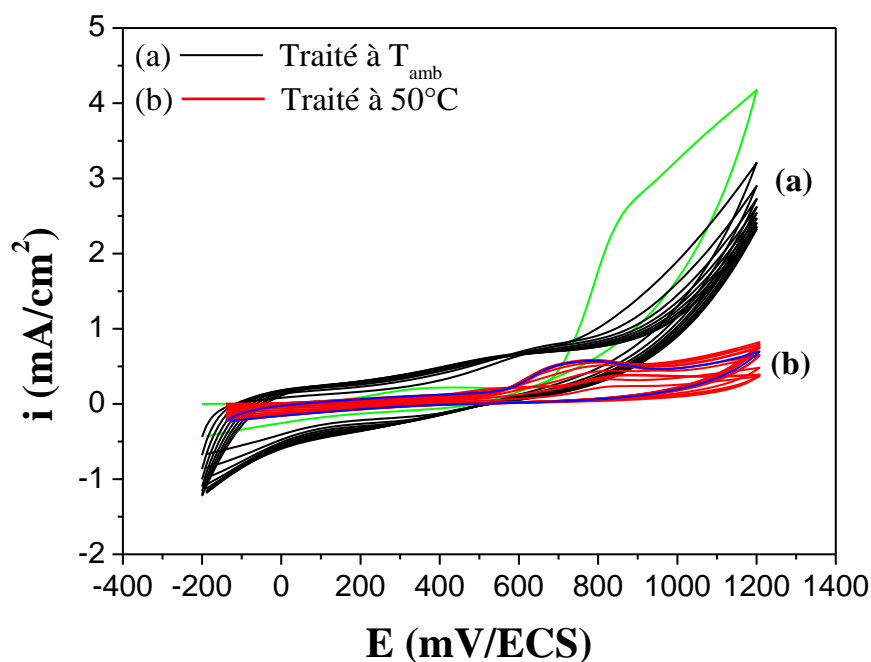


Figure III-12 : Voltampérogrammes cycliques de déposition de PPy dans une solution de AOX (0,1M), contenant du pyrrole 0,1M, à $v=20$ mV/s, obtenus sur une électrode de TA6V traité à (a) T_{amb} , et (b) 50°C .

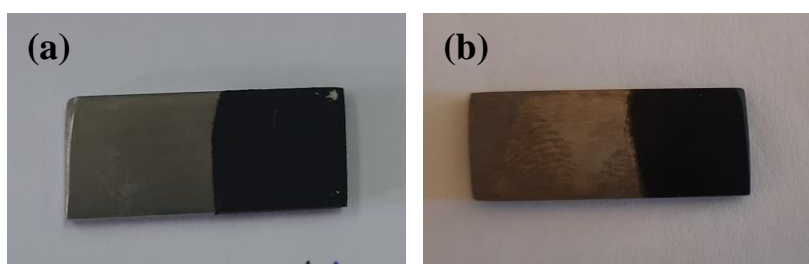


Figure III-13 : Photographies numériques des films déposés sur (a) TA6V traité à T_{amb} , (b) TA6V traité à 50°C .

III.2.3 Comportement de l'électrode PPy@TA6V traité vis-à-vis de la réduction du peroxyde d'hydrogène

La réaction de réduction de H_2O_2 a été étudiée par VC ($v=10$ mV/s) sur l'électrode PPy-TA6V traité dans un milieu tampon phosphate PBS=0,1M à pH=7. La concentration en H_2O_2 est fixée à 6 mM dans (b) et la surface de l'électrode mise en contact est $S=1$ cm². Le voltampérogramme de réduction de H_2O_2 sur PPy-TA6V traité est représenté sur la figure III-14.

Les résultats montrent que l'électrode de PPy-TA6V_{traité} présente une bonne activité électrocatalytique envers la réduction de H₂O₂. Le pic de réduction de H₂O₂ est observé aux alentours de -1100 mV/ECS avec une densité de courant de -600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure III-14-(b)). Afin de s'assurer que la réponse de l'électrode PPy-TA6V_{traité} correspond à la réduction de peroxyde d'hydrogène, un test a été effectué en absence de l'analyte (Figure III-14-(a)). On remarque qu'en absence de H₂O₂, l'électrode exhibe un pic cathodique au environ de -1100 mV/ECS et de densité de courant faible de -190 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cela est dû à la contribution de l'oxygène dissous.

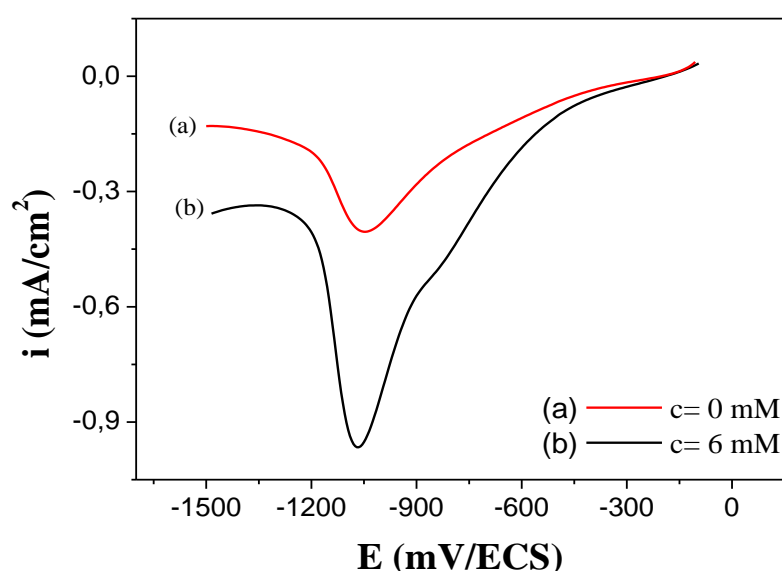


Figure III-14 : Voltampérogrammes de réduction de H₂O₂ sur PPy@TA6V_{traité} dans le milieu tampon PBS (0,1M et pH=7) en absence et en présence de H₂O₂ (6 mM) ; $v=10 \text{ mV}/\text{s}$.

III.3 Électrodéposition du composite PPy-ZnO sur l'électrode TA6V_{traité}

Dans le but d'améliorer l'activité électrocatalytique de notre électrode envers la réduction de H₂O₂, nous avons procédé à la synthèse d'un composite à base de PPy et un catalyseur métallique (ZnO imprégné sur Al₂O₃) qui présente des propriétés physiques et catalytiques très intéressantes.

En premier lieu, le dépôt du film composite PPy-ZnO a été effectué par VC dans une solution d'acide oxalique (0,1M) en présence du monomère (0,1M), de la poudre ZnO (30 mg) et d'un tensioactif SDS (10⁻⁴ M) (qui joue le rôle d'un agent dispersant des particules ZnO et d'un dopant pour le PPy). Le voltampérogramme d'électrodéposition du composite enregistre une

vague anodique au premier cycle qui correspond à l'oxydation du monomère et la formation du PPy (Figure III-15). Le courant d'oxydation chute progressivement au cours du cyclage répétitif. Ce comportement est dû probablement à la diminution de la conductivité du support suite à l'insertion des particules de ZnO.

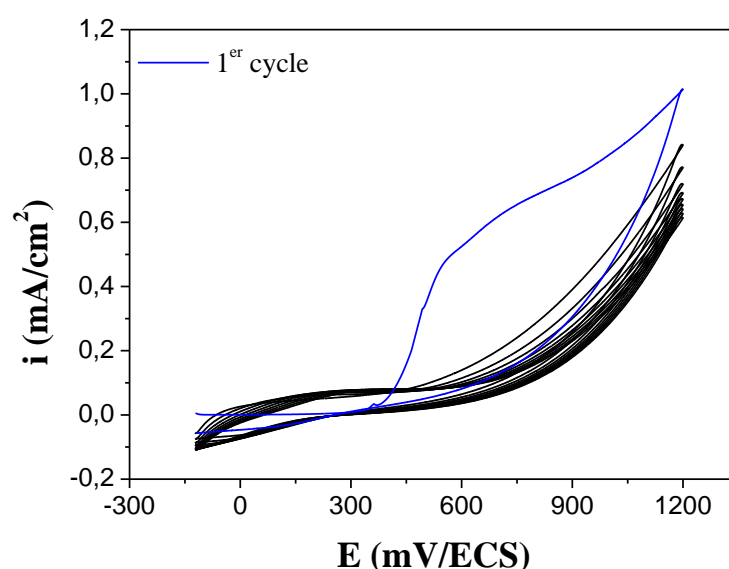


Figure III-15 : Voltampérogrammes cycliques de déposition de PPy-ZnO dans une solution de AOX (0,1M), contenant du pyrrole 0,1M, obtenus sur une électrode de TA6V traité à 50°C, à $v=20$ mV/s, et $n=10$ cycles.

III.3.1 Réponse électrocatalytique de l'électrode composite PPy-ZnO@TA6V_{traité}

La réaction de réduction de H_2O_2 a été testée sur l'électrode composite ainsi que d'autres différentes électrodes dans le milieu PBS=0,1M à pH=7 avec une vitesse de balayage $v=10$ mV/s, la concentration en H_2O_2 est de 6mM et la surface mise en contact des électrodes est $S=1$ cm². Les voltampérogrammes de réduction de H_2O_2 sur ces différentes électrodes sont représentés sur la figure III-16. On remarque que l'électrode composite PPy-ZnO@TA6V_{traité} exhibe un courant catalytique plus intense comparativement aux autres électrodes ce qui signifie que l'insertion des particules ZnO dans la matrice du polymère améliore considérablement la réponse. Cela est dû probablement à l'effet synergique de ZnO avec le PPy.

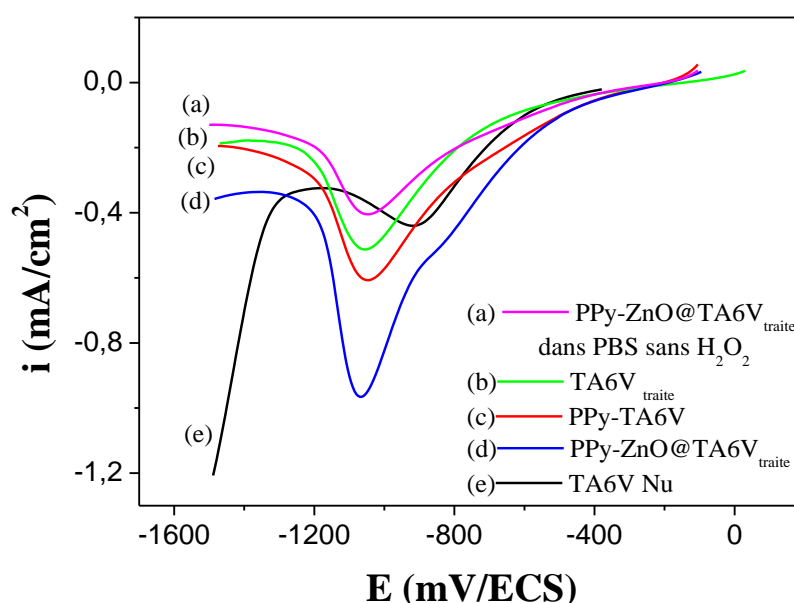


Figure III-16 : Voltampérométrie de réduction de H_2O_2 (6mM) sur différentes électrodes : (a) PPy-ZnO@TA6V_{traité} en absence de H_2O_2 , (b) TA6V_{traité}, (c) PPy@ TA6V_{traité}, (d) PPy-ZnO@TA6V_{traité}, (e) TA6V nu, $v=10mV/s$, $n=1$ cycles.

III.3.2 L'effet des paramètres de synthèse de PPy-ZnO@TA6V_{traité}

Afin d'améliorer la réponse de PPy-ZnO@TA6V_{traité} vis-à-vis de la réduction de H_2O_2 , nous avons étudié l'effet des paramètres de synthèse du composite afin de les optimiser.

III.3.2.1 Effet du mode de dépôt

En plus du mode VC présenté précédemment, le composite PPy-ZnO a été synthétisé aussi par mode potentiostatique en imposant un potentiel de 700 mV/ECS pendant 300 s et par mode galvanostatique en imposant une densité de courant de 2 mA/cm² pendant 300 s. La figure III-17 présente les chronoampérométries et les chronopotentiogrammes d'électrodéposition de PPy-ZnO sur TA6V.

On constate d'après le chronoampérométrie 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 (Figures III-17 (a)).

La courbe (Figures III-17 (b)) montre l'évolution du courant en fonction du temps qui peut être divisée en trois parties. Pendant les premières secondes (0 à 5 s), on observe une augmentation extrêmement rapide du courant due au processus de nucléation où des radicaux cations se produisent par oxydation monoélectronique du monomère pyrrole puis se couplent pour former

des dimères, puis des oligomères. Pendant la deuxième partie nous retrouvons des oscillations de courant ce qui caractérise la phase où le polymère commence à se déposer sur la surface immergée et cela est due à la précipitation des oligomères sur toute la surface active de l'électrode de travail après avoir atteint un certain poids moléculaire. La troisième partie correspond à la phase de croissance du film où l'épaisseur de film obtenue augmente avec le temps.

Les réponses des films obtenus sont portées sur la figure III-18 où on enregistre un courant cathodique plus intense dans le cas du film synthétisé par chronopotentiométrie. Cependant, nous choisirons ce mode de synthèse galvanostatique pour le reste de notre travail.

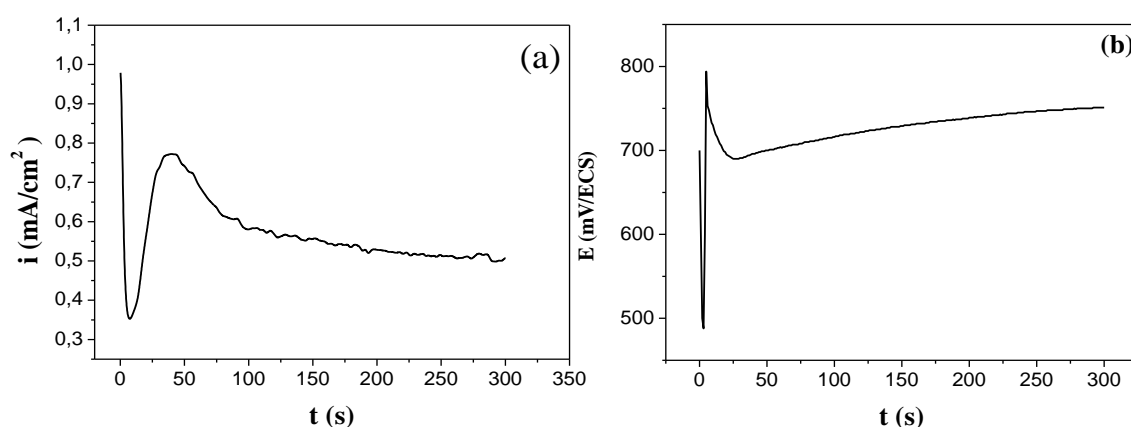


Figure III-17 : (a) Courbe courant-temps d'électrodéposition du composite PPy-ZnO@TA6V_{traite} à $E = 700 \text{ mV}$; avec $t = 5 \text{ min}$. (b) Courbe potentiel-temps d'électrodéposition du composite PPy-ZnO@TA6V_{traite} à $i = 2 \text{ mA/cm}^2$; $t = 5 \text{ min}$. AOX (0,1M), PPy (0,1M), ZnO (30mg), SDS (10^{-6} M).

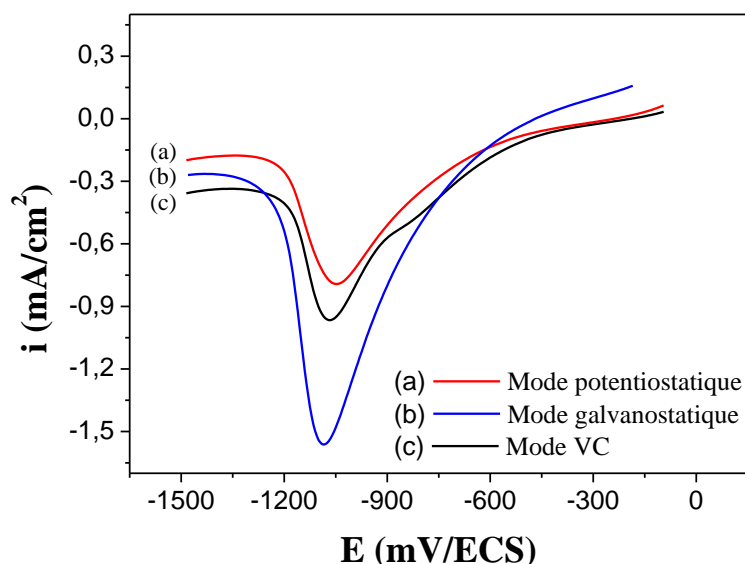


Figure III-18 : Voltampérogrammes de réduction de H_2O_2 (6mM) dans le tampon phosphate (0,1M et pH=7), sur une électrode de PPy-ZnO@TA6Vtraite ; $v=10$ mV/s, synthétisé par (a) mode potentiostatique ($E=700$ mV, $t=5$ min), (b) mode galvanostatique ($i=2$ mA, $t=5$ min),

III.3.2.2 Effet du courant imposé

L'électrode TA6Vtraite est soumise à des densités de courant différentes (a) 3 mA/cm^2 , (b) 2 mA/cm^2 et (c) 1 mA/cm^2 dans une solution d'AOX (0,1M), PPy (0,1M), SDS (10^{-4}M), ZnO (30mg). L'électrodéposition a duré 300 s. La figure III-19(a) montre que le plateau de potentiel d'oxydation du pyrrole augmente avec le courant imposé. Les réponses électrocatalytiques des films obtenus, vis-à-vis de la réduction de H_2O_2 , exhibent un meilleur courant de réduction (Figure III-19(b)). Cependant une densité de courant de synthèse de 2 mA/cm^2 est fixée pour la suite de notre travail.

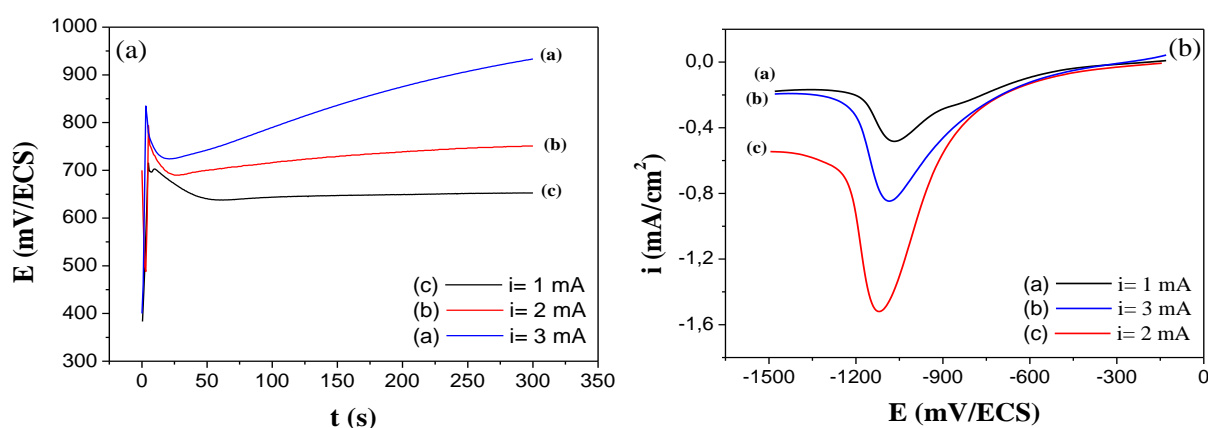


Figure III-17 : Voltampérogrammes de réduction de H_2O_2 (6mM) dans le tampon phosphate (0,1M et pH=7), sur une électrode de PPy-ZnO@TA6Vtraite ; $v=10\text{ mV/s}$, synthétisé par mode galvanostatique à différents courants imposés.

III.3.2.3 Effet du temps de dépôt

L'électrode TA6V_{traité} est soumise à un courant de 2 mA/cm² dans une solution AOX (0,1M), Pyr (0,1M), SDS (10⁻⁴M), ZnO (30mg) pendant des temps différents (a) t= 2 min, (b) t= 5 min, (c) t= 10 min. Les voltampérogrammes de réduction de H₂O₂ sur les films obtenus sont représentés sur la figure III-20. On remarque que le meilleur courant de réduction de H₂O₂ est obtenu dans le cas du film synthétisé durant 5 min. Donc cette valeur de 5 min comme temps de synthèse a été choisie comme valeur optimale qui a donné un meilleur résultat en relation avec la réactivité du composite PPy-ZnO@TA6V_{traité}.

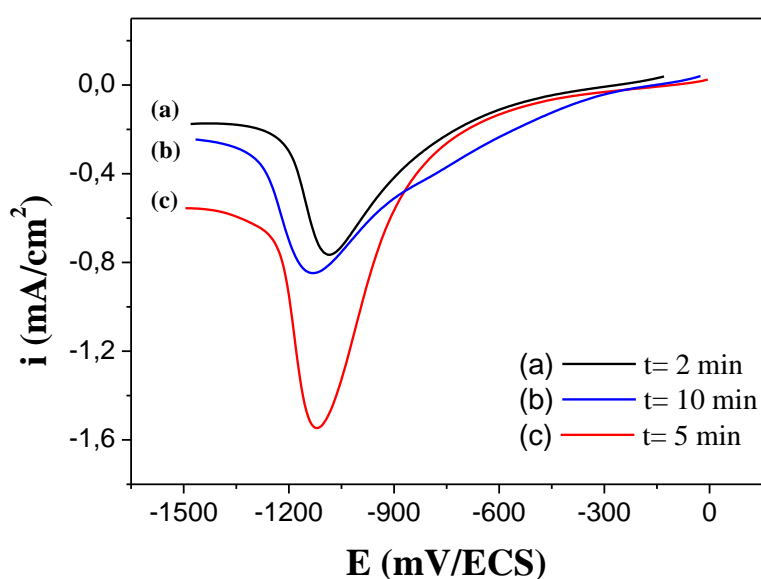


Figure III-18 : Voltampérogrammes de réduction de H₂O₂ (6mM) dans le tampon phosphate (0,1M et pH=7), sur le film PPy-ZnO@TA6V_{traité} ; v=10 mV/s, synthétisé dans AOX (0,1M), PPy (0,1M), m_{ZnO}=30mg, i= 2mA pendant : (a) t= 2 min ; (b) t=10 min ; (c) t=5 min.

III.3.2.4 Effet de la quantité de ZnO

L'électrode TA6V_{traite} est soumise à un courant de 2 mA/cm² dans une solution d'AOX (0,1M), PPy (0,1M), SDS (10⁻⁴M), avec différentes masses de ZnO ajoutées ((a) m= 10 mg, (b) m=30

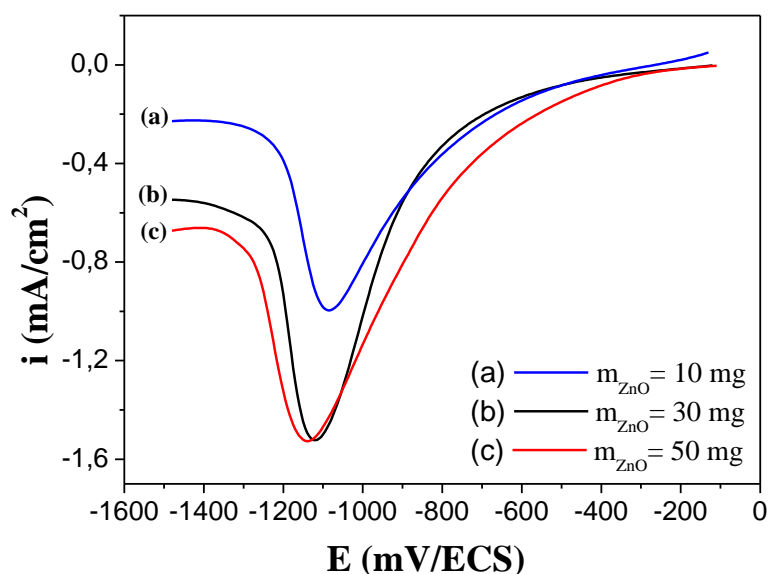


Figure III-19 : Voltampérogrammes de réduction de H₂O₂ (6mM) dans le tampon PBS (0,1M et pH=7), sur une électrode de PPy-ZnO@TA6Vtraite ; v=10 mV/s, synthétisé par mode galvanostatique AOX (0,1M), PPy (0,1M), i= 2mA, t= 5 min ; a différents masses de ZnO.

mg, (c) m=50 mg) pendant 5min. Les voltampérogrammes de réduction de H₂O₂ sur les films obtenus sont représentés sur la figure III-21. On remarque que le courant de réduction de H₂O₂ augmente avec la quantité de ZnO rajouté et se stabilise à partir de 30 mg. Donc, l'ajout d'une masse dépassant 30 mg n'apporte aucune amélioration dans la réponse électrocatalytique de notre composite. Pour cela, nous avons fixé la masse de ZnO à 30 mg pour la suite de notre travail.

III.3.2.5 Effet de vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique de l'électrode PPy-ZnO-TA6V_{traite} vis-à-vis de la réduction de peroxyde d'hydrogène a été étudié dans une solution de PBS (0,1M, pH= 7) contenant du H₂O₂ (6 mM). Comme le montre la figure III-22(a), l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement positif du potentiel de réduction de H₂O₂ et une augmentation du courant de réduction.

La densité de courant de la réduction de H₂O₂ augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure III-22(b)) suivant la droite $i_p = 0,566 v^{1/2} - 0,078$ avec un coefficient

de corrélation $R^2 = 0,9818$. Cela suggère que la réaction est contrôlée par un transfert de masse par diffusion.

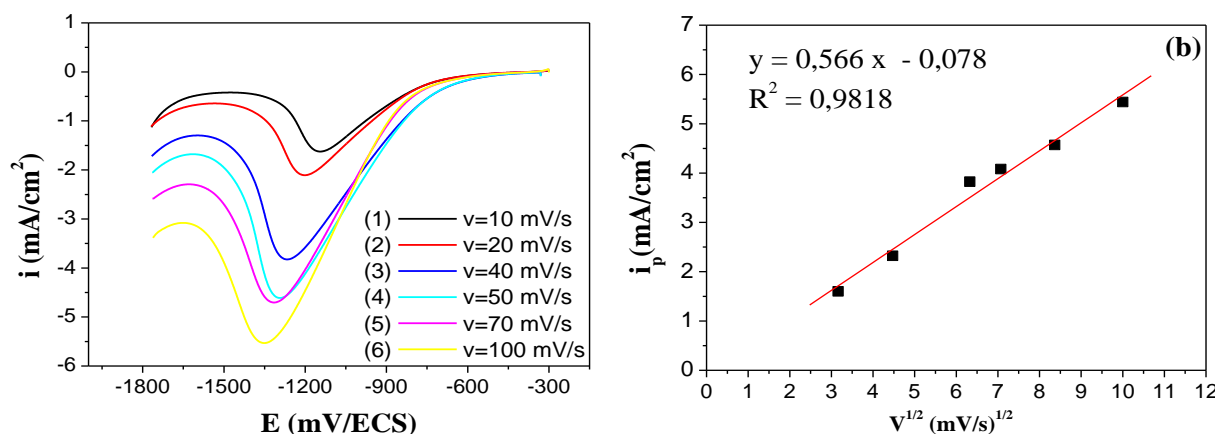


Figure III-20 : (a) Voltampérogrammes de réduction de H_2O_2 (6mM) dans tampon phosphate (0,1M ; pH=7) à différentes vitesses de balayage sur l'électrode PPy-ZnO@TA6V traitée. (b) Variation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de réduction de H_2O_2 .

III.4 La caractérisation électrochimique

La caractérisation électrochimique des électrodes TA6V, PPy@TA6V_{traité} et PPy-ZnO@TA6V_{traité} a été effectuée dans une solution aqueuse contenant le couple redox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ (1mM) et 0,1M de KCl, par VC et EIS [2, 3, 4], les résultats étant illustrés sur la figure III-23. Comme indiqué, aucun pic anodique ou cathodique n'a été observé sur l'électrode TA6V_{traité} et non traité. Cela peut être attribué à la faible capacité de transfert d'électrons de l'alliage TA6V et ainsi, $Fe(CN)_6^{3-}$ a été inhibé pour être diffusé sur la surface de l'électrode. Au niveau de l'électrode PPy@TA6V, le courant faradique (i anodique et i cathodique) de la sonde $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ a augmenté en raison de la conductivité élevée du PPy.

La combinaison entre le PPy et les nanoparticules de ZnO (composite PPy-ZnO@TA6V_{traité}), a entraîné une diminution de la réponse envers la sonde $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, résultant de l'effet synergique de PPy et ZnO ou probablement de la diminution de la conductivité du film PPy après l'insertion du semi-conducteur ZnO dans la matrice du polymère.

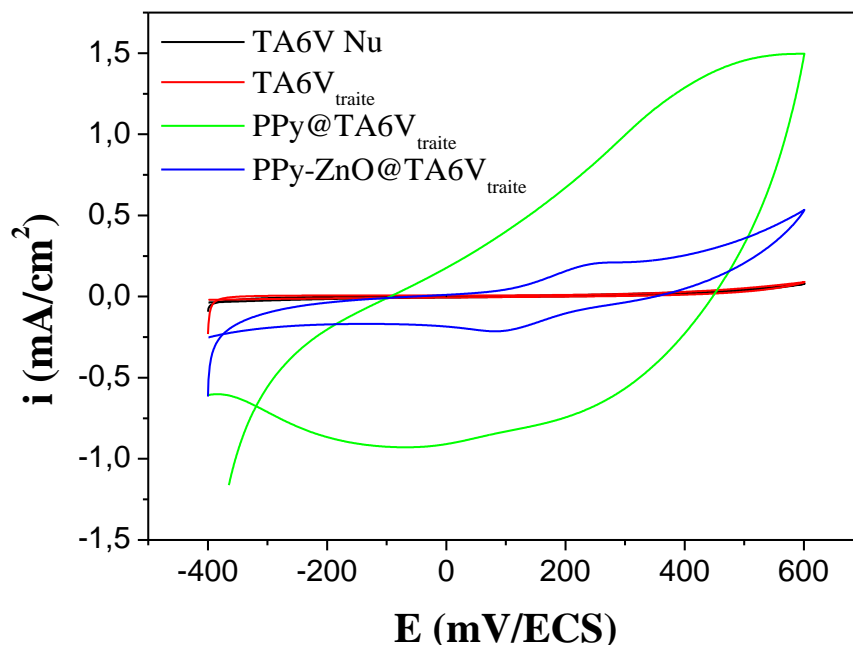


Figure III-21 : Caractérisation électrochimique de l'électrode PPy-ZnO-TA6V_{traité} dans la solution $K_3Fe(CN)_6$ (1mM) et KCl (0,1M) ; par VC ($v=20$ mV/s) de -400 mV/s à 600 mV/s.

La réponse électrochimique de nos films est analysée aussi par impédances électrochimique au potentiel de circuit ouvert (potentiel d'abandon) dans la gamme de fréquence de 10 mHz à 100 KHz (Figure III-24). Les tracés de Nyquist des électrodes PPy@TA6V_{traité} et PPy-ZnO@TA6V_{traité} présentent 2 demi-cercles typiques dans le domaine de hautes fréquences, correspondant respectivement aux réactions à l'interface revêtement/solution et à l'interface métal/polymère [5, 6]. Ces boucles sont associées à la résistance du film (R_f) et la résistance de transfert de charge interrassiale (R_{tc}), suivies de lignes droites dans le régime de basses fréquences caractéristique d'un phénomène de diffusion semi-infini. Par contre dans le cas de TA6V nu et traité, on enregistre uniquement un seul demi-cercle associé à la résistance de transfert de charge (R_{tc}).

En utilisant le programme Zsimpwin, les diagrammes d'impédance sont fites par des circuits équivalents (insérés dans la figure III.24(a) et (b)) composé de R_s (résistance de la solution), R_{tc} (résistance de transfert de charge), w (contributions de Warburg) et Q (CPE) (élément de phase constante de capacité de double couche (C_{dl})). On note une évolution dans le diamètre de la boucle et les valeurs de R_t sont estimées pour les différentes électrodes et les résultats sont portés dans le tableau III.3.

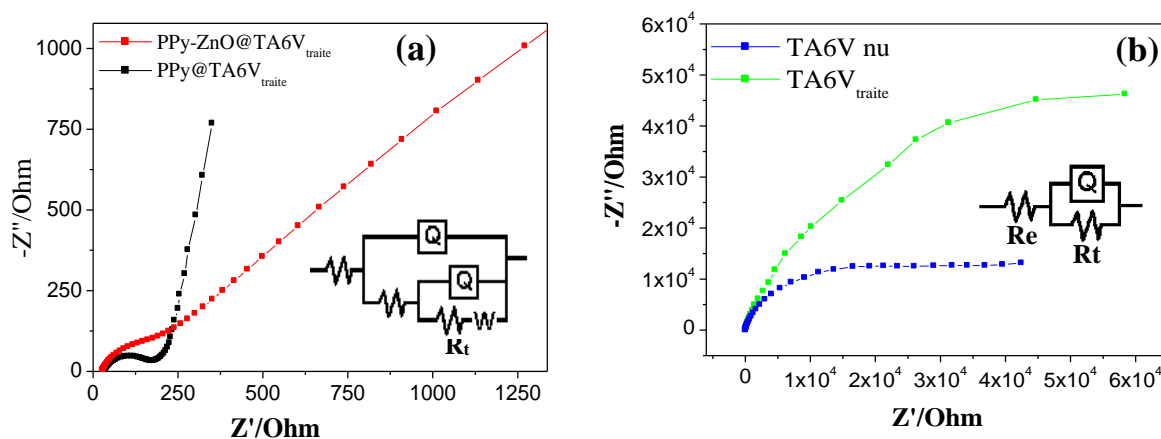


Figure III-22 : Tracés de spectroscopie d'impédance électrochimique (10mHz à 100 KHz de l'électrode (a) PPy@TA6V_{traité}, (b) PPy-ZnO@TA6V_{traité}, (c) TA6V_{traité}, (d) TA6V nu dans la solution $K_3Fe(CN)_6$ (1mM) et KCl (0,1M).

Tableau III-2 : Paramètres d'impédance des différentes électrodes étudiées dans le milieu $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ et KCl.

Électrodes	R_e ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)	n_1	R_f ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)	n_2	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	W ($s^{0,5} \Omega^{-1} cm^{-2}$)
PPy@TA6V _{traité}	31,66	24,86E-5	0,6701	0,04186	0,01321	0,8414	170	3,096E-13
PPy-ZnO@TA6V _{traité}	27,18	5,592E-5	0,7656	198,2	82,43E5	0,5387	7094	0,000875
TA6V nu	32,01	3,754E-5	-	-	-	-	3,854E4	-
TA6V traité	36,38	11,83 E-5	-	-	-	-	9,485E4	-

En effet, la R_{tc} du film PPy@TA6V_{traité} est la plus basse ce qui explique la bonne réactivité et conductivité du PPy. Contrairement au support TA6V qui a enregistré une R_{tc} beaucoup plus importante à cause de sa faible conductivité et sa faible capacité de transfert d'électrons.

Ces résultats sont cohérents avec les réponses de la réactivité électrochimique présentées dans les voltampérogrammes cycliques.

III.5 La caractérisation physico-chimique

III.5.1 Caractérisation par spectroscopie IR

La figure III-25 montre les spectres FTIR du composites PPy-ZnO sur le TA6V. Les bandes caractéristiques localisées entre 503 cm^{-1} et 875 cm^{-1} [7, 6] attribuées aux modes de vibration d'étirement de la liaison Zn-O. Le pic vers 1640 cm^{-1} pourrait être attribué à l'élongation O-H. Les pics à 1563 cm^{-1} (étirement C=C), 1087 cm^{-1} (vibration C-H) et 1293 cm^{-1} (étirement C-N) sont les pics d'adsorption caractéristiques du PPy [8, 9].

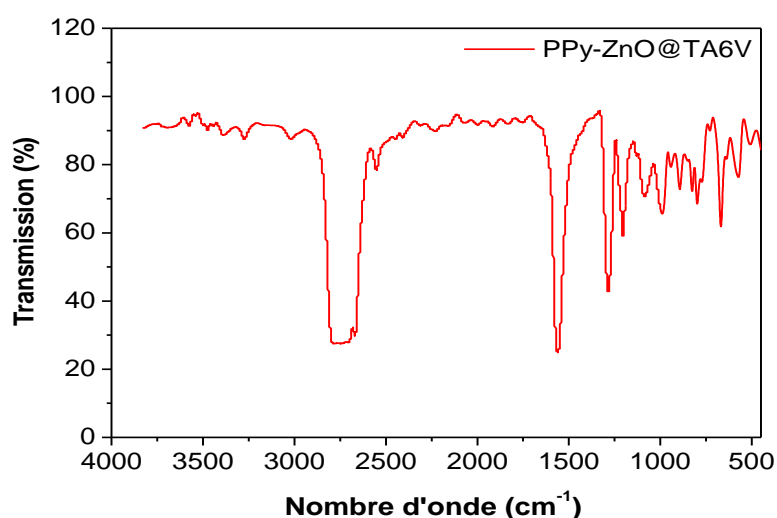


Figure III-23 : Spectre FTIR de l'électrode composite PPy-ZnO-TA6V_{traité}.

III.5.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III- 26 montre les diffractogrammes DRX de la poudre de ZnO, du support TA6V, du film PPy@ TA6V_{traité} et du composite PPy-ZnO@TA6V_{traité}. Pour le ZnO dans la courbe (a), le diffractogramme révèle la présence des phases wurtzite hexagonale du ZnO et du ZnAl₂O₃ structuré en spinelle. Dans la courbe (b) pour le PPy pur, 2 larges pics sont observés autour de $2\theta = 12,4^\circ$ et qui indique sa nature amorphe sans indication claire de morphologie cristalline. De plus, tous les pics marqués en noir par des points et étoiles sont attribués au support TA6V qui est caractérisé par la présence des deux phases de titane la phase α est hexagonale et la phase β qui est cubique.

De plus, on peut voir que les spectres DRX des films PPy@TA6V_{traité} et PPy-ZnO@TA6V_{traité} sont similaires à ceux du support TA6V nu et traité puisque la présence d'une faible teneur en ZnO n'a provoqué aucune diffraction.

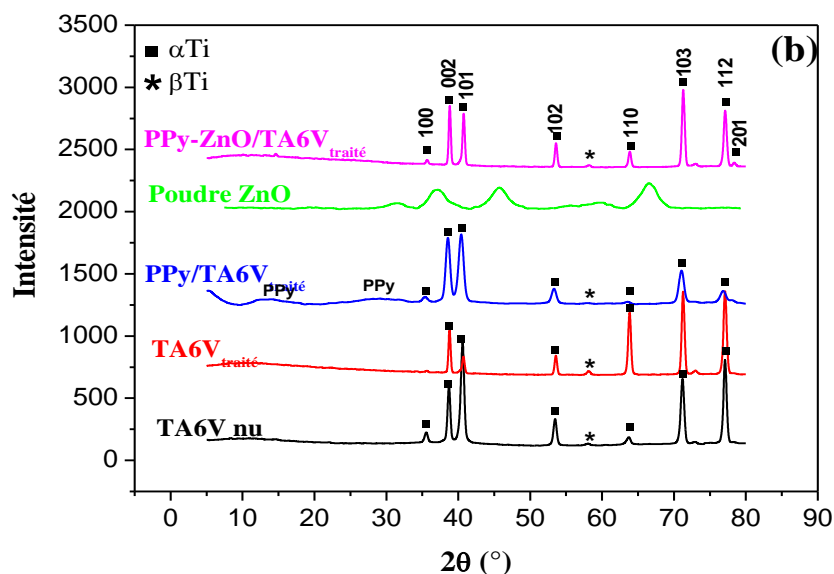


Figure III-24 : Spectres DRX du substrat TA6V et des différents films déposés PPy@TA6V_{traité} et PPy-ZnO@TA6V_{traité}.

La taille moyenne des cristallites de ZnO calculée en utilisant la formule de Scherrer s'est avérée être de 3,73 nm (Tableau III-4).

$$\varnothing = \frac{0,89x\lambda}{FWMH * \cos\theta} \quad (\text{III-1})$$

Avec : \varnothing , le diamètre des cristallites ; λ , la longueur d'onde de l'anticathode de cuivre (1,541 Å) ; $FWMH$, la largeur à mi-hauteur du pic considéré ; θ , l'angle de diffraction du pic de la phase considérée.

Tableau III-3 : Estimation de la taille des particules ZnO.

$FWMH$ ($^{\circ}2\theta$)	Position des pics ($^{\circ}2\theta$)	Taille des cristallites (Å)
4.580	37.100	23
2.880	45.570	44
3.000	66.440	45
		Taille moyenne = 37,33

III.6 L'application électrocatalytique

III.6.1 Détection électrocatalytique du peroxyde d'hydrogène

L'effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sur les réponses voltampérométriques de l'électrode $PPy-ZnO@TA6V_{traité}$ a été étudié. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration de l'analyte provoque un déplacement négatif du potentiel des pics cathodiques. Le courant des pics de réduction de H_2O_2 à la surface de l'électrode $PPy-ZnO-TA6V_{traité}$ est proportionnel à sa concentration (Figure III-27).

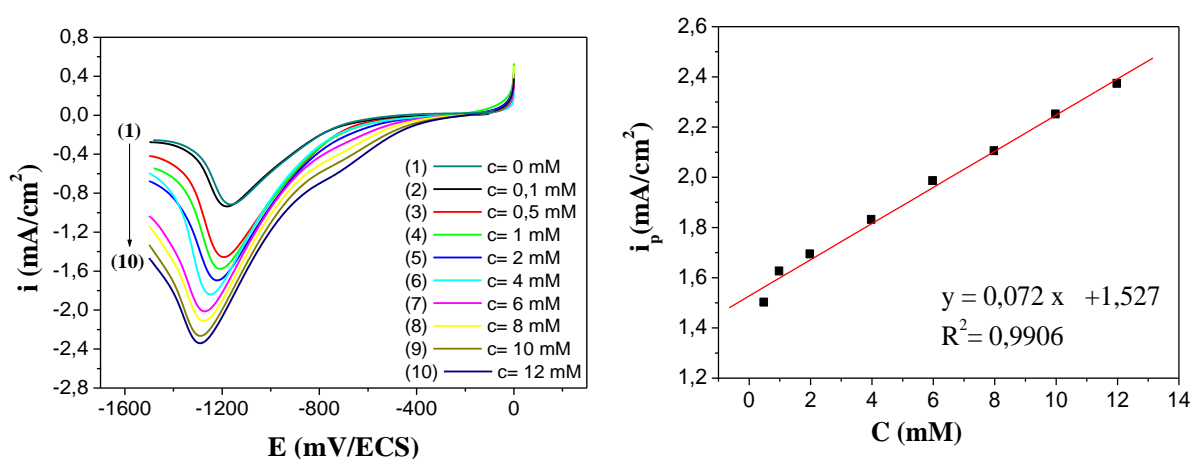


Figure III-25 : (a) Voltampérogrammes de réduction de H_2O_2 à différentes concentrations dans PBS (0,1M ; pH=7) sur l'électrode $PPy-ZnO@TA6V_{traité}$; (b) Variation de la densité de courant des pics en fonction de la concentration du peroxyde d'hydrogène.

La détection électrochimique de H_2O_2 a été aussi étudiée dans la gamme de concentrations allant de 0.1 à 6 mM, par EIS (10mHz à 100 KHz), en appliquant un potentiel $E = -1.1$ V/ECS correspondant au potentiel de réduction de H_2O_2 dans la VC. Les tracés de Nyquist de l'électrode $PPy-ZnO@TA6V_{traité}$ présentent 2 boucles associées à la résistance du film (R_f) et la résistance de transfert de charge interfacial (R_{tc}), suivies de lignes droites dans le régime de basses fréquences caractéristique d'un phénomène de diffusion (Figure III-28(a)). Les diagrammes montrent que la résistance de transfert de charge diminue avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 (voir tableau III-5). La R_{tc} est inversement proportionnelle au courant suivant l'équation III- 2

$$R_{tc} = \frac{RT}{IF} \quad (\text{III- 2})$$

Où :

R : constante des gaz parfait $8,31 \text{ j ; K}^{-1} ; \text{ mol}^{-1}$

T : température en K

F : constante de Faraday 96500

I : courant en A

$$\text{A température ambiante (25°C) : } I = \frac{RT}{R_{tc} \cdot F} = \frac{0,025}{R_{tc}}$$

Le tracé de $\frac{0,025}{R_{tc}}$ en fonction de la concentration de H_2O_2 donne une droite (Figure III-28(b))

Ces résultats concordent avec ceux obtenus en VC.

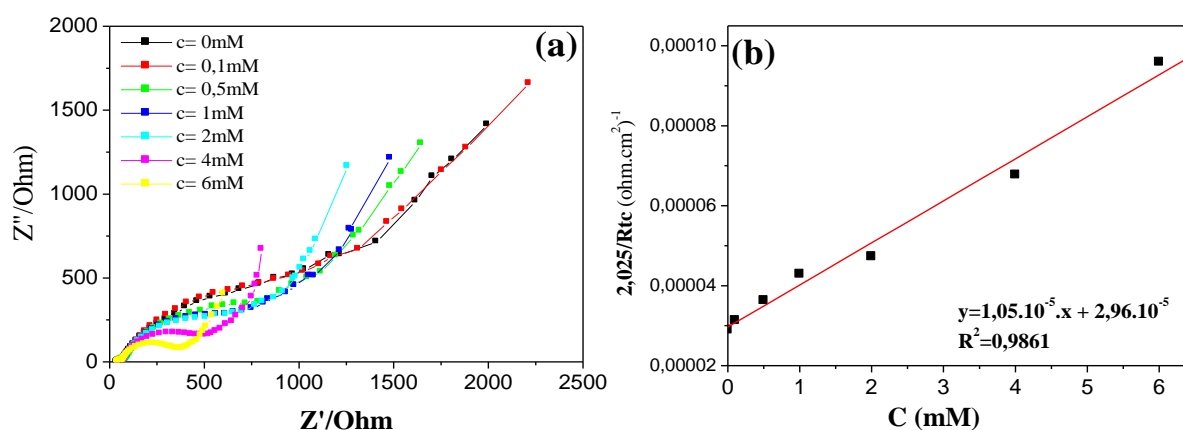


Figure III-28 : (a) Tracés de spectroscopie d'impédance électrochimique (10mHz à 100 KHz) de PPy-ZnO@TA6V traité dans une solution de PBS (0,1M ; pH= 7) à différentes concentrations de H_2O_2 ; (b) tracé de $\frac{0,025}{R_{tc}}$ en fonction de la concentration de H_2O_2 .

Tableau III-4 : Paramètres d'impédance de l'électrode PPy-ZnO@ TA6V_{traité} à différentes concentrations en H₂O₂.

$C_{H_2O_2}$ (mM)	R_e ($\Omega \cdot cm^2$)	Q_1 ($s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)	n_1	R_f ($\Omega \cdot cm^2$)	Q_2 ($s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)	n_2	R_{tc} ($\Omega \cdot cm^2$)	W ($s^{0,5} \Omega^{-1} cm^{-2}$)
0	34,58	4,239E-5	0,7435	35,43	38,81E-5	0,7823	862,1	0,001549
0,1	38,37	3,405E-5	0,7478	43,13	35,26E-5	0,8221	797,1	0,001772
0,5	37,33	2,187E-5	0,7864	50,13	36,68E-5	0,8074	688	0,002516
1	37,76	3,095E-5	0,7443	41,81	34,39E-5	0,8298	582,2	0,003051
2	37,74	3,286E-5	0,7389	42,16	32,15E-5	0,8415	528	0,002862
4	37,91	3,957E-5	0,7209	38,13	28,95E-5	0,8632	369,1	0,005355
6	38,29	4,325E-5	0,726	32,68	27,16E-5	0,8584	260,5	0,009093

Références bibliographiques

- [1] **S. T. Earley, D. P. Dowling, J. P. Lowry, C. B. Breslin**, « Formation of adherent polypyrrole coatings on Ti and Ti–6Al–4V alloy ». *Synthetic Metals* (2005).
- [2] **X. C. Fu, J. Wu, J. Li, C. G. Xie, Liu YS, Y. Zhong, J. H. Liu**, « Electrochemical determination of trace copper(II) with enhanced sensitivity and selectivity by gold nanoparticle/single-wall carbon nanotube hybrids containing three-dimensional l-cysteine molecular adapters ». *Sensors Actuators B Chemical* (2013).
- [3] **W. Zhang, S. Fan, X. Li, S. Liu, D. Duan, L. Leng, C. Cui, Y. Zhang, L. Qu**, « Electrochemical determination of lead(II) and copper(II) by using phytic acid and polypyrrole functionalized metal-organic frameworks ». *Microchimical Acta* (2020).
- [4] **Liu, Wei**, « Preparation of a Zinc Oxide-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for the Determination of Cadmium(II), Lead(II), Copper(II), and Mercury(II) in Water » *Journal of Electrochemical Science* (2017).
- [5] **R. Arefinia, A. Shojaei, H. Shariatpanahi, J. Neshati**, « Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system ». *Progress in Organic Coatings* (2012).
- [6] **A. Kherfi, A. Madani, D. Chalal, S. Benidir**, « Improvement of the protective properties of the nanocomposite polypyrrole-Zinc oxide coating on mild steel by adding the dispersant sodium hexametaphosphate ». *Synthetic Metals* (2021).
- [7] **K. Raja, P. S. Ramesh, D. Geetha, T. Kokila, R. Sathiyapriya**, « Synthesis of structural and optical characterization of surfactant capped ZnO nanocrystalline ». *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2015).
- [8] **J. W. Kim, F. Liu, H. J. Choi, S. H. Hong, J. Joo**, « Intercalated polypyrrole/Na⁺-montmorillonite nanocomposite via an inverted emulsion pathway method ». *Polymer* (2003).
- [9] **M. G. Hosseini, R. Bagheri, R. Najjar**, « Electropolymerization of Polypyrrole and Polypyrrole-ZnO Nanocomposites on Mild Steel and its Corrosion Protection Performance ». *Journal of Applied Polymer Science* (2011).

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était d'élaborer et de caractériser un matériau composite à base de PPy et de nanoparticule d'oxyde du zinc déposé sur le TA6V. L'électrode PPy-ZnO@TA6V est dédiée à l'électroanalyse, en particulier, à la détection de peroxyde d'hydrogène.

Lors de cette étude, nous avons étudié le comportement électrochimique du support TA6V dans différentes solutions puis on a optimisé les paramètres de synthèse électrochimique de PPy sur TA6V par mode voltamétrie cyclique afin d'obtenir un film adhérent et homogène, tels que le milieu de synthèse, la vitesse de balayage et nombre de cycles.

Les résultats obtenus montrent que les paramètres de synthèse de PPy n'ont aucune influence sur la qualité et l'adhérence des films PPy. Donc on a opté à un traitement thermique de la surface de l'électrode afin d'obtenir de meilleurs revêtements avec d'excellentes propriétés d'adhérence (formation d'une phase d'oxyde semi-conducteur TiO_2 sur la surface d'électrode).

La mesure de l'angle de contact de l'électrode nu et traité montre que le TA6V nu est partiellement hydrophobe comparativement au support traité thermiquement, où les gouttes s'aplatissent lentement en raison de la mouillabilité du substrat ce qui confirme l'amélioration de la propriété d'adhérence du film. Les résultats de l'électrodéposition de PPy sur TA6V_{traité} ont montré que le film de PPy obtenu est très adhérent.

L'électrode obtenue a répondu vis-à-vis de la réaction de réduction de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans le tampon phosphate (pH=7).

Dans le but d'améliorer l'activité électrocatalytique de notre électrode envers la réduction de H_2O_2 , nous avons procédé à la synthèse d'un composite à base de PPy et un catalyseur métallique. L'électrode PPy-ZnO@TA6V_{traité} a enregistré un meilleur courant de pic cathodique par rapport aux autres électrodes.

Les paramètres de synthèse du composite ont été dégagés par rapport à la réponse de l'électrode PPy-ZnO@TA6V_{traité} vis-à-vis de la réduction de H_2O_2 , à savoir le mode galvanostatique avec un courant imposé de $2\text{mA}/\text{cm}^2$, un temps de dépôt de 5 min et une masse de ZnO de 30mg.

La caractérisation électrochimique effectuée par VC et impédances montre que TA6V nu et TA6V_{traité} ont enregistré aucun pic anodique ou cathodique cela est dû à la faible capacité de transfert d'électrons de TA6V. Avec l'électrode PPy-TA6V le courant faradique de la sonde augmente en raison de la conductivité élevée du PPy.

Par contre avec PPy-ZnO@TA6V_{traité} le courant faradique a diminué à cause de la présence du semi-conducteur ZnO. Le résultat obtenu par impédance confirme les résultats de la VC.

Il est constaté aussi que l'incorporation des nanoparticules ZnO augmente la résistance de transfert de charge R_{ct} .

La caractérisation physico-chimique de PPy-TA6V@TA6V traité par IR montre les bandes caractéristiques d'étirement de liaison d'oxyde de zinc.

L'analyse DRX montre que les spectres des films PPy@TA6V traité- et PPy- ZnO@TA6V traité- sont similaires à ceux du support TA6V nu et traité puisque la présence d'une faible teneur en ZnO n'a provoqué aucune diffraction. La taille des particules de ZnO a été estimée à 3,73 nm. L'augmentation de la concentration de H₂O₂ engendre une augmentation du courant cathodique et le courant des pics varie linéairement avec la concentration. Les résultats de la détection de H₂O₂ par impédance ont confirmé les résultats obtenus par VC.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes pour des études ultérieures. Nous proposons dans un premier temps :

- L'utilisation d'autres techniques de caractérisation (XPS, ATG, Raman, AFM, etc...).
- Utilisation d'autres supports métalliques pour le dépôt du composite PPy- ZnO.
- L'élaboration de la poudre ZnO par d'autres méthodes de préparation
- Étude d'autres applications, en particulier dans le domaine de stockage de l'énergie (supercondensateurs), capteurs de gaz, microphotographie, etc

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation d'un matériau composite à base d'un polymère conducteur le polypyrrole contenant des particules métalliques d'oxyde de zinc.

Pour l'élaboration de notre matériau composite, nous avons adopté un procédé chimique et électrochimique en deux étapes : (1) Le traitement thermique de la surface de l'électrode TA6V pour améliorer l'adhérence, (2) l'électrodéposition du composite métallique PPy-ZnO sur TA6V_{traité} en milieu acide oxalique et en présence d'un surfactant SDS. Les dépôts synthétisés sont caractérisés par IR et DRX.

L'activité électrocatalytique de l'électrode élaborée, notée PPy-ZnO@TA6V_{traité}, a été examinée par voltammétrie cyclique et impédances vis-à-vis de la réduction de peroxyde d'hydrogène en milieu tampon phosphaté.

Mots clés : matériau composite, polypyrrole, oxyde de zinc, traitement thermique, TA6V, adhérence, Peroxyde d'hydrogène.

Abstract

The objective of this work is the development and characterization of a composite material based on a conductive polymer polypyrrole containing metallic particles of zinc oxide.

For the elaboration of our composite material, we adopted a chemical and electrochemical process in two steps: (1) Heat treatment of the TA6V electrode surface to improve adhesion, (2) Electroplating of the PPy-ZnO metal composite on TA6V_{treated} in oxalic acid medium and in the presence of a SDS surfactant. The synthesized deposits are characterized by IR and XRD.

The electrocatalytic activity of the developed electrode, denoted PPy-ZnO@TA6V_{treated}, was examined by cyclic voltammetry and impedance against hydrogen peroxide reduction in phosphate buffer medium.

Keywords : composite material, polypyrrole, zinc oxide, heat treatment, TA6V, adhesion, hydrogen peroxide.